

**RENATO MATRONIANI**

**SISTEMAS POLIMÉRICOS FORMADOS  
POR "LCP" E POLIESTIRENO**

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo

São Paulo  
2002

**RENATO MATRONIANI**

**SISTEMAS POLIMÉRICOS FORMADOS  
POR "LCP" E POLIESTIRENO**

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo

Área de Concentração:  
Engenharia de Materiais

Orientadora:  
Professora Doutora  
Wang Shu Hui

São Paulo  
2002

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1 Polimerização de Estireno.....	2
2.1.1 Cinética de polimerização via radicais livres no estado estacionário.....	6
2.1.2 Transferência de cadeia.....	9
2.2 Análise da Massa Molar de Polímeros por Viscosidade Intrínseca.....	11
2.3 Polímeros líquido-cristalinos .....	13
2.4 Misturas poliméricas .....	14
2.4.1 Análises para caracterização da miscibilidade de dois polímeros .....	18
2.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	19
2.4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura.....	19
2.4.1.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.....	20
3. EXPERIMENTAL.....	22
3.1 - Polimerização de Estireno .....	22
3.1.1 Purificação do monômero .....	22
3.1.2 Polimerização.....	23
3.2 - Preparação de poliestireno para análise comparativa de massas molares .....	24
3.2.1 Purificação do monômero .....	24
3.2.2 Purificação do iniciador de cadeia peróxido de benzoíla .....	24
3.2.3 Polimerização.....	24
3.3 Análise de massa molar por viscosidade intrínseca .....	26
3.3.1 Limpeza do viscosímetro .....	26
3.3.2 Preparação das soluções de poliestireno .....	26
3.3.3 Análise em viscosímetro Ubbelohde.....	26
3.3.4 Análise de dados .....	27
3.4 Análise de poliestireno por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	27
3.5 Preparação das blendas LCP/PS.....	28
3.5.1 - Preparação das misturas LCP/PS por co-precipitação .....	28
3.5.2 -Preparação dos filmes dos polímeros e das misturas LCP/PS por vazamento .....	29
3.6 Análise por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).....	30
3.7 Análise em DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) das blendas .....	30
3.8 Análise em DMTA (Análise Térmica Dinâmico-Mecânica) .....	31
3.8.1 Preparação das amostras para DMTA e ensaio no modo de compressão (alternativo).....	31
4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO .....	33
4.1 Polimerização de Estireno.....	33
4.2 Análise de massa molar por viscosidade intrínseca das amostras P1 a P8.....	38
4.3 Análise em DSC das amostras P1, P2, P3, P4 e P7.....	47

4.4 Preparação de amostras de poliestireno em condições para análise comparativa .....	49
4.5 Preparação das blendas LCP/PS.....	52
4.6 Análise MEV das blendas .....	54
4.7 Análise por DSC .....	59
4.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica das Blendas LCP/PS.....	67
4.9 Discussão sobre a miscibilidade das blendas LCP/PS deste trabalho .....	71
5. CONCLUSÕES .....	73
6. BIBLIOGRAFIA .....	74

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Decomposição Térmica do Peróxido de Benzoíla, produzindo duas espécies ativas.....	4
<b>Figura 2</b> - Eventual reação do radical formado pela decomposição do peróxido de benzoíla .....	4
<b>Figura 3</b> - Estrutura dos polímeros líquido-cristalinos <sup>[3]</sup> .....	13
<b>Figura 4</b> - Viscosímetro Ubbelohde <sup>[5]</sup> .....	26
<b>Figura 5</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P1 .....	39
<b>Figura 6</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P2 .....	40
<b>Figura 7</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P3 .....	41
<b>Figura 8</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P4 .....	42
<b>Figura 9</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P5 .....	43
<b>Figura 10</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P6 .....	44
<b>Figura 11</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P7 .....	44
<b>Figura 12</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P8 .....	45
<b>Figura 13</b> - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra de poliestireno comercial.....	46
<b>Figura 14</b> - Análise DSC amostras P1, P2, P3, P4 e P7.....	48
<b>Figura 15</b> – Gráfico obtido da aplicação da equação de Mayo .....	52
<b>Figura 16</b> - Micrografia da blenda B1 LCP/PS 70/30 (35000 X) .....	54
<b>Figura 17</b> - Micrografia da blenda B1 LCP/PS 50/50 (25000 X) .....	55
<b>Figura 18</b> - Micrografia da blenda B1 LCP/PS 30/70 (25000 X) .....	55
<b>Figura 19</b> - Micrografia da blenda B2 LCP/PS 70/30 (25000 X) .....	56
<b>Figura 20</b> - Micrografia da blenda B2 LCP/PS 50/50 (15000 X) .....	56
<b>Figura 21</b> - Micrografia da blenda B2 LCP/PS 30/70 (25000 X) .....	57
<b>Figura 22</b> - Micrografia da blenda B3 LCP/PS 70/30 (10000 X) .....	58
<b>Figura 23</b> - Micrografia da blenda B3 LCP/PS 50/50 (5000 X) .....	58
<b>Figura 24</b> - Micrografia da blenda B3 LCP/PS 30/70 (10000 X) .....	58
<b>Figura 25</b> - Análise DSC da amostra do PS comercial, ensaio 2. ....	60
<b>Figura 26</b> - Análise DSC da amostra de LCP, ensaio 2. ....	61

<b>Figura 27</b> - Análise DSC da blenda B1 LCP/PS 70/30, ensaio 2.....	61
<b>Figura 28</b> - Análise DSC da blenda B1 LCP/PS 50/50, ensaio 2.....	62
<b>Figura 29</b> - Análise DSC da blenda B1 LCP/PS 30/70, ensaio 2.....	62
<b>Figura 30</b> - Análise DSC da blenda B2 LCP/PS 70/30, ensaio 2.....	63
<b>Figura 31</b> - Análise DSC da blenda B2 LCP/PS 50/50, ensaio 2.....	64
<b>Figura 32</b> - Análise DSC da blenda B2 LCP/PS 30/70, ensaio 2.....	64
<b>Figura 33</b> - Análise DSC da blenda B3 LCP/PS 70/30, ensaio 2.....	65
<b>Figura 34</b> - Análise DSC da blenda B3 LCP/PS 50/50, ensaio 2.....	65
<b>Figura 35</b> - Análise DSC da blenda B3 LCP/PS 30/70, ensaio 2.....	66
<b>Figura 36</b> - DMTA para blenda B2 50/50.....	68
<b>Figura 37</b> - DMTA para blenda B2 30/70.....	68
<b>Figura 38</b> - DMTA para blenda B3 70/30.....	69
<b>Figura 39</b> - DMTA para blenda B3 50/50.....	69
<b>Figura 40</b> - DMTA para blenda B3 30/70.....	70

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Quantidades dos componentes para preparação das amostras de poliestireno.....	23
Tabela 2 - Quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino (co-precipitação). ....	28
Tabela 3 - Quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino (vazamento).....	29
Tabela 4 - composição teórica e utilizada para produzir amostra P1 .....	33
Tabela 5 - composição teórica e utilizada para produzir amostra P2 .....	34
Tabela 6 - composição teórica e utilizada para produzir amostra P3 .....	34
Tabela 7 - composição teórica e utilizada para produzir amostra P4 .....	35
Tabela 8 - composição teórica e utilizada para produzir amostra P5 .....	35
Tabela 9 - composição teórica e utilizada para produzir amostra P6 .....	36
Tabela 10 - composição teórica e utilizada para produzir amostra P7.....	37
Tabela 11 - composição teórica e utilizada para produzir amostra P8.....	38
Tabela 12 - Resultados finais das análises de massas molares - amostras P1 a P8. ....	47
Tabela 13 - Massas de poliestireno utilizadas nas análises em DSC. ....	48
Tabela 14 - Resultados das análises em DSC .....	48
Tabela 15 - Quantidades de componentes para polimerização. ....	49
Tabela 16 - Concentrações dos componentes de polimerização (em mol/l) .....	50
Tabela 17 - Massas e rendimentos obtidos das amostras T1 a T5.....	50
Tabela 18 - Amostras preparadas e nomenclatura.....	52
Tabela 19 - Quantidades utilizadas para preparação das amostras por coprecipitação. ....	53
Tabela 20 - Massa e rendimentos obtidos para as amostras por co-precipitação.....	53
Tabela 21 - Quantidades de material utilizadas nas preparações dos filmes.....	53
Tabela 22 - Quantidade de material utilizado nas panelinhas para DSC.....	60

## 1. INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste trabalho é estudar a influência da massa molecular do poliestireno na miscibilidade de blendas formadas por poliestireno e polímero líquido-cristalino poli(metil - 1,4-dioxifenileno - 4,4'-dicarbonil - 1,10-dibenzoil - oxi-decano).

O trabalho consistiu da síntese de poliestireno com diferentes massas molares através do controle do sistema reativo, seguido da caracterização da massa molar e calorimétrica dos polímeros obtidos. Alguns desses polímeros preparados e um poliestireno comercial foram utilizados para a preparação de blendas com o LCP acima citado. Essas blendas foram caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica, calorimetria diferencial de varredura e análise térmica dinâmico-mecânica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polimerização de Estireno

É conhecido que o estireno é um dos mais antigos e estudados monômeros. Ele gera radicais livres espontaneamente a temperaturas superiores a 100 °C, e polimeriza, produzindo o polímero termoplástico amorfo poliestireno. Pode-se polimerizar estireno, via radicais livres, via iônica (catiônica ou aniônica) e por Ziegler-Natta com a utilização de iniciadores específicos.

Polimerizações podem ser conduzidas por diversos processos: em massa, em solução, em suspensão e em emulsão. A polimerização em solução apresenta vantagens como melhor transferência de calor e baixa viscosidade. A polimerização em massa já apresenta estes problemas, pois a reação é muito exotérmica. Porém, na polimerização em solução, pode ocorrer transferência de cadeia para o solvente e deve-se remover o solvente do polímero formado. Por isso, deve-se escolher com cuidado o solvente a ser utilizado.

De acordo com D. P. Priddy<sup>[1]</sup>, anualmente são produzidas mais de 9 milhões de toneladas de poliestireno no mundo. Todo este poliestireno é produzido via radicais livres, e na maioria das vezes, por processo contínuo de polimerização em solução. Pode-se dizer que a produção contínua em solução é mais viável economicamente, pois os outros processos possíveis - suspensão e emulsão - produzem com rendimentos mais baixos.

Daniel Colombani<sup>[2]</sup> fala em seu artigo que a polimerização via radicais livres é muito importante para a indústria de síntese de polímeros, principalmente para os polímeros comerciais, como o poliestireno, polipropileno e polietileno. Além disso, a polimerização via radicais livres é uma forma de produção de polímeros fácil e adaptável a muitos tipos de monômero. Muitas vezes não é necessária a purificação do monômero e os resíduos do iniciador não são removidos, pois praticamente não afetam as propriedades finais do polímero.

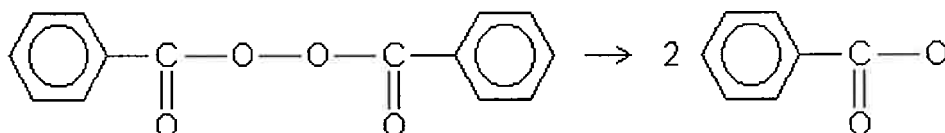
Segundo D. P. Priddy<sup>[1]</sup>, em 1938, a The Dow Chemical Company foi a pioneira na produção de poliestireno. Porém, nesta época, o processo de polimerização não era contínuo e a utilização de iniciadores não era feita de forma controlada. A polimerização ocorria em vasilhames de metal, que depois eram abertos, de onde se retirava o poliestireno em pequenos pedaços. Passado mais de três décadas, observou-se um grande desenvolvimento na polimerização de estireno devido às pesquisas realizadas sobre o mecanismo de autopolimerização e polimerização por processos contínuos. Nos últimos anos, a pesquisa tem se focado no entendimento dos iniciadores de reação. Atualmente, grande parte de poliestireno é produzido com peróxidos como iniciadores.

A polimerização de estireno, como dito, é produzida na maioria das vezes via radicais livres. A polimerização via radicais livres é uma reação por adição, que pode ser definida de modo simplificado como sendo uma reação onde as unidades (os meros) são adicionadas continuamente, e formarão a molécula de polímero. Para que isto ocorra, a ligação  $\pi$  das ligações carbono - carbono do monômero são quebradas. Essa quebra de ligação gera um centro ativo. A propagação deste centro ativo leva à formação da macromolécula até que ocorra a reação de terminação, onde o centro ativo é extinto. Pode ser definida, então, uma seqüência de reações que levam à formação da molécula de polímero: *iniciação*, onde é criado o centro ativo; *propagação*, que é o crescimento da cadeia, onde os monômeros são adicionados à cadeia e *terminação*, onde ocorre o fim do crescimento da cadeia.

A polimerização via radicais livres ocorre quando o radical livre reage com a molécula de monômero gerando uma cadeia que se propagará dando origem à molécula de polímero.

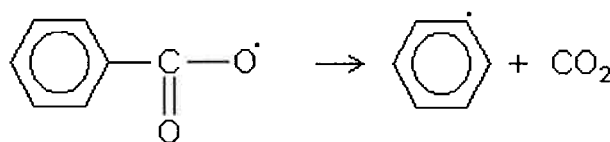
*Iniciação da cadeia:* O iniciador de cadeia é uma molécula que se decompõe quando submetido ao calor ou radiação eletromagnética. Com essa decomposição, geram-se radicais que irão reagir com as moléculas de monômero, criando um centro ativo.

Segundo L. H. García-Rubio<sup>[3]</sup>, o iniciador peróxido de benzoíla - um peróxido orgânico - é largamente usado em pesquisas em laboratório e comercialmente. Ele se decompõe termicamente gerando duas espécies ativas:



**Figura 1** - Decomposição Térmica do Peróxido de Benzoíla, produzindo duas espécies ativas.

Eventualmente, pode ocorrer uma segunda reação:



**Figura 2** - Eventual reação do radical formado pela decomposição do peróxido de benzoíla

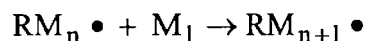
Pode-se fazer uma comparação entre as meias-vidas dos iniciadores<sup>[4]</sup>. Verifica-se que o peróxido de benzoíla é um dos iniciadores com maiores tempos de meia-vida. Por exemplo, a 70 °C, o seu tempo de meia vida é de 7,3 horas, enquanto que, na mesma temperatura, o tempo de meia-vida do azobisisobutironitrila é de 4,8 horas e do peróxido de laurila é de 3,5 horas.

Pode-se falar também da eficiência de iniciadores. Quando se faz uma análise cinética, define-se  $f$  como o fator de eficiência, que representa a eficiência do iniciador em criar cadeias poliméricas. Quando se tem 100% de eficiência, o valor de  $f$  é 1. Muitos iniciadores possuem eficiência variando de 0,3 a 0,8<sup>[5]</sup>. Kee Jeong Kim e Kyu Yong Choi usaram em sua análise cinética o valor de 0,6 para o peróxido de benzoíla. Segundo Paul J. Flory<sup>[6]</sup>, o fator de eficiência do peróxido de benzoíla em reações com estireno e metacrilato de metila varia entre 0,6 e 1,0. A eficiência do

iniciador é muitas vezes estimada por modelos empíricos. Estes modelos relacionam variáveis experimentais e temperatura<sup>[3]</sup>.

*Crescimento da cadeia:* O crescimento da cadeia é um processo rápido. Segundo dados de J. M. Cowie<sup>[5]</sup>, uma polimerização térmica de estireno, conduzida a 100 °C, forma cadeias com 1650 unidades repetitivas em 1,24 s.

Podemos esquematizar o crescimento de uma cadeia polimérica pela reação:



onde  $M_n$  é a n-ésima unidade repetitiva  $M_1$  adicionada à cadeia e R é o restante da cadeia polimérica.

*Terminação:* Teoricamente, a cadeia polimérica poderia continuar crescendo enquanto houvesse monômero para ser consumido. Mas os radicais livres são muito reativos, podendo finalizar uma cadeia pelos seguintes modos: reação entre dois centros ativos terminais; reação entre um radical vindo do iniciador e um centro ativo terminal; reação por transferência de um centro ativo da molécula em crescimento para uma outra molécula do sistema (solvente, iniciador ou monômero) e reação com impurezas do sistema<sup>[5]</sup>.

O primeiro tipo de interação, bimolecular, entre dois centros ativos, é o mais importante. Os radicais poliméricos se aniquilam por recombinação ou desproporcionamento. A recombinação pode ser descrita como sendo o emparelhamento dos elétrons dos radicais livres de duas cadeias. Já o desproporcionamento ocorre quando um átomo de hidrogênio é transferido de uma cadeia para outra formando duas moléculas poliméricas. A razão entre recombinação e desproporcionamento aumenta com a temperatura. Nos dois casos, os radicais são destruídos mutuamente e cineticamente estes dois processos não podem ser distinguidos<sup>[2]</sup>.

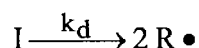
Segundo L. H. García-Rubio<sup>[3]</sup>, no caso do estireno, resultados sugerem que o principal mecanismo de terminação é por recombinação. Chegou-se a essa

conclusão, com o auxílio de medidas de cromatografia de exclusão, pelo número de grupos terminais de iniciador por molécula de polímero no início e no fim da reação. No início, o número é menor que 2, e no fim da reação, maior que 2. J. M. Cowie<sup>[5]</sup> também diz que o principal mecanismo de terminação no caso do estireno é por recombinação, para temperaturas de reação entre 57 e 97 °C. Ainda, segundo J. C. Bevington e colaboradores, 70% das terminações ocorrem por recombinação e 30% por desproporcionamento, a 60 °C.

### 2.1.1 Cinética de polimerização via radicais livres no estado estacionário

#### 1) Decomposição do iniciador e iniciação

Pode-se esquematizar a decomposição do iniciador, lembrando-se da **Figura 1**, por:

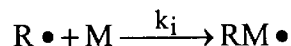


onde I é o iniciador, R• é o radical formado na decomposição do iniciador e  $k_d$  é a constante de decomposição do iniciador. A velocidade desta reação é dada por:

$$v_i = 2 k_d f [I] \quad (1)$$

onde  $f$  é o fator de eficiência do iniciador, [I] é a concentração de iniciador e 2 é devido aos dois radicais produzidos na decomposição. Essa expressão é válida para terminação.

O iniciador tendo-se decomposto, podemos representar o início da reação por:



onde M é o monômero e  $k_i$  é a constante de iniciação da reação. A velocidade desta reação pode ser escrita como:

$$v_i = k_i [R \bullet][M] \quad (2)$$

Relacionando-se as equações (1) e (2), e sabendo que  $[I] = 2 [R \bullet]$ , chega-se a expressão:

$$k_i = \frac{4 k_d f}{[M]}$$

Como no estado estacionário  $k_i = k_t$ , tem-se que:

$$k_t = \frac{4 k_d f}{[M]}$$

## 2) Propagação

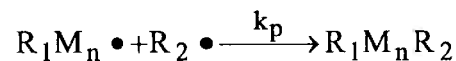
Corresponde a conversão do monômero em polímero, ou seja, é o crescimento da cadeia. Anteriormente a reação já foi esquematizada. A velocidade desta reação é dada por:

$$v_p = k_p [M][M\bullet]$$

onde  $k_p$  é a constante de propagação da reação e  $[M\bullet]$  é a concentração dos grupos reativos em crescimento.

## 3) Terminação

No caso da polimerização do estireno, como já mencionado, o principal mecanismo de terminação é por recombinação, ou seja, é gerada uma cadeia com o dobro da massa molar. A reação de terminação pode ser esquematizada por:



No estado estacionário, temos  $v_i = v_t$ , e assim temos:

$$2 k_t [M\bullet]^2 = 2 k_d f [I]$$

$[M\bullet]$  pode ser obtida pela expressão:

$$[M\bullet] = \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_t}} [M]$$

temos assim:

$$v_p = k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_t}}$$

O comprimento cinético da cadeia corresponde a:

$$\bar{v} = \frac{v_p}{v_i}$$

Podemos escrever  $\bar{v}$  da seguinte forma, considerando condições estacionárias<sup>[5]</sup>:

$$\bar{v} = \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t v_p}$$

Como a terminação é por combinação:

$$2\bar{v} = x_n$$

onde  $x_n$  corresponde ao número de unidades repetitivas, temos:

$$x_n = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t v_p}$$

substituindo o valor de  $v_p$ :

$$x_n = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_t}}}$$

temos então que:

$$x_n = \frac{k_p [M]}{(k_t f k_d [I])^{1/2}}$$

$x_n$  é igual a razão entre a massa molar média numérica do polímero ( $M_n$ ) e a massa molar do monômero ( $M_0$ ):

$$x_n = \frac{M_n}{M_0}$$

Pode-se assim, relacionar a massa molar do polímero com as concentrações de monômero e iniciador.

$$M_n = \frac{M_0 k_p [M]}{(k_t f k_d [I])^{1/2}}$$

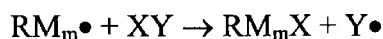
As constantes  $k_p$ ,  $k_t$  e  $k_d$  são encontradas em Handbook.

Pode-se concluir que a massa molar do polímero é inversamente proporcional à raiz quadrada da concentração do iniciador. E assim, com a cinética de polimerização é possível estimar a massa molar de um polímero que desejamos obter. Com uma maior concentração de iniciador, mais cadeias estarão sendo iniciadas e formando polímeros com menores massas molares. De fato, como observado por J. C. Bevington e colaboradores<sup>[7]</sup>, o aumento na concentração do iniciador utilizado (derivado do peróxido de benzofila) diminuiu sensivelmente a massa molar do polímero obtido.

Segundo D. B. Proddy<sup>[1]</sup>, a análise da cinética de polimerização via radicais livres é difícil pois as reações de iniciação, propagação e terminação ocorrem simultaneamente. Além disso, a ausência de valores consistentes de coeficientes de velocidade é um dos maiores problemas para modelamento dos processos de polimerização.

### 2.1.2 Transferência de cadeia

O crescimento da cadeia polimérica pode cessar pela reação entre dois centros ativos, por recombinação ou desproporcionamento. Mas também pode ocorrer que o radical livre seja transferido para uma outra molécula. Com essa transferência, a cadeia de onde veio o radical pára de crescer. Com isso, conclui-se que é possível controlar o tamanho da cadeia polimérica pela adição de certos componentes conhecidos como transferidores de cadeia. A reação de transferência de cadeia pode assim ser esquematizada:



onde  $M_m\bullet$  é o centro ativo, R é o restante da cadeia e XY é o agente transferidor de cadeia. Importante destacar que o novo radical formado poderá iniciar uma nova cadeia polimérica.

Pode ocorrer transferência de cadeia para o monômero, para o iniciador, para o polímero, para o solvente ou para um modificador. Vamos destacar este último tipo:

O modificador é um agente transferidor de cadeia que é adicionado intencionalmente para o controle de massa molar. Compostos orgânicos sulfurados são comumente usados como agentes transferidores de cadeia em polimerização de vinílicos<sup>[8]</sup>. Esse agente pode ser um mercaptano, que possui em sua molécula ligação S-H, que é uma ligação fraca e mais susceptível para transferência de cadeia que a ligação C-H<sup>[5]</sup>.

Como a adição de um transferidor de cadeia diminui a massa molar do polímero formado, não é necessário a adição de uma grande quantidade de iniciador. Porém, como observado por José Luis de La Fuente e Enrique López Madruga<sup>[9]</sup>, condições de polimerização onde se utilizam agentes transferidores de cadeia não são aplicáveis comercialmente, pois baixas concentrações de iniciador requerem longos tempos de polimerização para se obter bons rendimentos.

Como consequência da transferência de cadeia, já mencionado, temos uma diminuição no tamanho da cadeia. A equação de Mayo mostra isso mais claramente<sup>[5]</sup>:

$$\frac{1}{x_n} = \left( \frac{1}{x_n} \right)_0 + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

onde  $\frac{1}{x_n}$  é o inverso do número de unidades repetitivas do polímero formado com a

adição de transferidor de cadeia,  $\left( \frac{1}{x_n} \right)_0$  é o inverso do número de unidades

repetitivas do polímero se não houvesse sido adicionado o transferidor de cadeia,  $C_s$  é a constante de transferência de cadeia, valor este encontrado em Handbook,  $[S]$  é a concentração do transferidor de cadeia e  $[M]$  é a concentração de monômero. Através da equação de Mayo, José Luis de La Fuente e Enrique López Madruga<sup>[9]</sup> obtiveram os valores para  $C_s$ . A base do método de Mayo é que a reação de transferência de cadeia é uma reação que afeta o grau de polimerização

## 2.2 Análise da Massa Molar de Polímeros por Viscosidade Intrínseca

Ao se preparar uma solução com polímero, a interação deste com o solvente causa um aumento de suas dimensões. Assim, temos que as propriedades friccionais do solvente na mistura são alteradas, resultando em um aumento na viscosidade da solução. Esse aumento na viscosidade é dependente da forma e do tamanho do soluto dissolvido, no caso o polímero. Dentro de uma série de polímeros homólogos, a viscosidade intrínseca, que será definida adiante, aumenta com o aumento da massa molar do polímero. Staudinger, em 1930 encontrou uma relação empírica entre a magnitude do aumento na viscosidade e a massa molar do polímero<sup>[5]</sup>. De fato, pode-se relacionar a viscosidade do solvente puro e a viscosidade do solvente em uma certa concentração de polímero dissolvido, com a massa molar do polímero, como será visto a seguir.

Podemos analisar a relação entre a massa molar de um polímero e a viscosidade de uma solução deste polímero pela análise de viscosimetria capilar. Existe, para soluções diluídas, uma aproximação razoável entre a razão do tempo de escoamento  $t$  de uma solução com o polímero e o tempo de escoamento do solvente puro  $t_0$  e a razão de suas viscosidades ( $\eta/\eta_0$ ). Essa razões são iguais à viscosidade relativa ( $\eta_r$ ):

$$\eta_r = \left( \frac{t}{t_0} \right) = \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right)$$

Da viscosidade relativa chega-se à viscosidade específica, pela relação

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0}$$

Se o valor da viscosidade específica for expresso como uma quantidade reduzida, dividindo-se  $\eta_{sp}$  pelo valor da concentração  $c$ , e extrapolando para  $c = 0$ , de acordo com a relação:

$$\left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] + k' [\eta]^2 c,$$

o intercepto é a viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , a qual é um parâmetro característico do polímero em um determinado solvente. Mais precisamente, o valor de  $[\eta]$  de uma solução de polímero é a capacidade de uma molécula deste aumentar a viscosidade.  $k'$  é uma constante de valor entre 0,3 e 0,9, para polímeros vinílicos de cadeia randômica<sup>[5]</sup>.

Um outro método de extrapolação é feito utilizando-se o valor da viscosidade relativa, através da relação:

$$\frac{(\log \eta_r)}{c} = [\eta] + k'' [\eta]^2 c,$$

onde  $k''$  é uma outra constante. Novamente, se extrapolarmos para  $c = 0$ , obtemos o valor de  $[\eta]$ .

Para uma adequada medição de  $[\eta]$ , é necessária que sejam removidas partículas indesejáveis da solução. A utilização de filtros de membrana é muito útil neste caso.

As medidas de tempo de escoamento para o solvente e as soluções podem ser realizadas em viscosímetros em U, como os modelos "Cannon-Frenske" ou o viscosímetro de diluição Ubbelohde. Viscosímetros de diluição são práticos pois a concentração pode ser alterada *in situ*<sup>[5]</sup>. Isso é muito útil quando é desejável ou necessário medir uma série de concentrações.

Com o valor de  $[\eta]$ , num dado sistema polímero + solvente, é possível obter o valor de  $M_v$  (massa molar média viscosimétrica), através da equação de Mark-Houwink:

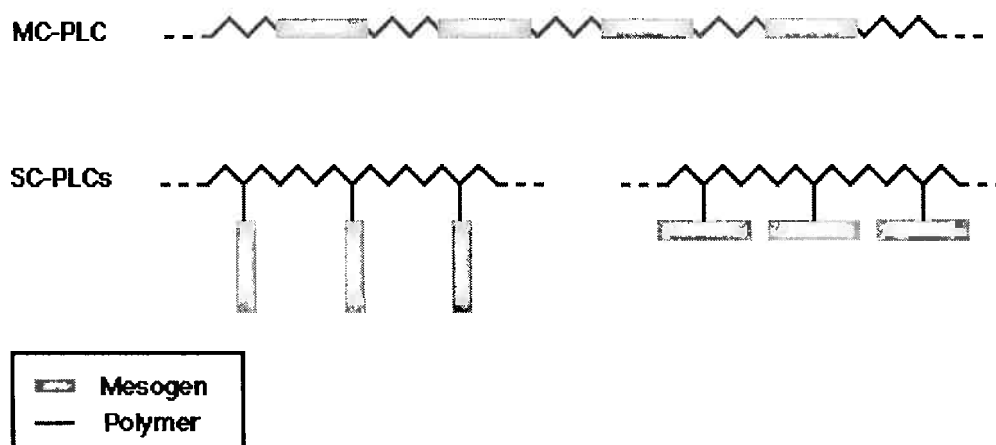
$$[\eta] = K \times M_v^a$$

As constantes  $K$  e  $a$  podem ser determinadas por calibração com um polímero de massa molecular conhecida. Essas constantes também são encontradas em Handbook. Nestes, os valores destas constantes valem para uma certa faixa de massa molar.

### 2.3 Polímeros líquido-cristalinos

Pode-se definir o estado líquido-cristalino como a fase entre o estado sólido e o líquido chamada de mesofase, que apresenta características associadas aos líquidos e aos cristais. Os cristais líquidos podem ser divididos em duas classes: *termotrópicos*, onde a fase líquido-cristalina é formada quando a substância é fundida; e *liotrópicos*, onde a fase líquido-cristalina é formada quando o composto é dissolvido num determinado solvente. As pesquisas com cristais líquidos levaram a identificação de três tipos de mesofase: esmétrico, nemático e colestérico [5].

Cristais líquidos podem apresentar-se tanto como pequenas moléculas como em polímeros. Os polímeros líquido-cristalinos são materiais que combinam as propriedades dos polímeros e dos cristais líquidos. Os polímeros líquido-cristalinos possuem a seguinte configuração, onde mesógenos são incorporados à cadeia de duas formas: fazendo parte da cadeia principal (*main chain*) e como cadeias laterais (*side chain*)<sup>[10]</sup>:



**Figura 3** - Estrutura dos polímeros líquido-cristalinos<sup>[10]</sup>.

Os polímeros líquido cristalinos são materiais muito interessantes em certas aplicações tecnológicas devido as suas particulares características mecânicas e reológicas<sup>[11]</sup>. Polímeros líquido-cristalinos termotrópicos obtidos por injeção ou extrusão apresentam propriedades mecânicas comparáveis a metais ou polímeros

reforçados com fibras, levando-os a possuir a denominação de "auto-reforçados". Uma das mais conhecidas aplicações dos polímeros líquido-cristalinos é como materiais de segurança, como coletes a prova de bala e capacetes, onde fibras de alta resistência como o Kevlar são utilizadas. Há também muitas pesquisas para aplicações ópticas desses materiais<sup>[10]</sup>.

## 2.4 Misturas poliméricas

Misturar polímeros é uma forma versátil para a obtenção de propriedades desejáveis. Através desta técnica visa-se obter materiais com alta performance (resistência ao impacto, tenacidade, estabilidade térmica, módulo de resistência alto, estabilidade dimensional, entre outras). Além disso, é possível a redução do custo final do material por conta de uma mistura de materiais de elevado custo com outros de baixo custo, como polímeros de engenharia e polímeros comerciais, respectivamente.

Há uma vasta literatura sobre o assunto. Porém, sistemas formados por polímeros termoplásticos comerciais e polímeros líquido-cristalinos apresentam-se, em sua maior parte, imiscíveis<sup>[11-18]</sup>, devido à baixa adesão interfacial entre o LCP e o termoplástico<sup>[15]</sup>. Existe na literatura estudos sobre misturas de LCP com poliestireno<sup>[11-13,15,19]</sup>, polietileno<sup>[16,18]</sup>, polipropileno<sup>[20-22]</sup>, elastômero termoplástico poli(éter-éster)<sup>[23]</sup>, nylons<sup>[24-27]</sup>, policarbonatos<sup>[28-32]</sup>, polieterimida<sup>[27,33]</sup>, polissulfona<sup>[34-36]</sup>, poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de butileno)<sup>[37-40]</sup>, polímero fluorado<sup>[41]</sup>, poli(éter-éter-cetona)<sup>[27,42-43]</sup> e poliimida<sup>[44]</sup>, e muitas pesquisas sobre materiais poliméricos estão focadas nesse assunto.

As misturas contendo LCPs são interessantes em engenharia, onde se busca propriedades de alta resistência térmica, alta resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito e altas propriedades mecânicas, além da estabilidade dimensional, características essas necessárias em engrenagens<sup>[24,29,45]</sup>, filamentos, fibras, filmes e peças moldadas<sup>[46-48]</sup>.

Os LCPs são conhecidos por formar fibras de reforço quando misturados com polímeros líquido-cristalinos<sup>[13]</sup>. No entanto, quando há imiscibilidade entre esses materiais as propriedades mecânicas desejadas não são alcançadas, de acordo com a lei das misturas<sup>[11]</sup>, pois no caso de blendas poliméricas, as propriedades mecânicas estão fortemente relacionadas com a compatibilidade de seus componentes.

De acordo com Sperling<sup>[49]</sup>, o termo compatível é utilizado quando na combinação de dois ou mais polímeros, as propriedades desejadas são alcançadas e o termo miscível traz o conceito de completa solubilidade entre os componentes, como define a termodinâmica e os diagramas de fase. Deste modo, o termo imiscível refere-se à combinação sem mistura a nível molecular de dois ou mais polímeros.

Quando se mistura polímero líquido-cristalino com outros polímeros, este tende a se separar, formando fases constituídas propriamente por LCP, levando às fracas propriedades mecânicas, pois a força de atração entre as fases é baixa, apesar da melhora na resistência mecânica no sentido da deformação.

De acordo com a Termodinâmica Clássica, pode-se escrever a equação de mistura como:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M,$$

onde  $\Delta G_M$  é a variação da energia livre de mistura,  $\Delta H_M$  é a entalpia de mistura e  $T\Delta S_M$  é o produto entre a temperatura (em Kelvin) e a entropia de mistura.

O modelo de Flory-Huggins é uma teoria muito utilizada para prever a separação de fases em misturas binárias de polímeros, onde a energia livre de mistura é uma condição necessária, mas não suficiente para estabilidade de fases. Nesta teoria estão envolvidos termos como temperatura, número de segmentos de cadeia e parâmetro de interação (termo  $\chi$ ). Relacionando-o com o calor de mistura:

$$\chi_1 = \frac{\Delta H_M}{kTN_1\nu_2},$$

onde os subscritos 1 e 2 correspondem aos polímeros 1 e 2,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $N_1$  é o número de moléculas do polímero 1 e  $v_2$  é a fração em volume do polímero 2.

Temos que a energia livre de mistura é:

$$\Delta G_M = kT(N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2 + \chi_1 N_1 v_2).$$

Quando  $\Delta G_M > 0$ , a separação de fase ocorre espontaneamente. O valor de  $\chi_1$  varia de -1 a +2. Desta forma, para valores negativos de  $\chi_1$ , os valores de  $\Delta G_M$  serão negativos e teremos uma blenda miscível, geralmente. Uma segunda condição para que se tenha uma blenda miscível é:  $(\partial^2 \Delta G / \partial v_2^2) < 0$ . Para valores positivos de  $\chi_1$ , o sistema irá se separar<sup>[49]</sup>.

Há também pesquisas generalizando a teoria de Flory-Huggins, com a inclusão de um termo empírico dependente da temperatura e composição da mistura<sup>[50]</sup>, cujas influências não foram consideradas originalmente.

Tem-se grande interesse no estudo da interface entre os componentes. Para melhorar a adesão entre interfaces, costuma-se adicionar compatibilizantes, que podem ser copolímeros em bloco ou grafitizado e há estudos sobre a modificação de um dos polímeros da mistura, de modo a obter-se interações específicas. Também é conhecido o fato de que misturas de polímeros isotrópicos amorfos têm a sua miscibilidade aumentada com a redução das suas massas molares. Cadeias mais curtas são mais miscíveis em outras fases porque o ganho de entropia é maior que a perda de entalpia<sup>[49]</sup>.

A adição de um componente (compatibilizante) à mistura é um método muito utilizado para melhorar a adesão interfacial. Hlavatá e colaboradores<sup>[51]</sup> utilizaram copolímeros em bloco estireno-butadieno (com diferentes tamanhos de blocos de poliestireno) para compatibilizar blendas de poliestireno e polipropileno e

observaram que quando se utilizou copolímeros com blocos menores de poliestireno, este estava localizado na interface, e não precipitado.

Resultados semelhantes foram obtidos por Hong e Jo<sup>[52]</sup>, quando utilizaram o copolímero tribloco SEBS para compatibilizar misturas de poliestireno com borracha de etileno-propileno. As propriedades mecânicas eram melhores em blendas que foram compatibilizadas com copolímeros de menor massa molar.

A compatibilização de sistemas formados por LCP e polietileno por adição de um copolímero PE-g-LCP foi estudado por La Mantia e colaboradores<sup>[16]</sup>. O copolímero realmente compatibiliza a mistura, mas o efeito é mais pronunciado quando a matriz é de polietileno de baixo peso molecular, pois a matriz de polietileno de alto peso molecular apresenta baixa penetração de segmentos de polietileno. As análises em microscopia eletrônica de varredura mostraram fases mais dispersas para misturas compatibilizadas.

Zhao et al.<sup>[12]</sup> caracterizaram e utilizaram LCP/PS com redes interpenetrantes (IPNs) com eficácia na compatibilização de misturas de PPO com polímero líquido-cristalino. De forma geral, as blendas LCP/PS que formavam IPNs mostraram-se mais miscíveis que as que não formavam IPNs. Com as análises por infravermelho, observou-se diferenças no número de onda entre os espectros das blendas LCP/PS que formavam IPNs em relação aos componentes separados, devido às interações que ocorrem entre as cadeias. As análises por calorimetria diferencial de varredura mostraram aproximação de temperaturas de transição vítrea para blendas que formavam IPNs, e não apresentavam mudanças para blendas que não formavam IPNs. E também, como esperado, as blendas LCP/PS com IPNs apresentaram a morfologia com partículas bem mais dispersas que as blendas que não formavam IPNs, quando analisadas em microscopia eletrônica de varredura.

Chiou e colaboradores<sup>[13]</sup> estudaram misturas de poliestireno e poliéster líquido cristalino. Essa mistura foi compatibilizada pela adição do copolímero estireno-glicidil metacrilato, pois os grupos funcionais epoxi presentes no copolímero

reagiram com os grupos funcionais do LCP durante a fusão, reduzindo a tensão interfacial. Análises por microscopia eletrônica de varredura mostraram domínio de lamelas na fase LCP antes da compatibilização e uma redução no tamanho desses domínios após compatibilização. Além disso, as propriedades mecânicas melhoraram significativamente.

A modificação de um dos polímeros da mistura também pode gerar uma blenda miscível, assim como foi observado por He e Liu<sup>[11,14]</sup> e também por Weiss e colaboradores<sup>[8]</sup>.

He e Liu observaram que o poliestireno sulfonado apresentava-se miscível em LCP, ao contrário do poliestireno não modificado. Eles chegaram a essa conclusão com a observação das Tgs correspondentes aos componentes puros e uma única Tg para a blenda, o que não ocorria quando se utilizava poliestireno não modificado. Além disso, a morfologia observada era homogênea para blendas com poliestireno sulfonado, e formada por grandes glóbulos do componente em menor quantidade para blendas com poliestireno não modificado<sup>[11]</sup>. Em outro trabalho<sup>[14]</sup> os mesmos autores observaram resultados semelhantes, obtidos por DSC, para blendas de poliestireno sulfonado com polisulfona, policarbonato e polieterimida.

Weiss e colaboradores<sup>[15]</sup> obtiveram como resultados através de análises em DMTA de blendas miscíveis de LCP com poliestireno sulfonado, a presença de um único pico de tangente  $\delta$ , indicando que a blenda possui uma única Tg intermediária entre as Tgs dos componentes puros, resultado de acordo com as análises em DSC realizadas.

#### *2.4.1 Análises para caracterização da miscibilidade de dois polímeros*

Muitas são as técnicas utilizadas para caracterizar uma blenda polimérica: FTIR, DSC, DMTA, MEV, Microscopia Óptica, MET, viscosimetria, entre outras. Segue uma breve discussão sobre os métodos utilizados neste trabalho para a análise de miscibilidade.

#### 2.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises por microscopia, sobretudo a eletrônica, são muito úteis e elucidativas. O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons para varrer a superfície de um material. As imagens obtidas possuem profundidade (aparecem em três dimensões), o que é muito útil para a análise de superfícies fraturadas.

Para a obtenção de uma imagem em MEV, o tipo de elétron mais importante é o secundário. Eles são emitidos com maior intensidade pelas regiões com maior densidade eletrônica e podem ser resultantes de picos de relevos irregulares. O contraste observado na imagem vem destas regiões.

Neste tipo de microscópio o feixe varre a superfície da amostra de forma quadrada. Os elétrons emitidos, após atingirem um coletor, resultam numa corrente que é amplificada e utilizada no brilho do tubo de raios catódicos. É necessário que a superfície do material seja condutora, caso contrário, deve-se recobrir a superfície com material condutor, como é o caso de polímeros.

As imagens de misturas de polímeros com fases separadas podem apresentar-se simplesmente como esferas ou cilindros da fase 1 na matriz de 2 ou podem ser mais complexas, como fases bicontínuas ou fases dentro de outra fase, por exemplo. Esse tipo análise é muito útil para verificar a miscibilidade de blendas. Por exemplo, em uma blenda compatibilizada, as fases apresentam-se finamente dispersas, ao contrário de pares imiscíveis, onde temos uma separação bem definida das fases.

#### 2.4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

Na análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC), a amostra é colocada num cadinho (panelinha de alumínio) e é aquecida ou resfriada numa velocidade constante. A temperatura da amostra é comparada à temperatura do material de referência (alumina), que está em outro cadinho, e que não deve sofrer transição térmica nesta faixa de temperatura. Os dois cadinhos são mantidos em temperatura

iguais e por isso, numa transição (temperatura de fusão ou de transição vítrea), é preciso fornecer uma quantidade de calor (energia) diferente para cada cadinho, e essa diferença é medida.

Com os valores das temperaturas de transição vítrea dos componentes e da blenda, é possível analisar a miscibilidade. Se a mistura de dois polímeros é totalmente miscível, ela apresentará apenas uma temperatura de transição vítrea, e pode ser calculada através de equações derivadas da regra das misturas simples, como por exemplo, a equação de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}},$$

onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea da blenda,  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$  são as temperaturas de transição vítrea do polímero 1 e do polímero 2 respectivamente e  $W_1$  e  $W_2$  são suas respectivas frações em massa. Se os polímeros são completamente imiscíveis, as temperaturas de transição vítrea da blenda são iguais aos polímeros separados. Se há alguma miscibilidade, uma aproximação entre as  $T_{gs}$  dos dois polímeros ocorrerá. Este método utiliza os resultados de análises por DSC e também por DMTA para verificar a miscibilidade dos componentes de uma mistura polimérica.

#### 2.4.1.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

Como descrito em [5], em uma análise térmica dinâmico-mecânica uma pequena tensão sinusoidal é aplicada à amostra na forma de torque ou de modo flexão, com uma frequência angular  $\omega$ . Deste modo, são obtidos os valores de propriedades como módulo elástico e de amortecimento, pois o polímero está trabalhando como um oscilador harmônico.

Quando uma tensão sinusoidal é aplicada, a deformação pode ser descrita com notação complexa em termos da frequência angular  $\omega$  e da máxima amplitude  $\varepsilon_0$ :

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_0 \times e^{(i\omega t)},$$

onde  $\omega = 2\pi\nu$  ( $\nu$  é a frequência) e  $i = \sqrt{-1}$ .

A tensão complexa relaciona-se com a deformação complexa pelo módulo dinâmico dependente da frequência:

$$\dot{\sigma} = \dot{E}(\omega) \times \dot{\varepsilon},$$

onde:

$$\dot{E}(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

onde  $E'(\omega)$  é chamado de módulo de perda e  $E''(\omega)$  é o módulo de armazenamento, que representa a energia dissipada pelo material. A energia perdida por ciclo pode ser representada pela  $\text{tg}\delta$ :

$$\text{tg}\delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}$$

O movimento das moléculas reflete no comportamento de  $E'$  e  $E''$ . Além disso, as mudanças na curva de  $\text{tg}\delta$  possuem correlação, por exemplo, com a temperatura de transição vítrea.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 - Polimerização de Estireno

Com as equações abaixo é possível calcular as quantidades dos reagentes utilizados nas polimerizações e assim estimar a massa molar do polímero que se quer obter. Observar que elas possuem caráter orientativo, pois os valores das constantes utilizadas foram obtidas em condições de polimerização que não são necessariamente idênticas às utilizadas nas experiências 1 e 2.

*Equação da Cinética:*

$$M_n = \frac{M_0 k_p [M]}{(k_t f k_d [I])^{1/2}}$$

*Equação de Mayo:*

$$\frac{1}{x_n} = \left( \frac{1}{x_n} \right)_0 + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

Os símbolos estão definidos na introdução teórica.

##### 3.1.1 Purificação do monômero

- Em uma seringa de vidro de 5 ml (sem o puxador), coloca-se um pouco de algodão ao fundo e preenche-se o restante com alumina básica ativada. Esta seringa deve ser fixada em um suporte universal com garras;
- Colocar a quantidade a ser purificada em um béquer. Com uma pipeta Pasteur, gotejar o monômero sobre a alumina da seringa e recolher o líquido passante em um béquer;
- O estireno purificado deve ser armazenado em um balão e sob refrigeração por um período máximo de 15 dias.

### 3.1.2 Polimerização

- Em um balão de reação de 250 ml coloca-se o iniciador de cadeia peróxido de benzoíla, o transferidor de cadeia 1-dodecanotiol, o solvente ciclohexano e o monômero estireno, nas quantidades indicadas na **Tabela 1**:

**Tabela 1** - Quantidades dos componentes para preparação das amostras de poliestireno

<b>amostra</b>	<b>ciclohexano</b>	<b>estireno</b>	<b>1-dodecanotiol</b>	<b>peróxido de benzoíla</b>	<b>massa molar esperada</b>
P1	40 ml	10 g	0,040 g	0,195 g	2000 g/mol
P2	40 ml	10 g	0,020 g	0,195 g	3000 g/mol
P3	40 ml	10 g	0,010 g	0,195 g	4000 g/mol
P4	40 ml	10 g	-	0,195 g	5000 g/mol
P5	40 ml	10 g	0,1875 g	0,195 g	5000 g/mol
P6	40 ml	10 g	0,1875 g	0,195 g	5000 g/mol
P7	120 ml	30 g	0,5625 g	0,585 g	5000 g/mol
P8	120 ml	30 g	-	0,0025 g	50000 g/mol

- Vedar o balão com tampa de borracha e cinta de plástico;
- Colocar o balão, fixado em uma garra, num suporte universal, no banho termostático de etileno glicol a temperatura de 70 °C por um tempo de 48 a 72 horas. É necessário colocar um termômetro no banho para um controle mais preciso de temperatura;
- Após o tempo estipulado, desligar o banho e retirar o balão. Resfriar o balão com a solução em água corrente. Colocá-lo, então, em um banho com gelo;
- Para precipitar o polímero que está em solução, colocar em um erlenmeyer de 500 ml aproximadamente 200 ml de metanol e o agitador magnético. Ligar o aparelho de agitação magnética;
- Com uma pipeta Pasteur, gotejar a solução de polímero no metanol;
- Para separar o material precipitado do líquido, deve-se passá-lo por um filtro de papel. Para isso, fixar um funil simples em um suporte universal e anel e colocar um

filtro de papel (que deve ser pesado) neste. Passar o líquido com o poliestireno e recolher o líquido passante em um béquer;

- Secar o material retido no filtro a temperatura ambiente por aproximadamente 2 dias. Coloca-lo, então, em uma estufa à vácuo por 3 horas;
- Medir a massa do material e colocá-lo em embalagem devidamente identificada.

## **3.2 - Preparação de poliestireno para análise comparativa de massas molares**

### *3.2.1 Purificação do monômero*

O procedimento é idêntico ao descrito no item 3.1.

### *3.2.2 Purificação do iniciador de cadeia peróxido de benzoíla*

- Em um béquer de 50 ml colocar uma quantidade razoável (1 cm de altura aproximadamente) de iniciador peróxido de benzoíla. Completar o volume com metanol;
- Com um bastão de vidro agitar a mistura e então passar apenas o líquido por um filtro de papel e recolhê-lo em um béquer (utilizar um funil simples fixado em um suporte universal);
- Repetir esse procedimento com o material que ainda está no béquer até que se tenha aproximadamente 300 ml de líquido recolhido;
- Colocar o béquer com o líquido recolhido em refrigeração ou deixá-lo evaporar à temperatura ambiente para que o peróxido de benzoíla dissolvido precipite;
- O material precipitado deve ser separado do líquido, em um filtro de papel. Colocar o peróxido de benzoíla em uma placa de Petri;
- Colocar o material em um dessecador (com sílica gel) e fazer vácuo para evaporar o líquido restante;
- Reservar o material sob refrigeração até o uso.

### *3.2.3 Polimerização*

- Utilizar 5 tubos de ensaio de 20 ml;

- Preparar a **solução 1**, de acordo com os valores abaixo:
  - estireno: 20 g
  - peróxido de benzoíla: 0,0158 g
- Preparar a **solução 2**, de acordo com os valores abaixo:
  - ciclohexano: 100 ml
  - 1-dodecanotiol: 0,05 g
- Em cada um dos tubos deverá ser colocado as seguintes quantidades de reagentes, de acordo com os valores a seguir:
  - TUBO 1: 1 g da solução 1 + 4 ml de ciclohexano + 0,0135 g de transferidor;
  - TUBO 2: 1,125 g da solução 1 + 4,5 ml da solução 2;
  - TUBO 3: 1 g da solução 1 + 1,7 ml da solução 2 + 2,3 ml de ciclohexano;
  - TUBO 4: 1 g da solução 1 + 0,9 ml da solução 2 + 3,2 ml de ciclohexano;
  - TUBO 5: 1 g da solução 1 + 0,3 ml da solução 2 + 3,7 ml de ciclohexano.
- Vedar os tubos com tampas de borracha e cinta de plástico. Injetar nitrogênio líquido, através de uma agulha de entrada e outra de saída, por cerca de 5 minutos e retirar as agulhas;
- Colocar um béquer com etileno glicol fixo por um anel em um suporte universal no banho termostático. Colocar os tubos de ensaio dentro do béquer. O banho deve estar a 70 °C e o tempo estipulado de polimerização é de 140 horas;
- Após o tempo estipulado, desligar o banho e resfriar os tubos de ensaio em água corrente. Colocá-los em um banho com gelo;
- Para precipitar o polímero em solução de cada um dos tubos, colocar em um erlenmeyer de 125 ml aproximadamente 50 ml de metanol e o agitador magnético. Ligar o aparelho de agitação magnética;
- Recolher, com um pipeta Pasteur, a solução do tubo e gotejar no metanol;
- Pesar o filtro de papel. Passar a mistura polímero e líquido pelo filtro. O líquido deve ser recolhido em um béquer;

- Secar o polímero retido no papel a temperatura ambiente por 2 dias. Colocá-lo, então, em estufa a vácuo por 3 horas;
- Os polímeros secos devem ser mantidos em dessecador (com sílica-gel) até futura análise.

### 3.3 Análise de massa molar por viscosidade intrínseca

#### 3.3.1 Limpeza do viscosímetro

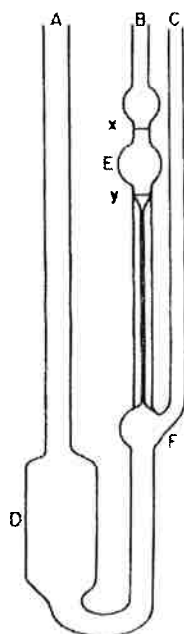
- O viscosímetro Ubbelohde deve estar bem limpo. Para isso, passar três vezes solvente tolueno pelo viscosímetro.

#### 3.3.2 Preparação das soluções de poliestireno

- Preparar solução de poliestireno em toluol com concentração 1%;
- Filtrar a solução utilizando filtro de membrana (0,45  $\mu\text{m}$ ), para eliminar possíveis partículas;
- Reservar a solução até análise em balão volumétrico de 25 ml.

#### 3.3.3 Análise em viscosímetro Ubbelohde

A **Figura 4** representa o viscosímetro Ubbelohde:



**Figura 4** - Viscosímetro Ubbelohde<sup>[5]</sup>.

- Colocar em um béquer toluol para as diluições;
- Com uma pipeta de 10 ml, pipetar dentro de D por A 8 ml da solução de polímero filtrada;
- Bombear, com uma mangueira colocada em B (puxando com ajuda de uma seringa), a solução até um nível um pouco acima de x. Para isso, é necessário fechar, neste momento, a entrada C;
- Retirar a mangueira e liberar a entrada de ar em C. Marcar o tempo, com cronômetro, que o líquido leva para escoar da marca x para a marca y no tubo E;
- Diluir a solução com 2 ml, quatro vezes, pipetando com pipeta volumétrica de 2 ml, toluol em D por A e agitando. Repetir os passos de tomada de tempo de escoamento, a cada diluição. É razoável tomar 3 medidas de tempo em todas as concentrações e utilizar como dado para análise a média de tempo dessas 3 medidas.

#### 3.3.4 Análise de dados

- Plotando-se em um gráfico  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  (viscosidade específica por concentração) versus concentração (em g/ml) e  $\frac{\ln \eta_r}{c}$  (logaritmo neperiano da viscosidade relativa por concentração) versus concentração, o coeficiente linear de cada uma dessas retas será o valor de  $[\eta]$  (viscosidade intrínseca);
- Para obter o valor de  $M_v$  (massa molar média viscosimétrica), aplicar a equação de Mark-Houwink, com as constantes K e a (25 °C, solvente toluol) encontradas na referência [53] (Polymer Handbook):

$$[\eta] = 17 \times 10^{-3} \times M_v^{0,69}$$

#### 3.4 Análise de poliestireno por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

- As amostras preparadas nas polimerizações do item 3.1 devem ser colocadas em cadinhos;

- A quantidade de poliestireno a ser utilizado é de aproximadamente 10 mg. Para o material de referência (alumina), utilizar aproximadamente 20 mg;
- Vedar os cadinhos;
- Realizar dois ensaios para cada amostra, utilizando como parâmetros de aquecimento: 20 °C por minuto, a partir da temperatura ambiente e temperatura máxima de 140 °C;
- Fazer o resfriamento da amostra dentro do próprio equipamento;
- Para a análise de dados, o programa do equipamento gera dados, com os quais é construído um gráfico. O método para determinar a temperatura de transição vítrea graficamente está descrita na referência [54].

### 3.5 Preparação das blendas LCP/PS

Os materiais utilizados na preparação das blendas são os poliestirenos P1, P7 e poliestireno comercial e o polímero líquido cristalino sintetizado poli(metil - 1,4 - dioxifenileno -4,4'- dicarbonil -1,10 - dibenzoil – oxi-decano)<sup>[55]</sup>.

#### 3.5.1 - Preparação das misturas LCP/PS por co-precipitação

- Num tubo de ensaio pequeno, colocar poliestireno e polímero líquido cristalino nas proporções 70%/30%, 50%/50% e 30%/70% (PS%/LCP%), nas quantidades indicadas na **Tabela 2**:

**Tabela 2** - Quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino (co-precipitação).

composição LCP/PS (% / %)	70/30	50/50	30/70
massa LCP/PS (g)	0,21/0,09	0,15/0,15	0,09/0,21

- Colocar de 1 a 2 ml de clorofórmio nos tubos de ensaio com o material;
- Vedar os tubos de ensaio com tampas de borracha envolvidas com fita de teflon;

- Esperar a dissolução completa do material nos tubos, que devem estar na capela com ventilação;
- Com uma pipeta Pasteur gotear o material dos tubos em álcool metílico, que deve estar em erlenmeyer de 125 ml com agitação magnética;
- Separar o material com filtro de papel;
- Secar o material primeiramente à temperatura e pressão ambiente em capela, para eliminar o excesso de solvente e posteriormente secar em dessecador com sílica-gel e com vácuo por um período de 24 horas;
- Armazenar o material em placa de Petri em dessecador até o uso.

### 3.5.2 -Preparação dos filmes dos polímeros e das misturas LCP/PS por vazamento

- Num tubo de ensaio pequeno, colocar as amostras de poliestireno e do polímero líquido cristalino nas proporções 100% PS, 100% LCP, 70%/30%, 50%/50% e 30%/70% (PS%/LCP%), nas quantidades indicadas na **Tabela 3**:

**Tabela 3** - Quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino (vazamento)

composição LCP/PS (% / %)	0/100	100/0	70/30	50/50	30/70
massa LCP/PS (g)	0/0,30	0,30/0	0,21/0,09	0,15/0,15	0,09/0,21

(ou reutilização do material preparado por co-precipitação)

- Colocar de 1 a 2 ml de clorofórmio nos tubos de ensaio com o material;
- Vedar os tubos de ensaio com tampas de borracha envolvidas por fita de teflon;
- Esperar a dissolução completa do material nos tubos, que devem estar na capela com ventilação;
- Vazar o material sobre placa de polietileno devidamente limpa e plana;
- Secar o filme primeiramente à temperatura e pressão ambiente em capela, para eliminar o excesso de solvente e posteriormente secar em dessecador com sílica-gel e com vácuo por um período de 24 horas;
- Armazenar o material em placa de Petri em dessecador até o uso.

### **3.6 Análise por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)**

- Colocar nitrogênio líquido em um béquer de 50 ou 100 ml;
- Com uma pinça, colocar um pequeno pedaço do filme preparado no item 3.2 dentro do béquer com nitrogênio líquido;
- Fraturar o material segurando-o com duas pinças;
- "Colar", com cola de prata, a amostra no suporte próprio do microscópio;
- Submeter a amostra ao recobrimento com ouro;
- Colocar a amostra no microscópio eletrônico de varredura (PHILIPS XL30);
- Seguir os procedimentos correntes para a análise: vácuo, localização da região, foco.

### **3.7 Análise em DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) das blendas**

- Procurar colocar aproximadamente 10 mg das misturas preparadas no item 3.5, do poliestireno comercial e do polímero líquido cristalino na panelinha e pesar com precisão de 0,01 mg. Utilizar aproximadamente 20 mg do material de referência (alumina);
- Vedar os cadinhos;
- Colocar os cadinhos no equipamento (SHIMADZU - TA-50 - DSC-50). A panelinha com alumina deve ser colocada sobre o sensor da esquerda e a panelinha com a amostra deve ser colocada sobre o sensor da direita.
- Realizar dois ensaios para cada amostra. utilizando como parâmetros de aquecimento 20 °C por minuto, a partir de -15 °C e temperatura máxima de 200 °C, para isso utilizar adaptador para temperaturas abaixo de zero, onde é continuamente colocado nitrogênio líquido;
- Resfriar a amostra dentro do próprio equipamento;
- Para a análise de dados, o programa do aparelho gera dados dos quais se constrói um gráfico em planilha eletrônica. O método para determinar a temperatura de fusão e de transição vítrea graficamente está descrita na referência [54].

### **3.8 Análise em DMTA (Análise Térmica Dinâmico-Mecânica)**

- Os filmes preparados na item 3.5.2 devem ser cortados em fitas de dimensões 0,5 x 2,5 cm aproximadamente;
- Medir as dimensões do filme;
- Seguir os procedimentos de calibragem do aparelho DMTA;
- Fixar o filme no aparelho;
- Programar o aparelho para que trabalhe com frequência de 1 Hz, varrendo a temperaturas de -20 a 180 °C, no modo de tração. Além disso, informar as dimensões da amostra para cálculo de tensão aplicada.
- O aparelho fornece um gráfico com valores de  $E'$ ,  $E''$  e  $\text{tg}\delta$  versus temperatura.

#### *3.8.1 Preparação das amostras para DMTA e ensaio no modo de compressão (alternativo)*

- Sobre uma placa de polietileno colocar os filmes obtidos e moídos em pequenos pedaços;
- Gotejar clorofórmio de modo que se tenha uma dissolução controlada do material;
- Com o auxílio de espátulas, ir moldando o material até que se tenha uma amostra com uma boa espessura (mais ou menos 2 mm);
- Secar a amostra em um dessecador;
- Deixar as superfícies planas, colocando as amostras em estufa a 80 °C por duas horas, entre placas lisas paralelas de vidro;
- Ajustar as bordas da amostra com uma lixa 600.
- As amostras preparadas devem ter as dimensões medidas;
- Seguir os procedimentos de calibragem do aparelho DMTA;
- Colocar o suporte adequado para análise por compressão;
- Fixar a amostra no aparelho;

- Programar o aparelho com frequência de 1 Hz, varrendo temperaturas de -20 a 180 °C, no modo de compressão. O aparelho plota um gráfico com valores de  $E'$ ,  $E''$  e  $\text{tg}\delta$ .

## 4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Polimerização de Estireno

Em uma primeira etapa, foram preparadas amostras de poliestireno. Procurou-se, inicialmente, produzir amostras com massa molar entre 2000 e 5000 g/mol. Vamos designar [M] como concentração de monômero de estireno na solução, [S] como concentração do transferidor de cadeia 1-dodecanotiol e [BPO] como a concentração do transferidor de cadeia peróxido de benzoíla. As concentrações aparecem em mols por litro.

#### *Amostra P1*

A amostra P1 foi preparada com a seguinte composição:

**Tabela 4** - composição teórica e utilizada para produzir amostra P1

<b>componente</b>	<b>quantidade teórica</b>	<b>quantidade utilizada</b>
ciclohexano	40 ml	40 ml
estireno	10 g	9,8278 g
1-dodecanotiol	0,040 g	0,0510 g
peróxido de benzoíla	0,195 g	0,2107 g

Deste modo temos [M] = 1,8587 mol/l, [S] = 0,0049 mol/l e [BPO] = 0,0171 mol/l. A polimerização da amostra P1 foi conduzida a 70 °C por 23 horas. Foi utilizado metanol para precipitar o polímero que estava em solução. A amostra já precipitada foi separada do líquido e colocada em estufa à vácuo por 2 horas a 70 °C e depois ela foi colocada em dessecador por 5 dias. A massa de polímero obtida foi de 4,8177 g, o que representa 49,03% de rendimento. O polímero precipitado se aglomerou, e manteve-se assim mesmo depois de seco e além disso, foi fácil quebrar a amostra em pedaços menores.

*Amostra P2*

A amostra P2 foi preparada com a seguinte composição:

**Tabela 5** - composição teórica e utilizada para produzir amostra P2

<b>componente</b>	<b>quantidade teórica</b>	<b>quantidade utilizada</b>
ciclohexano	40 ml	40 ml
estireno	10 g	10,1036 g
1-dodecanotiol	0,020 g	0,0244 g
peróxido de benzoíla	0,195 g	0,2021 g

Deste modo temos  $[M] = 1,8996 \text{ mol/l}$ ,  $[S] = 0,0023 \text{ mol/l}$  e  $[BPO] = 0,0163 \text{ mol/l}$ . A polimerização da amostra P2 foi conduzida a  $68 \text{ }^\circ\text{C}$  por 51 horas. Foi utilizado metanol para precipitar o polímero que estava em solução. A amostra já precipitada foi separada do líquido e colocada em estufa à vácuo por 2 horas a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e depois ela foi colocada em dessecador por 5 dias. A massa de polímero obtida foi de 7,3974 g, o que representa 73,22% de rendimento. O polímero precipitou na forma de pequenas partículas e elas não se aglomeraram, mesmo depois do material estar seco.

*Amostra P3*

A amostra P3 foi preparada com a seguinte composição:

**Tabela 6** - composição teórica e utilizada para produzir amostra P3

<b>componente</b>	<b>quantidade teórica</b>	<b>quantidade utilizada</b>
ciclohexano	40 ml	40 ml
estireno	10 g	9,9391 g
1-dodecanotiol	0,010 g	0,0170 g
peróxido de benzoíla	0,195 g	0,1932 g

Deste modo temos  $[M] = 1,8753 \text{ mol/l}$ ,  $[S] = 0,0016 \text{ mol/l}$  e  $[BPO] = 0,0157 \text{ mol/l}$ . A polimerização da amostra P3 foi conduzida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas. Foi utilizado metanol para precipitar o polímero que estava em solução. A amostra já precipitada foi separada do líquido e colocada em estufa à vácuo por 2 horas a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e depois ela

foi colocada em dessecador por 5 dias. A massa de polímero obtida foi de 7,0714 g, o que representa 71,15% de rendimento. O polímero precipitou na forma de flóculos e pequenas partículas e após a secagem em estufa, algumas partículas se aglomeraram.

#### *Amostra P4*

A amostra P4 foi preparada com a seguinte composição:

**Tabela 7** - composição teórica e utilizada para produzir amostra P4

<b>componente</b>	<b>quantidade teórica</b>	<b>Quantidade utilizada</b>
ciclohexano	40 ml	40 ml
estireno	10 g	10,4622 g
1-dodecanotiol	-	-
peróxido de benzoíla	0,195 g	0,2069 g

Deste modo temos  $[M] = 1,9594 \text{ mol/l}$  e  $[BPO] = 0,0166 \text{ mol/l}$ . A polimerização da amostra P4 foi conduzida a 70 °C por 46 horas. Foi utilizado metanol para precipitar o polímero que estava em solução. A amostra já precipitada foi separada do líquido e colocada em estufa à vácuo por 2 horas e 50 minutos a 70 °C e depois ela foi colocada em dessecador por 5 dias. A massa de polímero obtida foi de 7,6353 g, o que representa 72,98% de rendimento. O polímero precipitado possui aspecto particulado-floculado. Aspecto esse conservado após a secagem.

#### *Amostra P5*

A amostra P5 foi preparada com a seguinte composição:

**Tabela 8** - composição teórica e utilizada para produzir amostra P5

<b>componente</b>	<b>quantidade teórica</b>	<b>quantidade utilizada</b>
ciclohexano	40 ml	40 ml
estireno	10 g	10,0306 g
1-dodecanotiol	0,1875 g	0,2115 g
peróxido de benzoíla	0,195 g	0,1954 g

Deste modo temos  $[M] = 1,8889 \text{ mol/l}$ ,  $[S] = 0,0205 \text{ mol/l}$  e  $[BPO] = 0,0158 \text{ mol/l}$ . A polimerização da amostra P5 foi conduzida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 45 horas. Foi utilizado metanol para precipitar o polímero que estava em solução. A amostra já precipitada foi separada do líquido e colocada em estufa à vácuo por 2 horas a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e depois ela foi colocada em dessecador por 5 dias. A massa de polímero obtida foi de 2,9222 g, o que representa 29,13% de rendimento. O polímero precipitou na forma de flóculos e pequenas partículas que não se aglomeraram mesmo após a secagem em estufa.

#### *Amostra P6*

A amostra P6 foi preparada com a seguinte composição:

**Tabela 9** - composição teórica e utilizada para produzir amostra P6

<b>componente</b>	<b>quantidade teórica</b>	<b>quantidade utilizada</b>
ciclohexano	40 ml	40 ml
estireno	10 g	10,0349 g
1-dodecanotiol	0,1875 g	0,2009 g
peróxido de benzoíla	0,195 g	0,1971 g

Deste modo temos  $[M] = 1,8895 \text{ mol/l}$ ,  $[S] = 0,0194 \text{ mol/l}$  e  $[BPO] = 0,0159 \text{ mol/l}$ . A polimerização da amostra P6 foi conduzida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 46,5 horas. Foi utilizado metanol para precipitar o polímero que estava em solução. A amostra já precipitada foi separada do líquido e colocada em estufa à vácuo por 2 horas a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e depois ela foi colocada em dessecador por 5 dias. A massa de polímero obtida foi de 2,0726 g, o que representa 20,67% de rendimento. O polímero, como na amostra anterior, precipitou na forma de flóculos e pequenas partículas que não se aglomeraram mesmo após a secagem em estufa.

Como o rendimento dessas duas últimas amostras se mostrou muito baixo, inviabilizando a sua utilização para futuras análises e misturas, resolveu-se preparar uma outra amostra com a mesma composição e em quantidade três vezes maior e um tempo de reação maior, para um maior rendimento.

*Amostra P7*

A amostra P7 foi preparada com a seguinte composição:

**Tabela 10** - composição teórica e utilizada para produzir amostra P7

<b>componente</b>	<b>quantidade teórica</b>	<b>quantidade utilizada</b>
ciclohexano	120 ml	120 ml
estireno	30 g	30,0236 g
1-dodecanotiol	0,5625 g	0,5696 g
peróxido de benzoíla	0,585 g	0,6138 g

Deste modo temos  $[M] = 1,8855 \text{ mol/l}$ ,  $[S] = 0,0184 \text{ mol/l}$  e  $[BPO] = 0,0166 \text{ mol/l}$ . A polimerização da amostra P7 foi conduzida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 69,5 horas. Foi utilizado metanol para precipitar o polímero que estava em solução. A amostra já precipitada foi separada do líquido e colocada em estufa à vácuo por 3,5 horas a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e depois ela foi colocada em dessecador por 5 dias. A massa de polímero obtida foi de 10,1121 g, o que representa 33,68% de rendimento. A amostra precipitou e ficou toda junta. Mesmo com a intenção de se obter um maior rendimento, o rendimento obtido não foi tão razoável. Mesmo assim, a quantidade de material produzida é suficiente para as futuras análises.

Procurou-se, agora, preparar uma amostra com massa molecular superior. Por isso, não foi necessário utilizar agente transferidor de cadeia. Utilizou-se uma quantidade de material três vezes maior com a intenção de se obter uma maior quantidade de material.

*Amostra P8*

A amostra P8 foi preparada com a seguinte composição:

**Tabela 11** - composição teórica e utilizada para produzir amostra P8

componente	quantidade teórica	quantidade utilizada
ciclohexano	120 ml	120 ml
estireno	30 g	30,0917 g
1-dodecanotiol	-	-
peróxido de benzoíla	0,0025 g	0,0025 g

Deste modo temos  $[M] = 1,8889 \text{ mol/l}$  e  $[BPO] = 0,000067 \text{ mol/l}$ . A polimerização da amostra P8 foi conduzida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 45 horas. Foi utilizado metanol para precipitar o polímero que estava em solução. A amostra já precipitada foi separada do líquido e colocada em estufa à vácuo por 3 horas a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e depois ela foi colocada em dessecador por 5 dias. A massa de polímero obtida foi de 3,2508 g, o que representa 10,80% de rendimento. O material precipitado ficou todo junto. Como se vê, o rendimento foi muito baixo.

#### 4.2 Análise de massa molar por viscosidade intrínseca das amostras P1 a P8

As análises de massa molar dos polímeros P1 a P8 foram realizados sem problemas. Foram feitas pelo menos três tomadas de tempo a cada concentração, ou um número maior, até que se obtivesse três valores de tempo bem próximos. O valor utilizado nos cálculos é a média simples das três medidas. A utilização de filtros de membrana garantiu que não houvesse interferência de partículas indesejáveis o que poderia alterar os valores de tempo. A cada amostra será apresentado a planilha de cálculo e

também em um mesmo gráfico:  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  (viscosidade específica por concentração)

versus concentração (em g/ml) e  $\frac{\ln \eta_r}{c}$  (logaritmo neperiano da viscosidade relativa

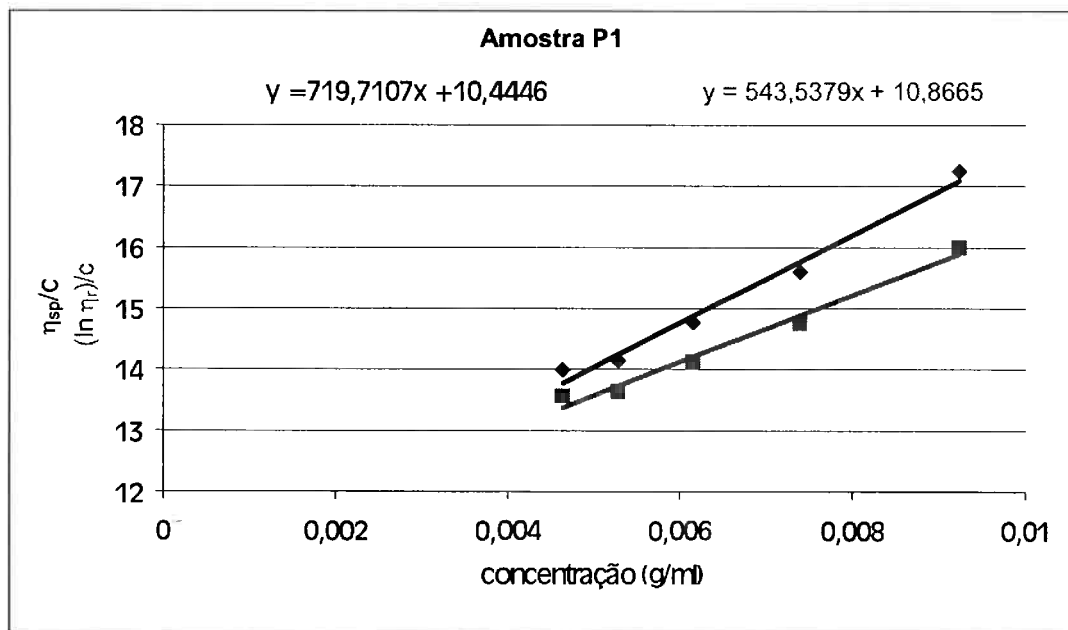
por concentração) versus concentração. Cada uma dessas retas possui um valor de coeficiente linear, que é a viscosidade intrínseca  $[\eta]$ . Esses valores de  $[\eta]$ , de uma forma geral, ficaram bem próximos. Foi tomado a média simples desses valores

( $[\eta]_{\text{médio}}$ ) para ser aplicado na fórmula:  $[\eta] = 17 \times 10^{-3} \times M_v^{0,69}$ . O valor de  $t_0$  (tempo

de escoamento do toluol puro) é 62,04 s para as amostras P1 a P4 e 61,20 s para as amostras P5 a P8. A temperatura utilizada no banho termostático é  $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

#### *Amostra P1*

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2309g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,073888 g de PS.

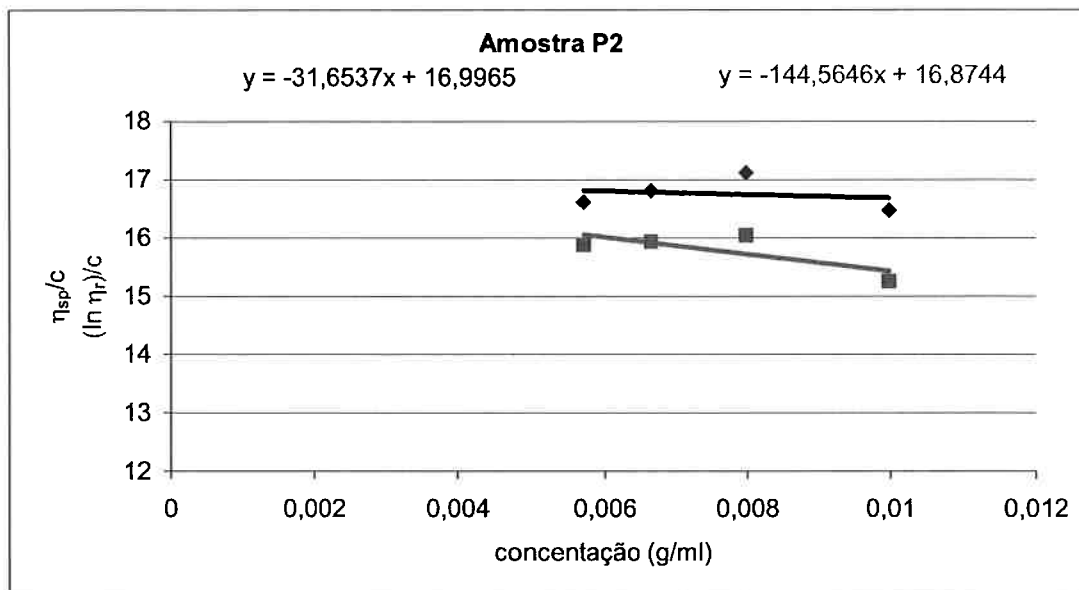


**Figura 5** - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P1

Do gráfico anterior,  $[\eta]_{\text{médio}} = 10,6555$ , assim temos que  $M = 11319$  g/mol. Pode-se dizer que o polímero P1 possui massa molar média viscosimétrica igual a 11300 g/mol.

#### *Amostra P2*

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2495g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,07984 g de PS.

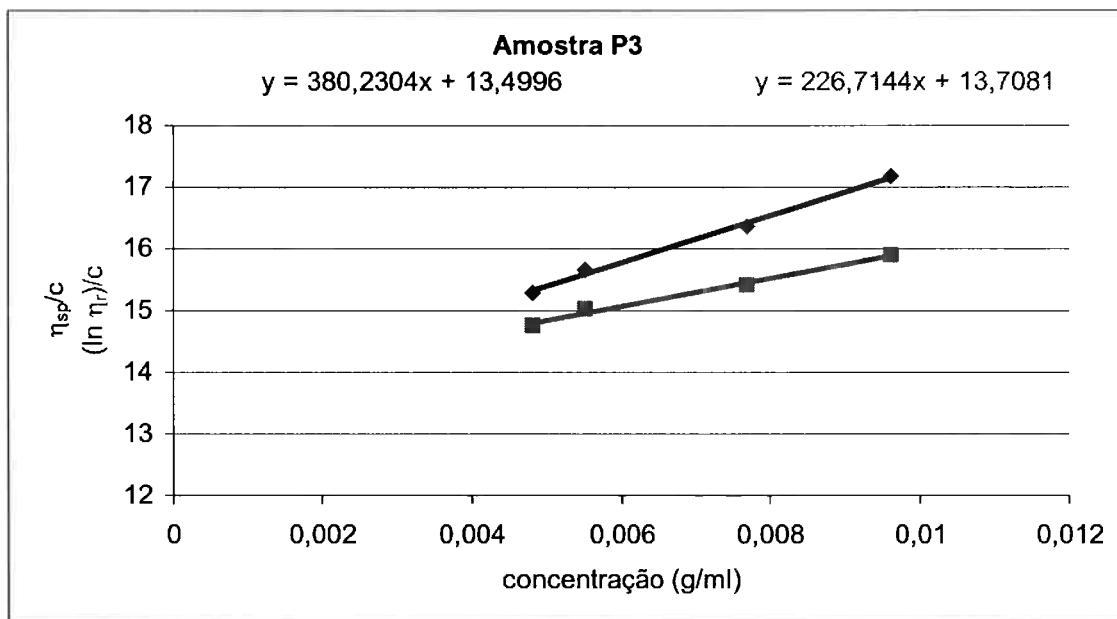


**Figura 6** - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P2

Nesta análise foi retirado o valor da última diluição pois este ficava fora da reta média e foi considerado como erro experimental. Com a retirada desse ponto, tem-se um valor mais preciso de viscosidade intrínseca. Do gráfico anterior,  $[\eta]_{\text{médio}} = 16,9854$  assim temos que  $M = 22248 \text{ g/mol}$ . Pode-se dizer que o polímero P2 possui massa molar média viscosimétrica igual a  $22200 \text{ g/mol}$ .

#### *Amostra P3*

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2404g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,076928 g de PS. Nesta análise, assim como na anterior, retirou-se um valor, para que os pontos ficassem mais próximos da reta média e o resultado fosse mais preciso.

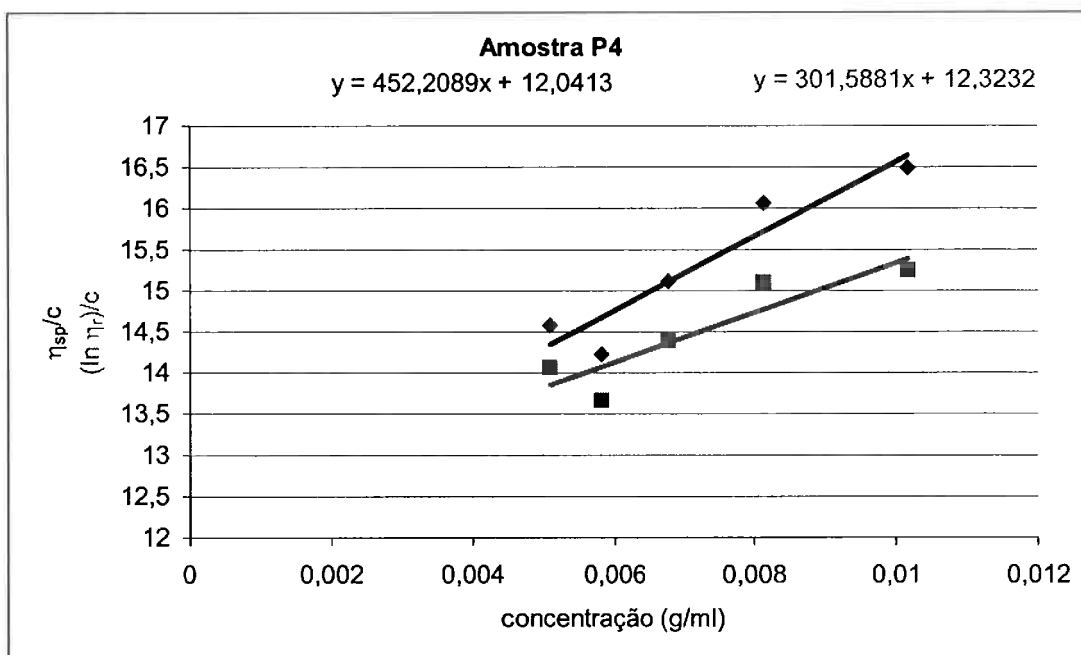


**Figura 7** - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P3

Sabendo que  $[\eta]_{\text{médio}} = 13,6038$ , temos que  **$M = 16127 \text{ g/mol}$** . Pode-se dizer que o polímero P3 possui massa molar média viscosimétrica igual a 16100 g/mol.

#### *Amostra P4*

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2543g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,081376 g de PS.

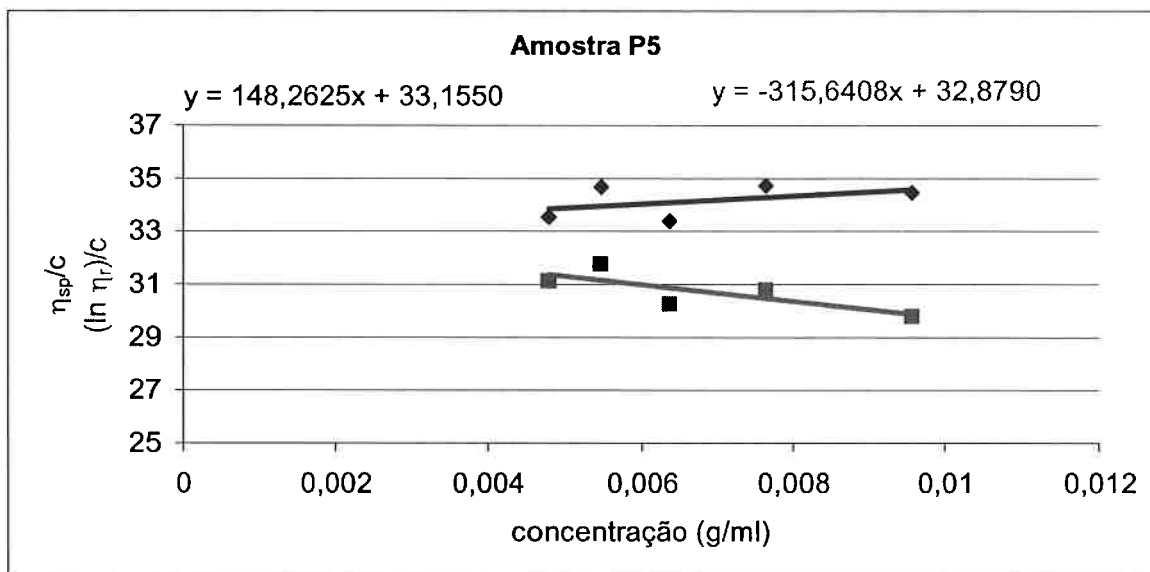


**Figura 8** - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P4

Sabendo que  $[\eta]_{\text{médio}} = 12,1822$ , temos que **M = 13743 g/mol**. Pode-se dizer que o polímero P4 possui massa molar média viscosimétrica igual a 13700 g/mol.

#### *Amostra P5*

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2389 g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,076448 g de PS.

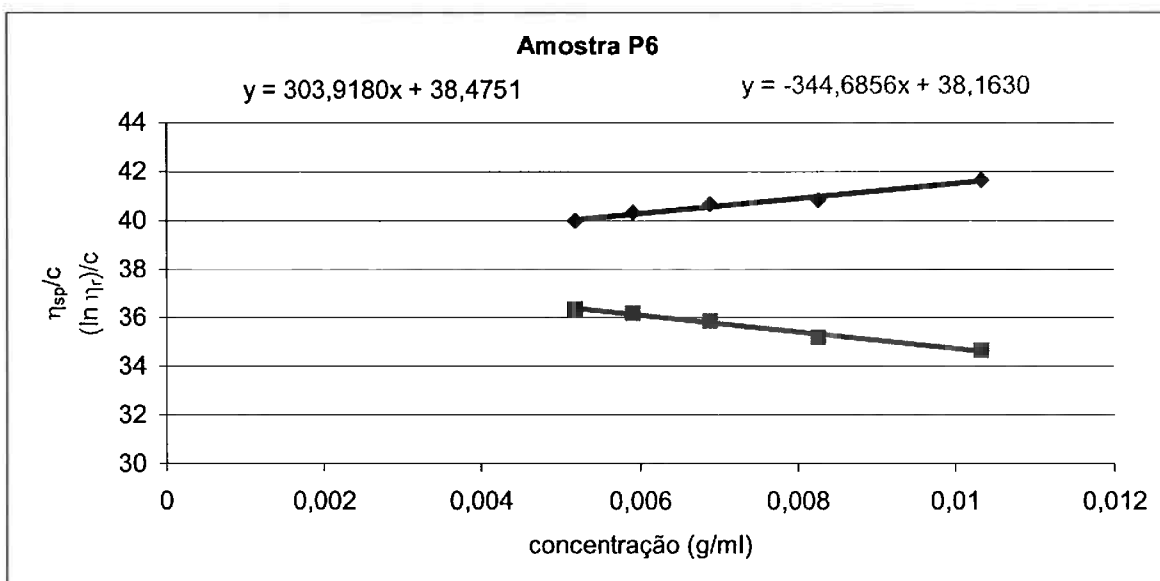


**Figura 9** - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P5

Sabendo que  $[\eta]_{\text{médio}} = 33,017$ , temos que  $M = 58296 \text{ g/mol}$ . Pode-se dizer que o polímero P5 possui massa molar média viscosimétrica igual a 58300 g/mol.

#### *Amostra P6*

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2583 g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,082656 g de PS.

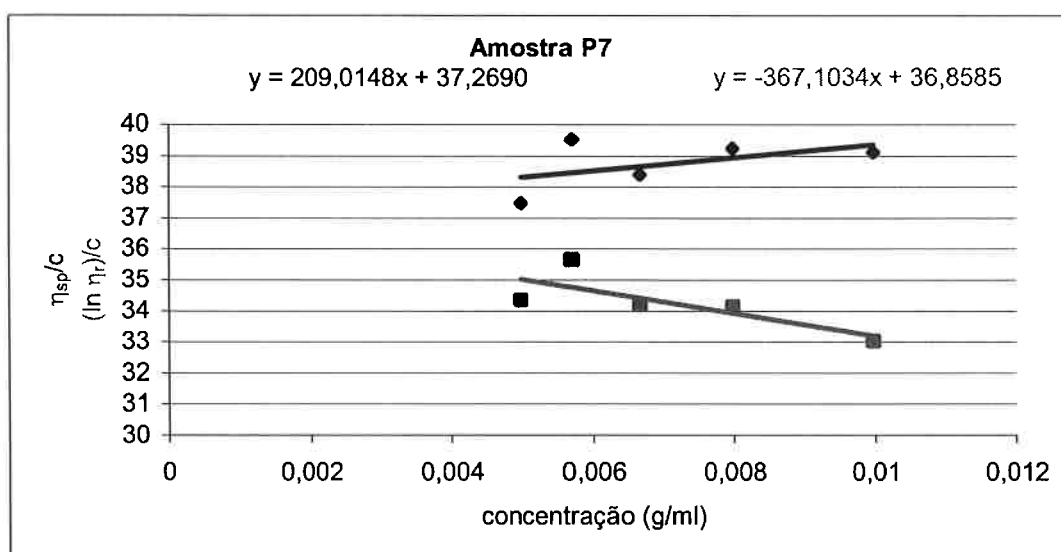


**Figura 10** - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P6

Sabendo que  $[\eta]_{\text{médio}} = 38,3191$ , temos que  $M = 72338$  g/mol. Pode-se dizer que o polímero P6 possui massa molar média viscosimétrica igual a 72300 g/mol.

#### Amostra P7

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2494 g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,079808 g de PS.



**Figura 11** - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P7

Sabendo que  $[\eta]_{\text{médio}} = 37,0638$ , temos que  $M = 68929$  g/mol. Pode-se dizer que o polímero P7 possui massa molar média viscosimétrica igual a 68900 g/mol.

### Amostra P8

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2347 g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade inicialmente utilizada no viscosímetro, tem-se 0,075104 g de PS.

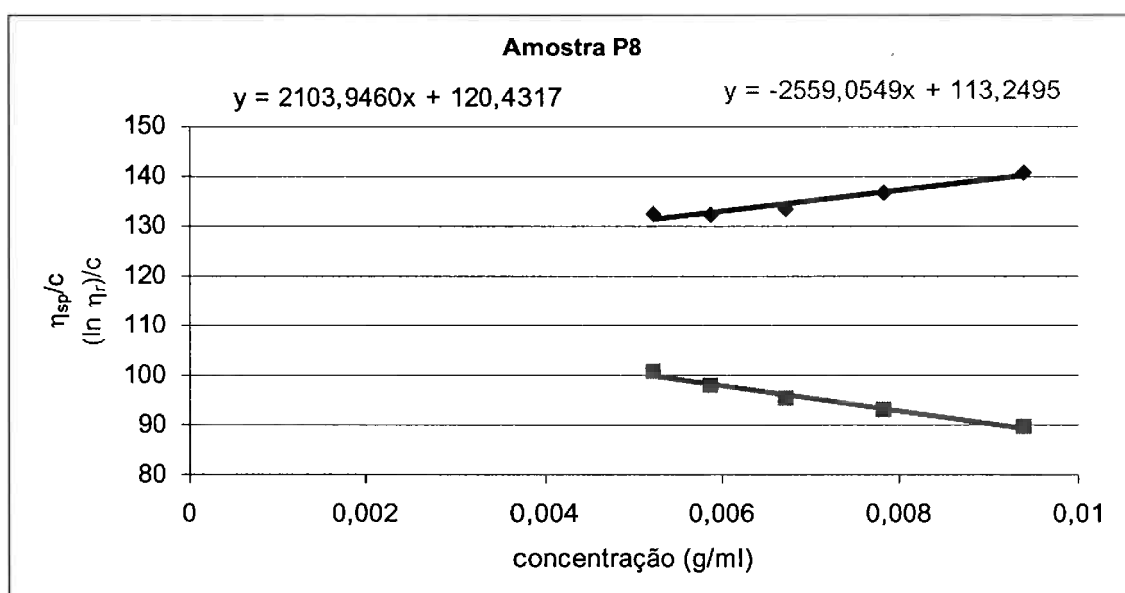


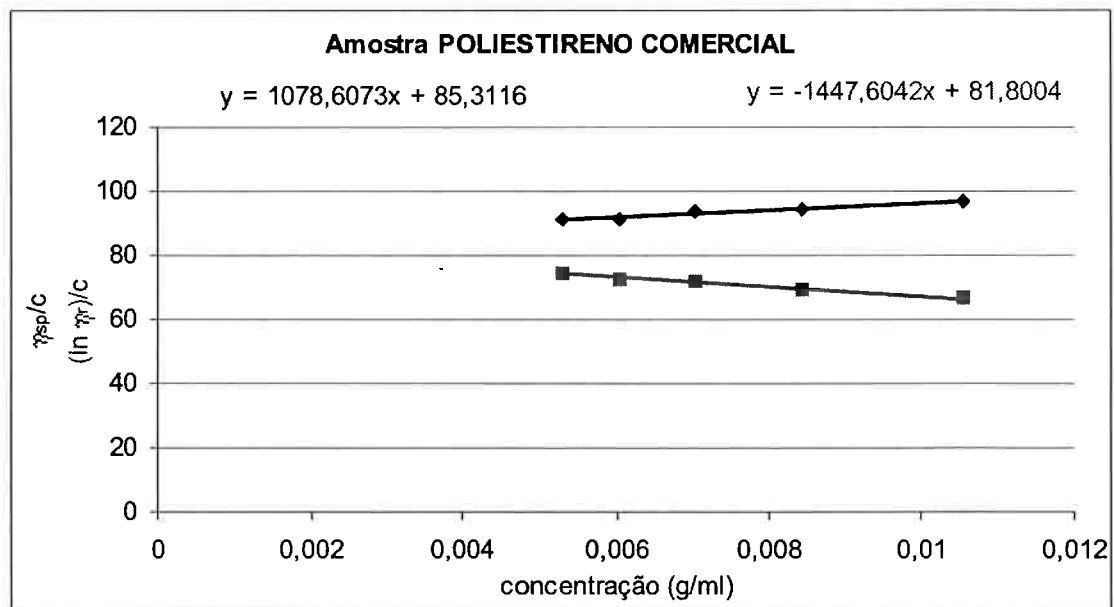
Figura 12 - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P8

Sabendo que  $[\eta]_{\text{médio}} = 116,8406$ , temos que  $M = 363892$  g/mol. Pode-se dizer que o polímero P8 possui massa molar média viscosimétrica igual a 363900 g/mol.

### Amostra de Poliestireno Comercial

Também será utilizado na preparação de misturas um poliestireno comercial. Esse tipo de polímero costuma a apresentar massas molares altas, próximas de 250000 g/mol. Resolveu-se, então, obter a massa molar desse polímero por viscosidade intrínseca.

Na solução preparada de 25 ml tem-se 0,2639 g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,08445 g de PS.



**Figura 13** - Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra de poliestireno comercial

Sabendo que  $[\eta]_{\text{médio}} = 83,556$ , temos que  $M = 223894 \text{ g/mol}$ . Pode-se dizer que o poliestireno comercial possui massa molar média viscosimétrica igual a 223900 g/mol. Como esperado, a massa molar desse polímero ficou muito próxima da massa molar esperada em polímeros comerciais. Esse mesmo polímero apresentou massa molar analisada em GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) de 228400 g/mol.

A tabela 12 apresenta os valores de concentração dos componentes utilizados para a preparação das amostras P1 a P8 e suas respectivas massas molares:

**Tabela 12** - Resultados finais das análises de massas molares - amostras P1 a P8.

amostra	[M] (mol/l)	[S] (mol/l)	[BPO] (mol/l)	massa molar média viscosimétrica (g/mol)
P1	1,8587	0,0049	0,0171	11300
P2	1,8996	0,0023	0,0163	22200
P3	1,8753	0,0016	0,0157	16100
P4	1,9594	-	0,0166	13700
P5	1,8889	0,0205	0,0158	58300
P6	1,8895	0,0194	0,0159	72300
P7	1,8855	0,0184	0,0166	68900
P8	1,8889	-	$6,7 \times 10^{-5}$	363900

Com estes valores, fica difícil relacionar a massa molar obtida com a concentração dos componentes utilizadas. Pode-se dizer que nas amostras P5 a P7, a pequena variação na concentração do transferidor de cadeia, fez variar a massa molar obtida. A amostra P8, com baixíssima concentração de transferidor de cadeia e sem transferidor de cadeia, apresentou uma elevada massa molar. Essa amostra não é de interesse na preparação de blendas para análise de miscibilidade, pois o interesse é em polímeros que apresentam uma massa molar mais baixa que um polímero comercial. Conclui-se que os resultados acima não são reprodutivos, provavelmente devido às prováveis impurezas presentes no iniciador peróxido de benzoíla. Por isso, resolveu-se preparar os polímeros utilizando iniciador peróxido de benzoíla purificado.

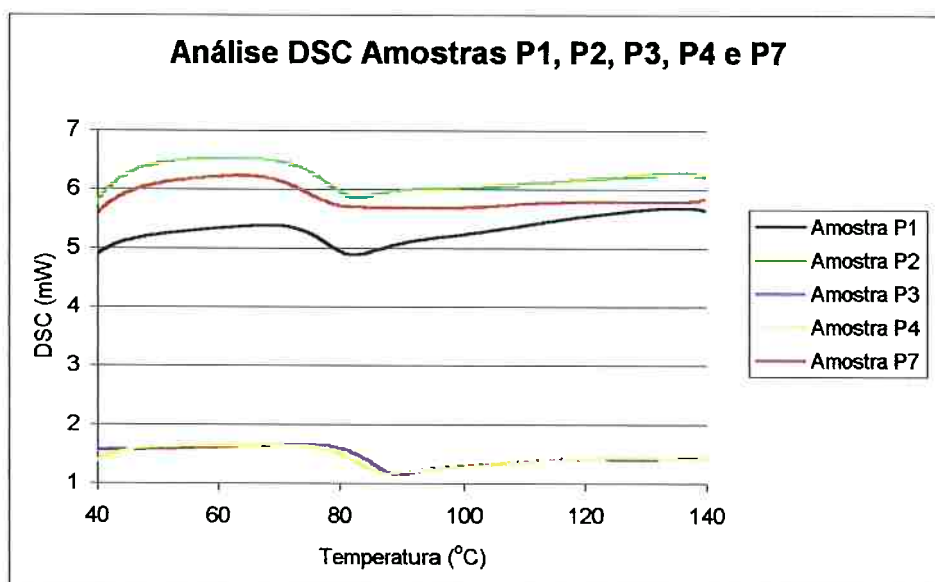
#### 4.3 Análise em DSC das amostras P1, P2, P3, P4 e P7

Não foram analisadas todas as amostras pois nem todas (P1 a P8) mostraram-se interessantes na preparação de misturas com LCP. Foi utilizado no cadinho com os polímeros quantidades indicadas na tabela 20 e no cadinho de referência aproximadamente o dobro da massa de polímero em alumina:

**Tabela 13** - Massas de poliestireno utilizadas nas análises em DSC.

amostra	massa utilizada (mg)
P1	8,7
P2	10,8
P3	6,1
P4	6,2
P7	11,0

O gráfico a seguir apresenta os resultados fornecidos pelo aparelho DSC para as amostras analisadas:

**Figura 14** - Análise DSC amostras P1, P2, P3, P4 e P7

De acordo com o gráfico anterior temos que os valores de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) dos polímeros são:

**Tabela 14** - Resultados das análises em DSC

Amostra	P1	P2	P3	P4	P7
$T_g$ (°C)	76,1	75,8	84,6	82,1	76,8

Como se observa, os resultados não correspondem a uma ordem crescente de temperaturas de transição vítrea para valores de massas molares crescentes, como era

esperado. No entanto, esses valores estão abaixo dos valores de temperatura de transição vítrea do poliestireno comercial, que está em torno de 100 °C<sup>[56]</sup>.

#### 4.4 Preparação de amostras de poliestireno em condições para análise comparativa

Amostras de poliestireno foram preparadas ao mesmo tempo, em condições idênticas de polimerização, procurando-se variar apenas a quantidade de transferidor de cadeia 1-dodecanotiol. A temperatura utilizada do banho termostático foi de 70 °C e o tempo de polimerização foi de 140 horas, para que fosse conseguida uma quantidade razoável de material para obtenção de respectiva massa molar por viscosidade intrínseca. Para que a pureza do iniciador peróxido de benzoíla não alterasse os resultados, esse componente foi purificado. Nitrogênio líquido foi introduzido nos tubos para que o oxigênio presente no ar influenciasse a reação de polimerização.

A solução 1 foi preparada com 19,9779 g de estireno e 0,0219 g de peróxido de benzoíla. A solução 2 foi preparada com 100 ml de ciclohexano e 0,0524 g de 1-dodecanotiol. Desse modo temos as seguintes quantidades de componentes na mistura de polimerização para as amostras T1 a T5:

**Tabela 15** - Quantidades de componentes para polimerização.

amostra	estireno	peróxido de benzoíla	ciclohexano	1-dodecanotiol
T1	1,0058 g	0,0011 g	4 ml	0,0241 g
T2	1,1203 g	0,0012 g	4,49 ml	0,00238 g
T3	0,9986 g	0,0011 g	3,9989 ml	0,000893 g
T4	0,09958 g	0,0011 g	4,5994 ml	0,000471 g
T5	1,0295 g	0,0011 g	3,9998 ml	0,000157 g

Nessas quantidades, temos as seguintes concentrações dos componentes:

**Tabela 16** - Concentrações dos componentes de polimerização (em mol/l)

amostra	estireno	peróxido de benzoíla	1-dodecanotiol
T1	1,8929	$8,9174 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^{-2}$
T2	1,8814	$8,8633 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-3}$
T3	1,8827	$8,8693 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-4}$
T4	1,6805	$7,9170 \times 10^{-4}$	$4,08 \times 10^{-4}$
T5	1,9277	$9,0812 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-4}$

As massas obtidas e os rendimentos dos polímeros T1 a T5 estão apresentados na Tabela 17:

**Tabela 17** - Massas e rendimentos obtidos das amostras T1 a T5

amostra	massa obtida (g)	rendimento
T1	0,0178	0,9%
T2	0,1083	5,7%
T3	0,2164	11,5%
T4	0,0978	5,8%
T5	0,3416	17,7%

A amostra T1 apresentou rendimento baixíssimo e sendo assim, inviabilizou a obtenção de sua massa molar por viscosidade intrínseca. Das outras amostras, somente as amostras T2, T4 e T5 merecem destaque pois com elas é possível fazer comparações baseadas na quantidade de transferidor de cadeia 1-dodecanotiol. Nestas foi praticamente mantida a concentração de iniciador peróxido de benzoíla estireno e variou-se apenas a quantidade de 1-dodecanotiol. A amostra T3 apresentou desvios significativos nos valores de viscosidade medida, provavelmente devido a problemas de diluição, e não foi considerado para os cálculos.

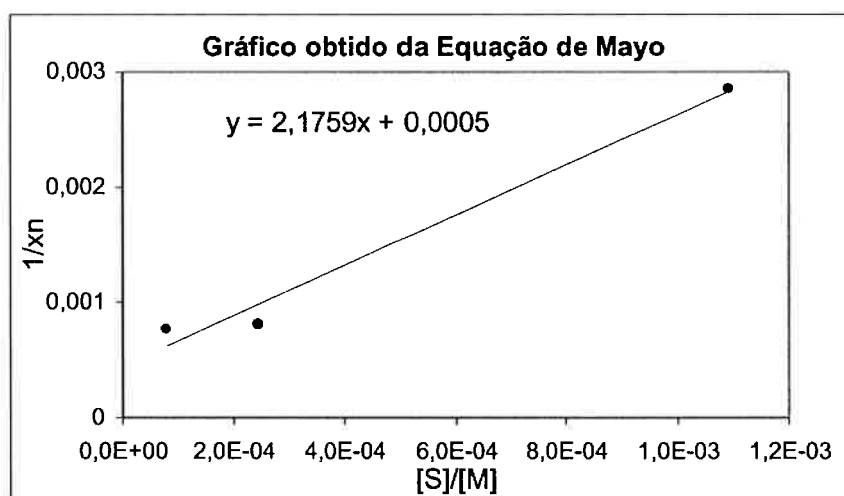
A primeira comparação é em relação ao rendimento obtido. O rendimento foi maior quanto menor a quantidade de transferidor de cadeia utilizado. Isso ajuda a explicar os baixos rendimentos obtidos nas amostras P5, P6 e P7 quando foi utilizado uma quantidade maior de transferidor de cadeia que em P1 a P4. O uso de transferidor de

cadeia reduziu significativamente a massa molar do poliestireno obtido, tornando difícil a sua precipitação devido à redução do rendimento e ao aumento da solubilidade.

A próxima análise é a de massa molar. Fazendo-se a análise de dados, utilizando a equação  $[\eta] = 17 \times 10^{-3} \times M_v^{0,69}$ , obtém-se massa molar igual a 36353 g/mol para a amostra T2 ( $[\eta]_{\text{médio}} = 23,836$ ), 127840 g/mol para a amostra T4 ( $[\eta]_{\text{médio}} = 56,761$ ) e 134546 g/mol para a amostra T5 ( $[\eta]_{\text{médio}} = 58,799$ ). Como vemos, a diminuição da concentração de transferidor de cadeia 1-dodecanotiol resultou em um aumento da massa molar obtida, como era o esperado. José Luis de La Fuente e Enrique López Madruga<sup>[9]</sup> observaram resultados semelhantes para polimerizações de estireno e metacrilato de metila: as massas molares dos polímeros obtidos diminuía com o aumento da concentração de *n*-dodecanotiol.

Aplicando a equação de Mayo, foi possível construir um gráfico mostrando a influência do transferidor de cadeia 1-dodecanotiol neste sistema de polimerização (Figura 15).

Aplicando-se a equação do gráfico foi possível estimar os limites do sistema para obtenção dos poliestirenos com várias massas molares. Neste sistema a massa molar máxima possível é de 208000 g/mol, sem uso de transferidor de cadeia. O resultado obtido é comparável com aqueles apresentados por De la Fuente e Madruga, para solvente benzeno, iniciador AIBN e temperatura de 50 °C.



**Figura 15** – Gráfico obtido da aplicação da equação de Mayo

Para a obtenção de um poliestireno com massa molar de 5000 g/mol aproximadamente, é necessário utilizar uma quantidade de transferidor de  $1,3 \times 10^{-3}$  M, segundo o gráfico obtido.

#### 4.5 Preparação das blendas LCP/PS

Foram preparadas 9 misturas, sendo 3 poliestirenos diferentes, com massas molares 11000, 70000 e 223000 g/mol, com o LCP ( $M_n = 9500$  g/mol e  $M_w = 24000$  g/mol). As blendas foram nomeadas de acordo com a **Tabela 18**:

**Tabela 18** - Amostras preparadas e nomenclatura.

Série	Massa Molar do PS $M_v$	Composição		
		(% / %, LCP/PS em massa)		
B1	11000 g/mol (P1)	70/30	50/50	30/70
B2	70000 g/mol (P7)	70/30	50/50	30/70
B3	223000 g/mol (Pcom)	70/30	50/50	30/70

As quantidades de materiais utilizadas para a preparação das misturas por co-precipitação estão na **Tabela 19**:

**Tabela 19** - Quantidades utilizadas para preparação das amostras por coprecipitação.

<i>Composições (% / %, LCP/PS em massa)</i>			
<b>Massa (LCP/PS) (g)</b>			
<b>Série</b>	<i>70/30</i>	<i>50/50</i>	<i>30/70</i>
B1	0,2087 / 0,0958	0,1693 / 0,1717	0,0912 / 0,2036
B2	0,2165 / 0,0918	0,1535 / 0,1546	0,0954 / 0,2097
B3	0,2129 / 0,0862	0,1509 / 0,1598	0,0921 / 0,2162

O material obtido após precipitação e secagem possuem as seguintes massas e rendimentos:

**Tabela 20** - Massa e rendimentos obtidos para as amostras por co-precipitação.

<b>massa (g) (rendimento (%))</b>			
<b>Série</b>	<i>70/30</i>	<i>50/50</i>	<i>30/70</i>
B1	0,2371 (77,8)	0,2776 (81,4)	0,2276 (77,2)
B2	0,2619 (84,9)	0,2575 (83,6)	0,2546 (83,4)
B3	0,2503 (83,7)	0,2689 (86,5)	0,2481 (80,5)

Os filmes dos polímeros puros foram preparados utilizando-se as seguintes quantidades de material:

**Tabela 21** - Quantidades de material utilizadas nas preparações dos filmes

<b>Material</b>	P1	P7	Pcom	LCP
<b>massa (g)</b>	0,3082	0,2902	0,3105	0,2684

Para a preparação das blendas por vazamento, realizou-se a rediluição do material preparado por co-precipitação, que foi utilizado, em uma pequena quantidade, para a análise por DSC.

Na preparação das blendas, quando os componentes se dissolviam com clorofórmio, após algum tempo observava-se uma separação, no próprio tubo de ensaio, que era

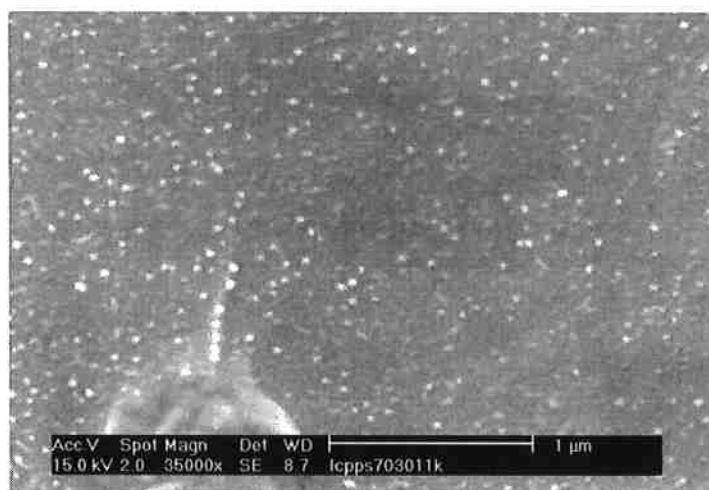
mais pronunciado para todas as composições de B3. Essa separação era visível devido a cor do LCP (marrom claro) e do PS (incolor).

A B1 mostrou-se frágil após preparação por vazamento. O filme formado era muito frágil, mesmo quando se tentou utilizar um volume menor de clorofórmio. Para os três tipos de blenda, quanto maior a quantidade de LCP na composição, mais frágil era o material. O mesmo ocorreu na preparação de um filme de LCP puro. Para a preparação de filmes de poliestireno, o que se observou foi uma fragilidade crescente para os filmes de polímero comercial, P7 e P1.

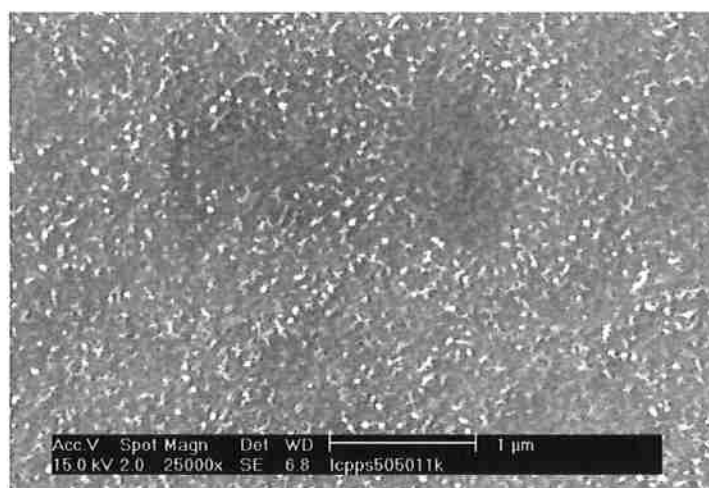
#### 4.6 Análise MEV das blendas

Para cada mistura, pelo menos duas imagens de qualidade foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, os aumentos são variáveis e estão indicados na própria imagem. Para cada blendas, foi escolhida a melhor imagem e as imagens foram obtidas da região de fratura e estão apresentadas a seguir:

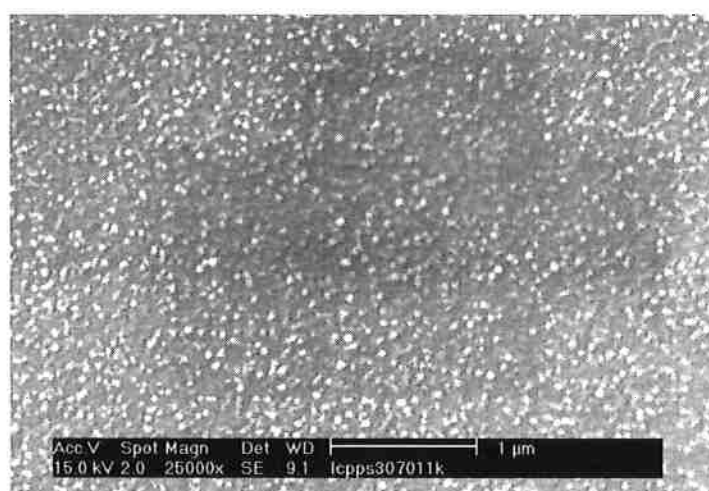
Para a *Série B1* foram obtidas as seguintes micrografias:



**Figura 16** - Micrografia da blenda B1 LCP/PS 70/30 (35000 X)



**Figura 17** - Micrografia da blenda B1 LCP/PS 50/50 (25000 X)



**Figura 18** - Micrografia da blenda B1 LCP/PS 30/70 (25000 X)

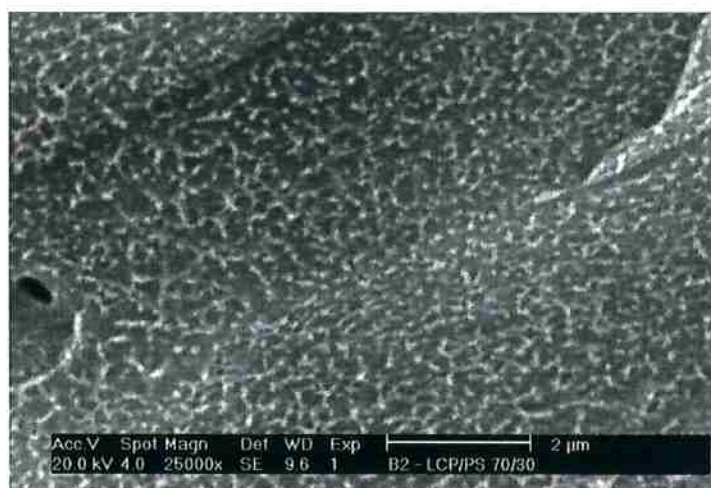
As micrografias acima revelam, para todas as faixas de composição analisadas, fases de poliestireno finamente dispersas em uma matriz de LCP. Análises quantitativas revelaram que os diâmetros das partículas de poliestireno variaram de 27 a 52 nanômetros. Elas são menores onde o poliestireno aparece em menor quantidade (70/30). Este sistema pode ser considerado microheterogêneo<sup>[49]</sup>. Além disso, não há inversão de fase, quando muda-se a composição. Isso é decorrente das diferenças de massas molares dos componentes do sistema.

Resultados semelhantes foram obtidos por diversos autores quando utilizaram compatibilizantes em seus sistemas, guardadas as devidas proporções de tamanho de fases de cada sistema. He e Liu obtiveram diminuição no tamanho dos domínios com

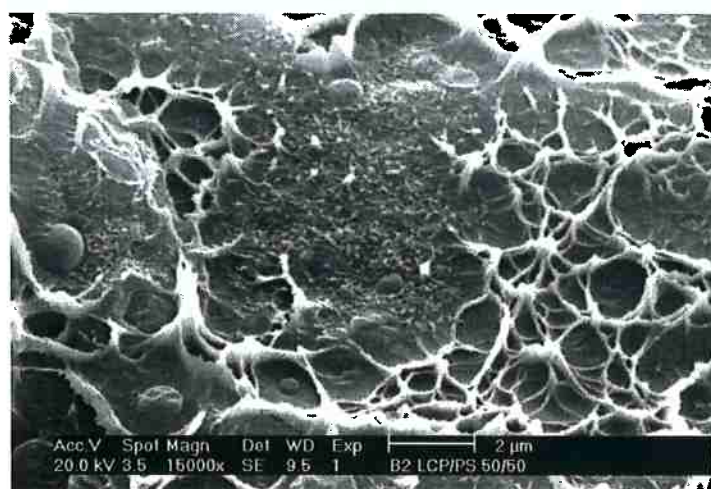
a adição de um ionômero às suas blendas com polímero líquido-cristalino<sup>[14]</sup> ou, em outro trabalho, com a utilização de poliestireno sulfonado<sup>[11]</sup>, além de melhoras a dispersão das partículas e a adesão interfacial. Chiou e colaboradores<sup>[13]</sup>, com a utilização de um copolímero como compatibilizante obteve os mesmos resultados na compatibilização de blendas de poliestireno e polímero líquido-cristalino.

Pode-se dizer que o sistema formado por polímero líquido-cristalino e poliestireno com massa molar 11000 g/mol é um sistema compatível, apesar de imiscível, pois é evidente a separação entre as fases.

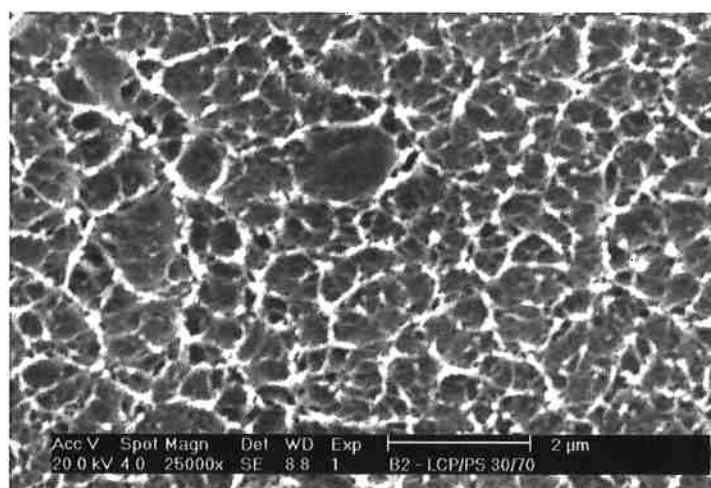
Para a *Série B2* foram obtidas as seguintes micrografias:



**Figura 19** - Micrografia da blenda B2 LCP/PS 70/30 (25000 X)



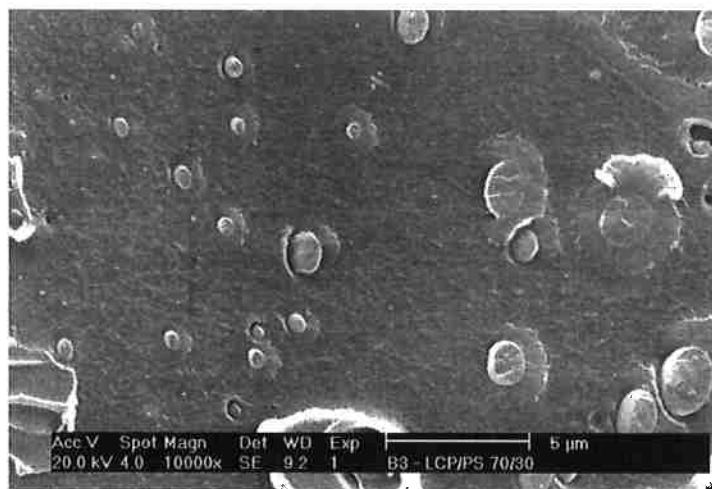
**Figura 20** - Micrografia da blenda B2 LCP/PS 50/50 (15000 X)



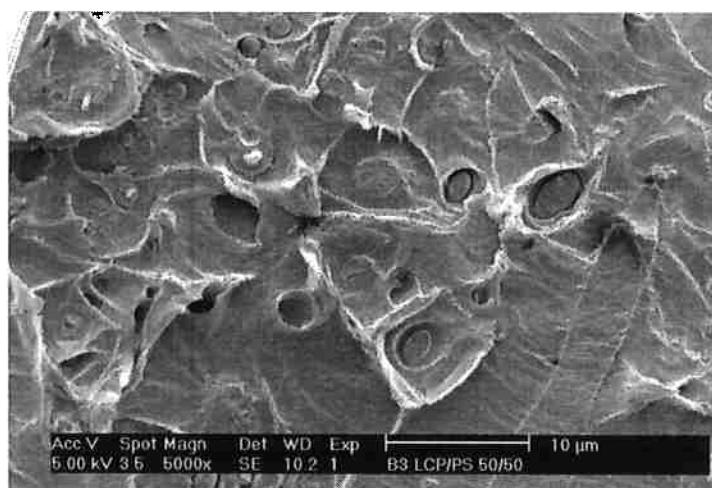
**Figura 21** - Micrografia da blenda B2 LCP/PS 30/70 (25000 X)

As micrografias de B2, mostraram, para todas as composições, uma fase bicontínua. Esta fase bicontínua é maior quando se tem 70% em peso de poliestireno na blenda. Para a blenda com 50% em peso de poliestireno, além da fase bicontínua, é possível observar uma fase dispersa de LCP com secção elipsoidal de até 2 μm de diâmetro. De uma forma geral, a porcentagem de fase PS (branca) aumentou com o aumento da quantidade de PS na composição do material. Análises quantitativas revelaram que em média tem-se 30% de fase PS para a blenda 70/30, 42% para a blenda 50/50 e 50% para a blenda 30/70. A fase em preto corresponde à fase LCP. Dessa forma, a presença de PS definiu a proporção dessa fase na microestrutura, lembrando-se que para essa série é o material componente da blenda com maior massa molar. Claramente essa blenda é imiscível, por apresentar separação de fases.

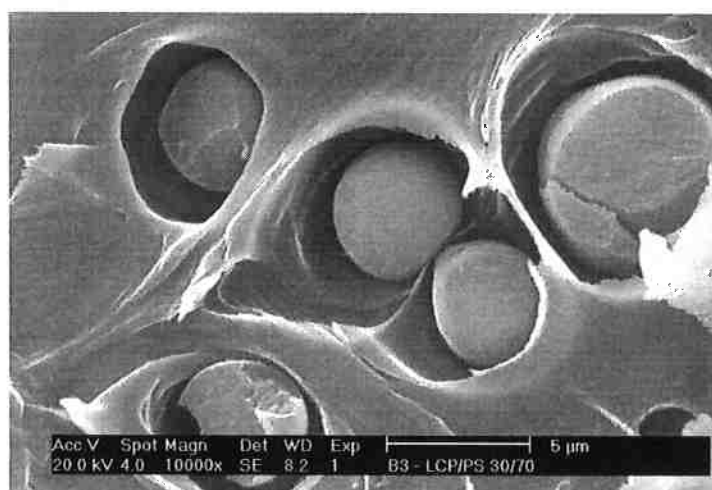
Para a *Série B3* foram obtidas as seguintes micrografias:



**Figura 22** - Micrografia da blenda B3 LCP/PS 70/30 (10000 X)



**Figura 23** - Micrografia da blenda B3 LCP/PS 50/50 (5000 X)



**Figura 24** - Micrografia da blenda B3 LCP/PS 30/70 (10000 X)

A *série B3*, como já esperado para uma blenda de polímeros líquido-cristalinos e polímeros termoplásticos comerciais, e como relatado pela literatura<sup>[11-18]</sup>, são imiscíveis. Há baixa adesão interfacial entre as fases, como pode ser observado na **Figura 24**, onde, na região de fratura, ficaram os espaços vazios onde estavam as fibras do polímero líquido-cristalino. Além disso, temos para esta série uma fase LCP com domínios de até 4 micrômetros de diâmetro (análises quantitativas revelaram diâmetros variando de 1 a 4 micrômetros e com distribuição irregular de diâmetros) e mal disperso na matriz de poliestireno. Sistemas semelhantes também foram observados na literatura<sup>[11,13-14]</sup>. Não houve inversão de fase com a mudança da porcentagem em peso dos componentes, pois há uma grande diferença entre as massas molares dos polímeros do sistema.

Comparando as três séries de blendas, pode-se dizer que, de maneira geral, que há um aumento da compatibilidade das blendas com a diminuição da massa molar do poliestireno. E, como mencionado, o primeiro sistema apresenta-se semelhante a sistemas com compatibilizantes para aumentar a adesão interfacial e o terceiro apresenta-se totalmente incompatível, como esperado.

#### 4.7 Análise por DSC

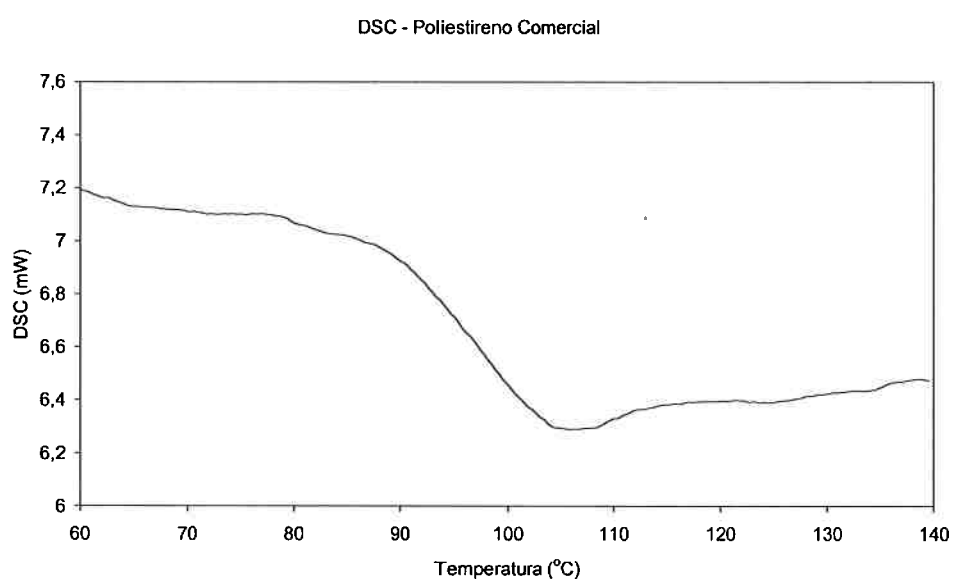
Devido à baixa densidade das blendas preparadas por co-precipitação para a análise por DSC, foi colocada uma pequena quantidade de material nas panelinhas de alumínio. As quantidades utilizadas estão na **Tabela 22**, para as blendas, 7 mg para o LCP e 7,6 mg para o poliestireno comercial, além disso, utilizou-se praticamente o dobro da quantidade na panelinha com a alumina, o material de referência.

Os gráficos foram construídos em planilha eletrônica com os dados fornecidos pelo programa do aparelho. Foram realizados dois ensaios para cada blenda, para o polímero líquido cristalino e quatro para o poliestireno comercial (é apresentado somente o último).

**Tabela 22** - Quantidade de material utilizado nas panelinhas para DSC.

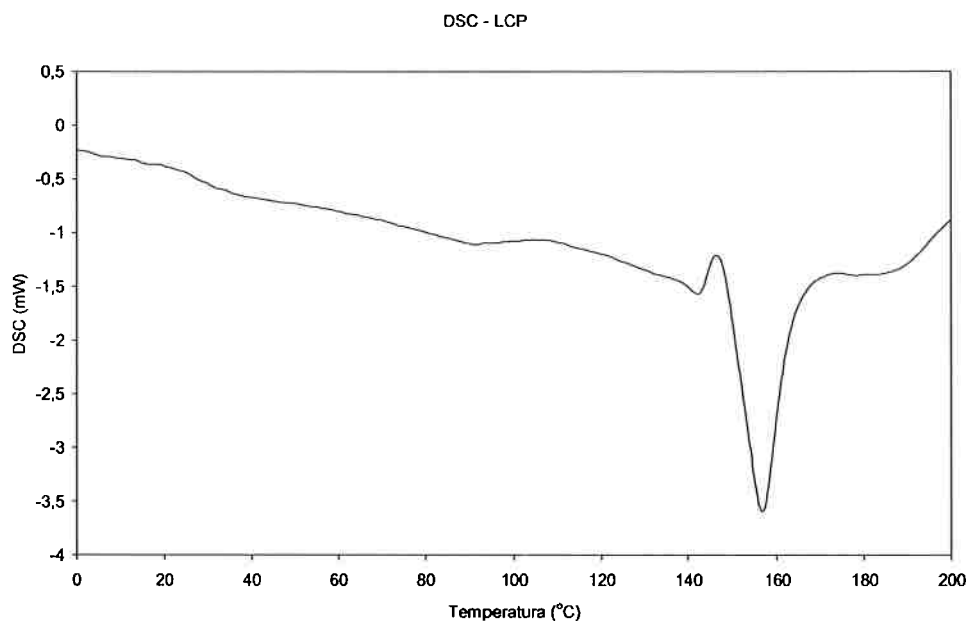
Série	massa (mg)		
	70/30	50/50	30/70
B1	2,0	4,0	2,3
B2	2,5	2,9	2,2
B3	2,7	3,2	2,2

*Para o poliestireno comercial foi obtido o seguinte gráfico DSC*

**Figura 25** - Análise DSC da amostra do PS comercial, ensaio 2.

A segunda análise para o PS comercial indica  $T_g = 98\text{ }^\circ\text{C}$ . As análises realizadas com essa amostra indicaram presença de solvente contido no material, pois a medida que foram sendo realizados os ensaios, a  $T_g$  aumentava. Por isso, o cuidado na secagem das próximas amostras foram maiores.

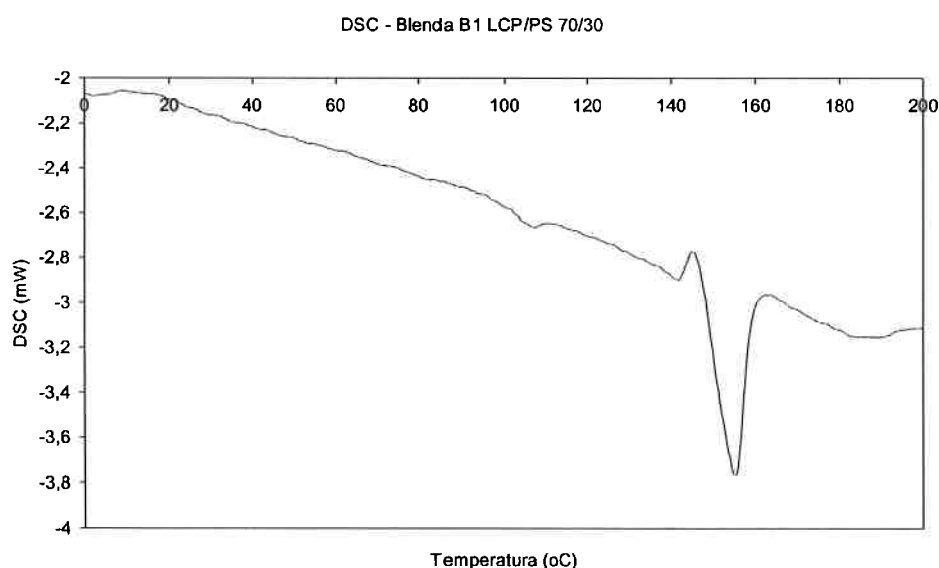
Para o polímero líquido cristalino foi obtido o seguinte gráfico DSC:



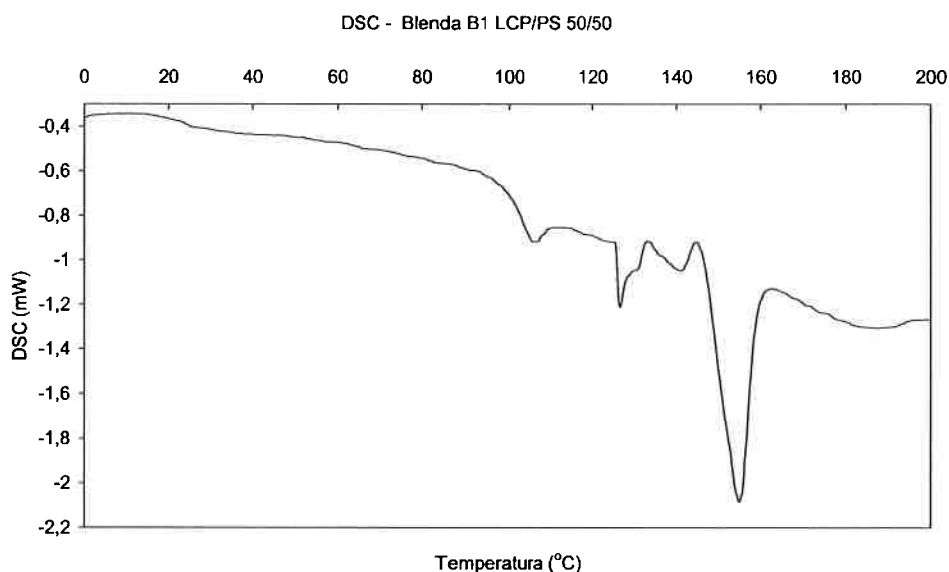
**Figura 26** - Análise DSC da amostra de LCP, ensaio 2.

As análises por DSC do polímero líquido cristalino revelaram as temperaturas de transição do material. O segundo ensaio mostrou-se mais preciso. De acordo com os gráficos temos:  $T_g = 23\text{ }^\circ\text{C}$ ; temperatura de transição cristal  $\rightarrow$  nemático  $T_{K-N} = 142\text{ }^\circ\text{C}$  e transição de líquido-cristalino nemático para líquido isotrópico  $T_{N-I} = 156,8\text{ }^\circ\text{C}$ .

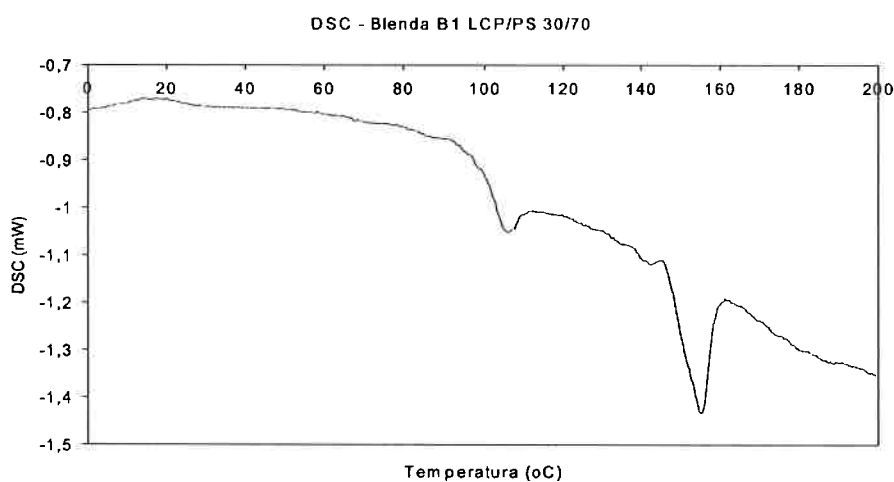
Para a Série B1 foram obtidos os seguintes gráficos DSC:



**Figura 27** - Análise DSC da blenda B1 LCP/PS 70/30, ensaio 2.



**Figura 28** - Análise DSC da blenda B1 LCP/PS 50/50, ensaio 2.

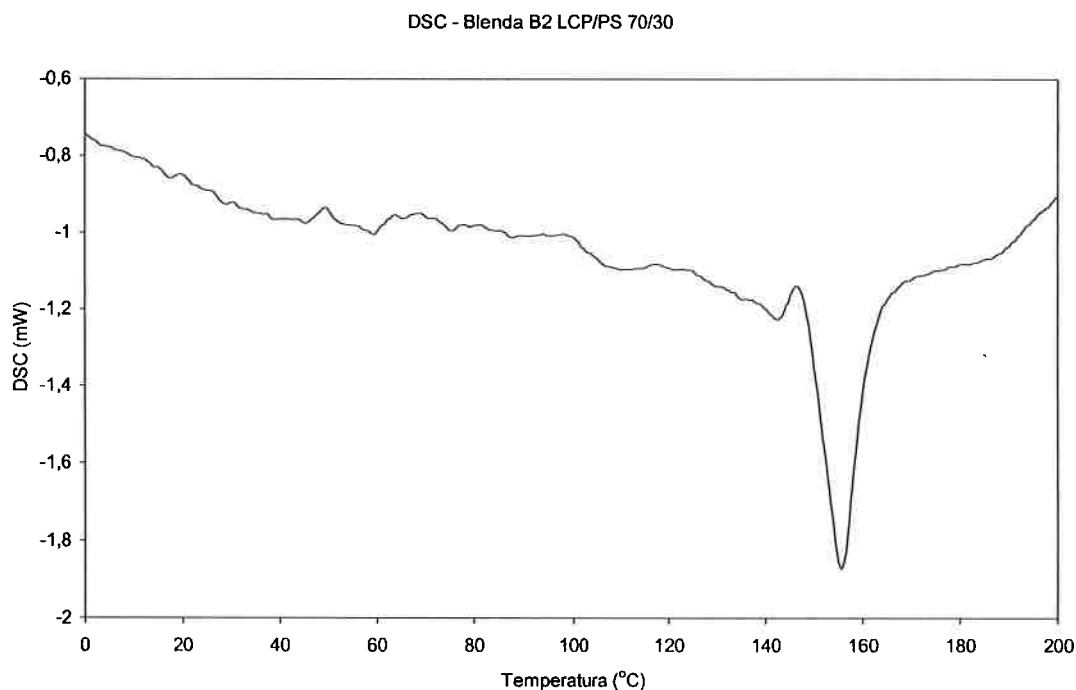


**Figura 29**- Análise DSC da blenda B1 LCP/PS 30/70, ensaio 2.

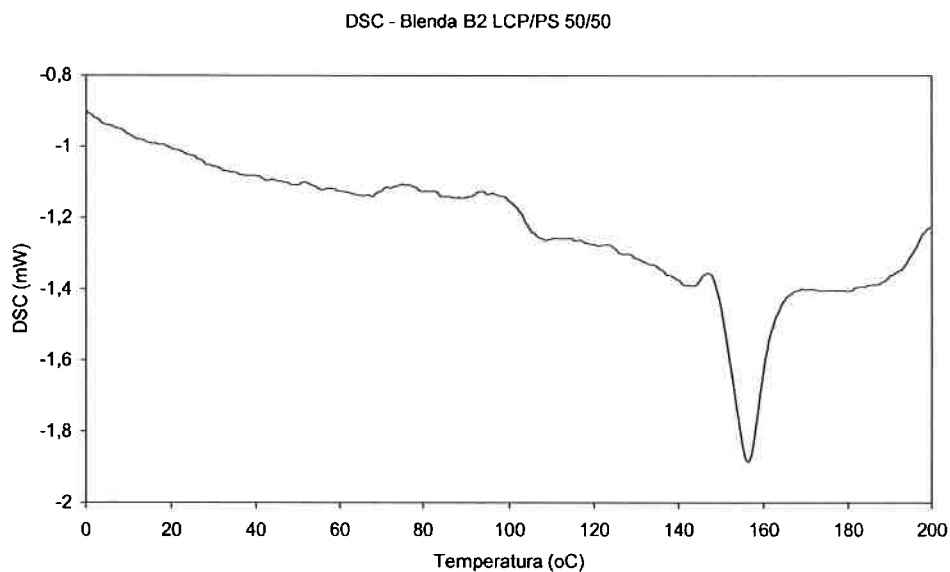
Os resultados de análises em DSC do poliestireno utilizado nestas blendas, que foi obtido na primeira etapa deste trabalho, indicam  $T_g = 76,1^\circ\text{C}$ . Essas análises foram repetidas posteriormente e deram como resultados os mesmos valores para os respectivos polímeros. De acordo com os gráficos para as blendas a  $T_g$  do poliestireno é de aproximadamente  $102^\circ\text{C}$ . Está sendo considerado esta temperatura de transição para o poliestireno puro. Mesmo se considerando uma mudança na  $T_g$ , isto não pode ser considerado um aumento de miscibilidade, pois não ocorreu uma aproximação nas  $T_g$ s dos polímeros componentes.

Os ensaios em DSC para a série B1 mostraram, para todas as faixas de composições, resultados semelhantes. As temperaturas de transição vítrea para o poliestireno e para o polímero líquido cristalino não mudaram significativamente, bem como as temperaturas de transição cristal para nemático e de nemático para isotrópico do LCP. Isso significa que as blendas são imiscíveis, pois de acordo com a literatura<sup>[11,13-14,49]</sup>, para que exista um certo grau de miscibilidade entre os componentes, deve ocorrer uma aproximação entre as suas  $T_g$ s.

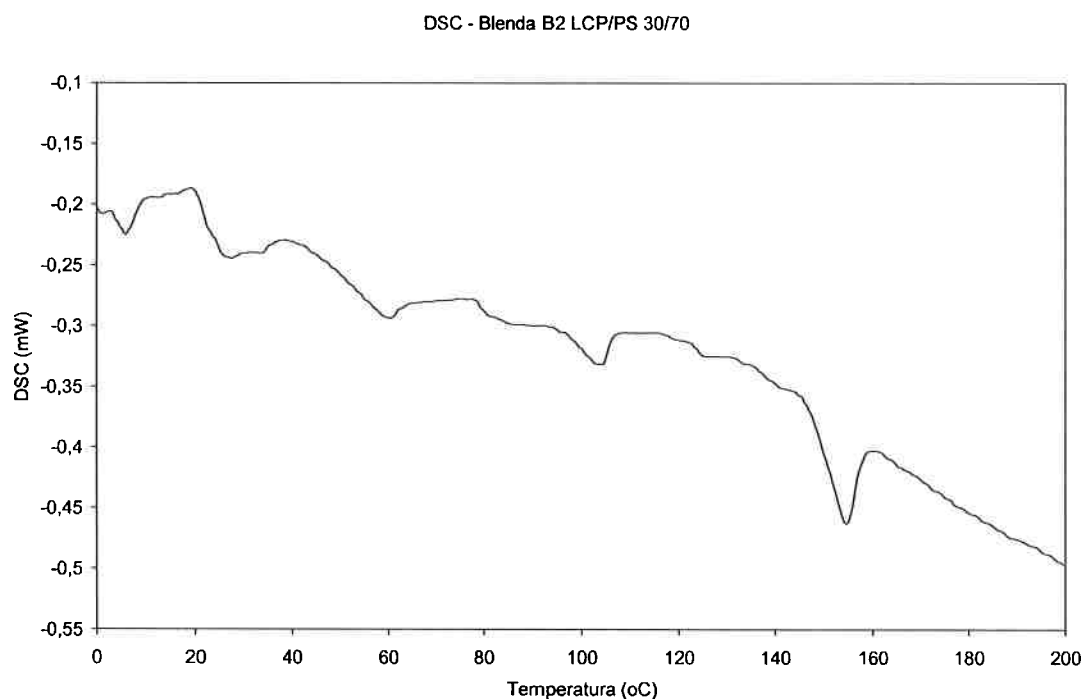
*Para a Série B2 foram obtidos os seguintes gráficos DSC:*



**Figura 30-** Análise DSC da blenda B2 LCP/PS 70/30, ensaio 2.



**Figura 31-** Análise DSC da blenda B2 LCP/PS 50/50, ensaio 2.

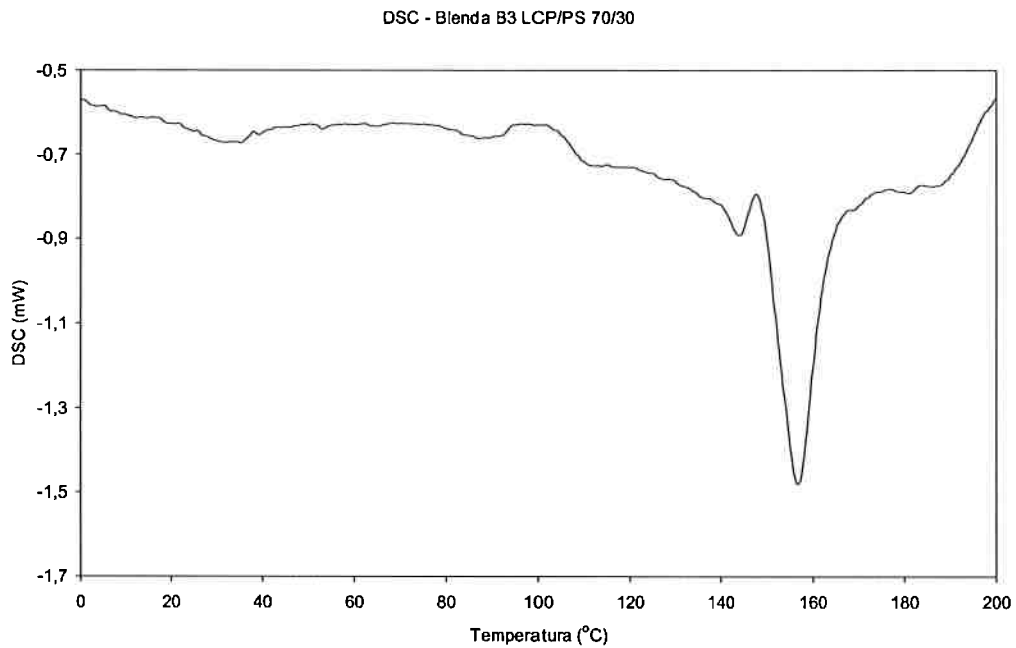


**Figura 32-** Análise DSC da blenda B2 LCP/PS 30/70, ensaio 2.

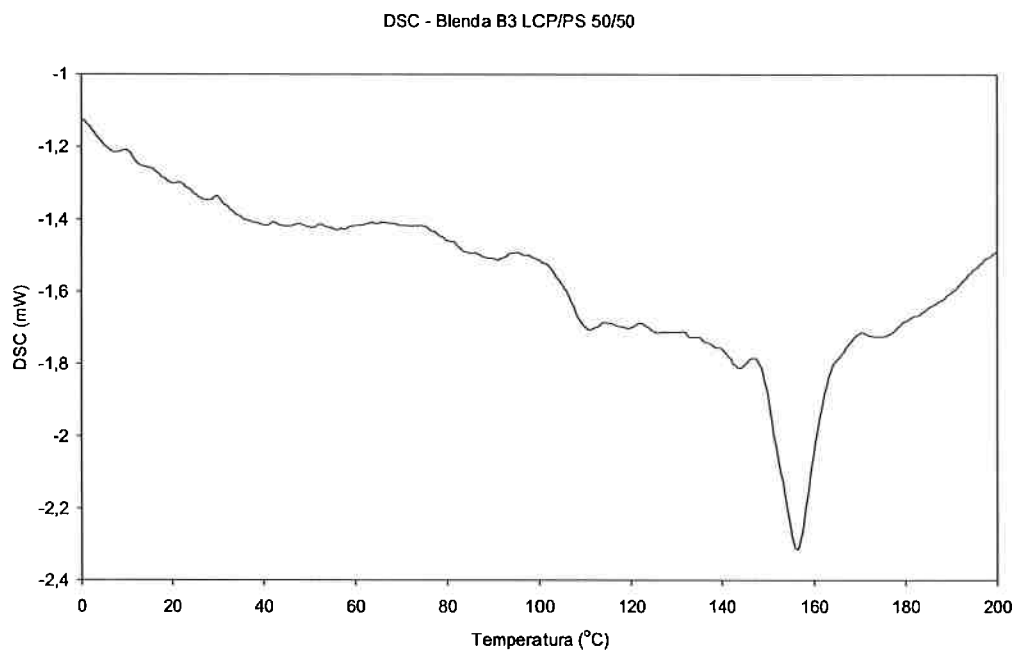
Como para a série B1, não foi detectada a temperatura de transição vítrea do poliestireno igual a 76,8 °C, como está na primeira etapa deste trabalho. A temperatura detectada para o poliestireno nestas blendas é de aproximadamente 100 °C.

Não houve mudanças significativas, para todas as composições de B2, nas temperaturas de transição vítrea do LCP, bem como as temperaturas de transição cristal para nemático e nemático para isotrópico. Isso indica, também para essa blenda, a imiscibilidade dos componentes.

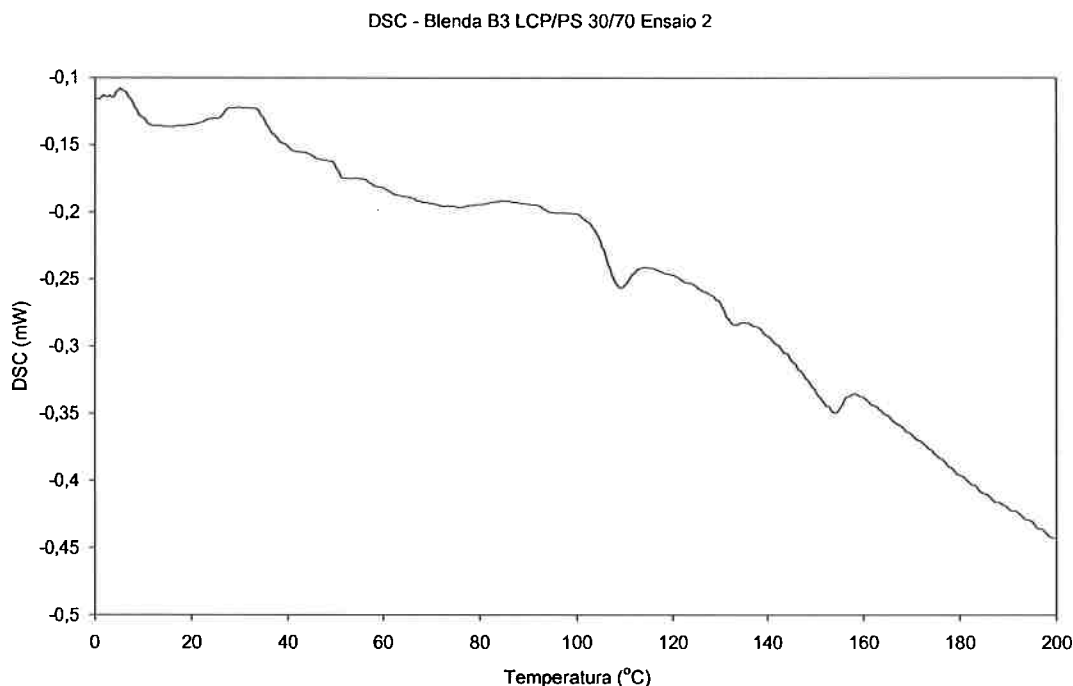
*Para a Série B3 foram obtidos os seguintes gráficos DSC:*



**Figura 33-** Análise DSC da blenda B3 LCP/PS 70/30, ensaio 2.



**Figura 34-** Análise DSC da blenda B3 LCP/PS 50/50, ensaio 2.



**Figura 35-** Análise DSC da blenda B3 LCP/PS 30/70, ensaio 2.

Como esperado para blendas compostas por LCP e polímero (poliestireno) comercial<sup>[11-18]</sup>, as temperaturas de transição de fases dos dois polímeros na blenda se mantêm, por haver imiscibilidade entre os componentes.

De forma geral, pode-se dizer que todas as blendas, para todas as composições preparadas são imiscíveis. Isso contradiz alguns resultados de morfologia de B1, que se mostrou mais compatível que as outras, e também relatados em literatura, onde ocorre, geralmente, uma aproximação das temperaturas de transição vítrea dos dois polímeros, quando há um certo grau de compatibilidade entre os componentes. He e Liu<sup>[11]</sup> obtiveram resultados semelhantes para sua blenda LCP com PS não modificado: as  $T_g$ s não mostraram mudanças significativas comparadas aos componentes puros. Outros trabalhos também mostram esse tipo de resultado<sup>[14-15]</sup> para misturas imiscíveis.

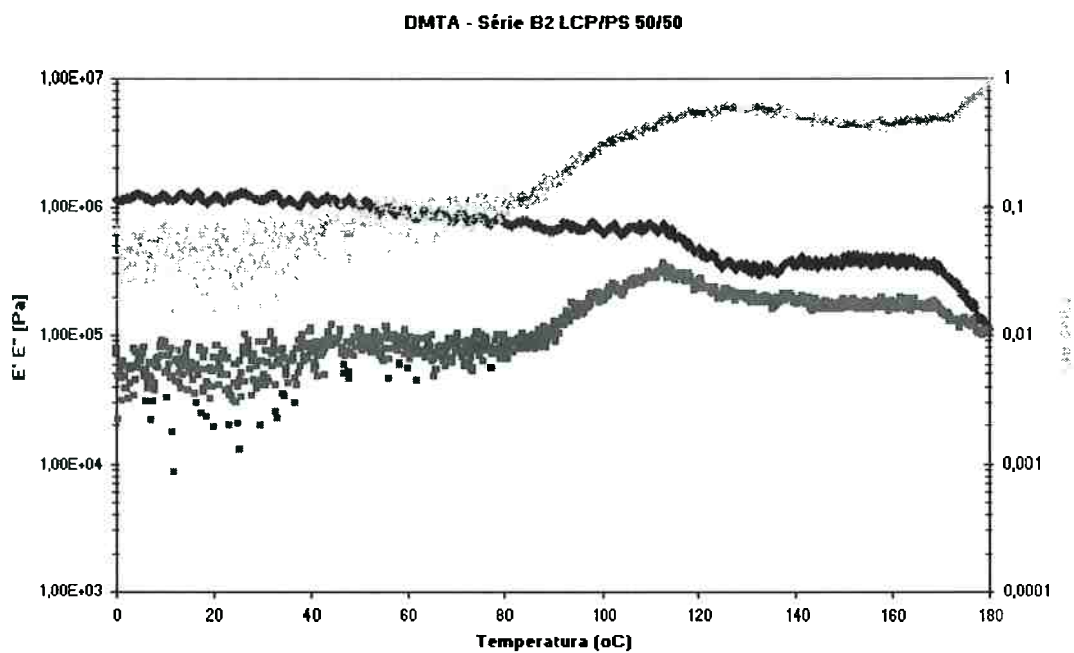
#### **4.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica das Blendas LCP/PS**

Devido aos problemas encontrados na preparação de corpos de prova adequados para a análise no equipamento DMTA, não foram realizadas algumas análises. Foram tentadas algumas alternativas para a preparação dos corpos de prova, descritos abaixo.

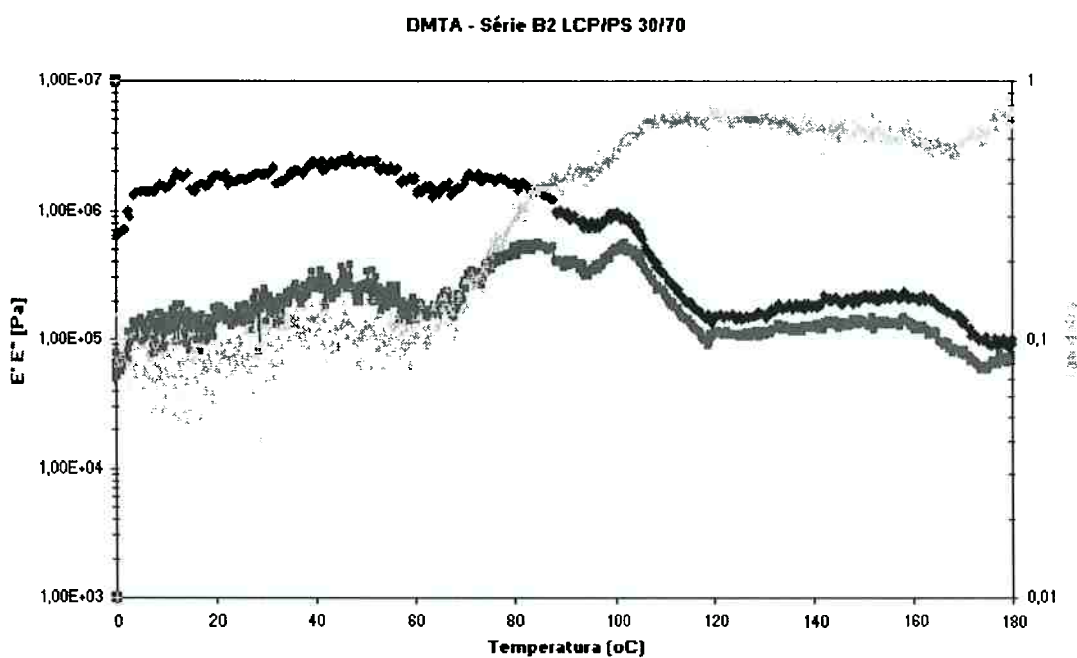
A primeira tentativa foi aumentar a quantidade de material na preparação dos filmes. Mesmo assim, os filmes ficavam frágeis e alguns não chegavam a formar um filme, impossibilitando, assim, a confecção de um corpo de prova.

A segunda tentativa foi a preparação do corpo de prova através de solubilização controlada com clorofórmio. Para isso, os filmes preparados na tentativa anterior eram superpostos e sobre eles era gotejado clorofórmio. Com isso, conseguiu-se preparar corpos de prova em forma de pequenas barras de algumas amostras de B2 (50/50 e 30/70) e B3 (70/30, 50/50 e 30/70), agora para análise por compressão. As outras amostras mostraram-se muito frágeis, mesmo assim.

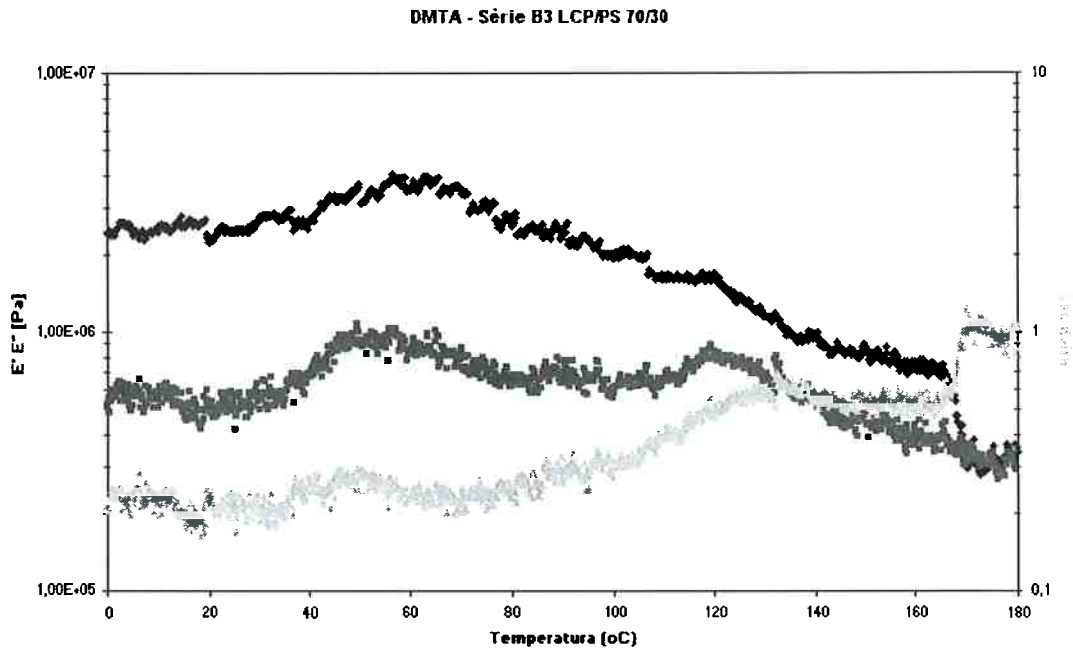
Desta forma, realizou-se os ensaios, o aparelho forneceu os dados e foram construídos os gráficos para as blendas em planilha eletrônica:



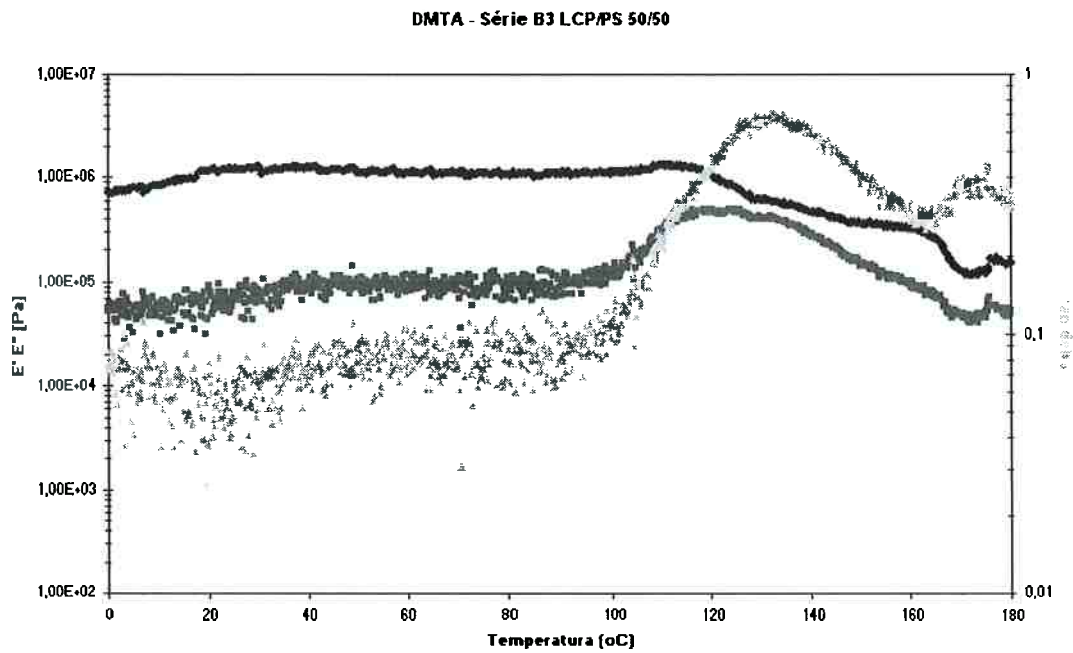
**Figura 36-** DMTA para blenda B2 50/50



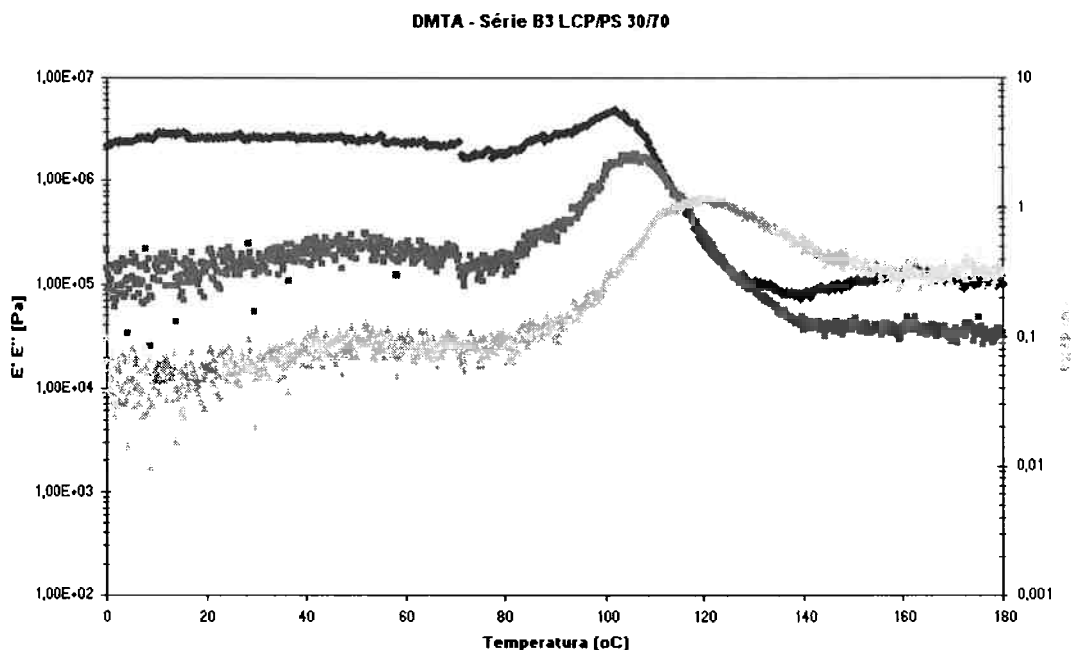
**Figura 37 -** DMTA para blenda B2 30/70



**Figura 38 - DMTA para blenda B3 70/30**



**Figura 39 - DMTA para blenda B3 50/50**



**Figura 40 - DMTA para blenda B3 30/70**

Como pode ser observado, as amostras não apresentaram resultados satisfatórios, pois para as amostras que foram realizadas sob tração, apenas o poliestireno comercial apresentou uma  $T_g$  a aproximadamente 110 °C, próximo ao obtido por análise em DSC. Já para a blenda B3 30/70, a uma certa temperatura (aproximadamente 90 °C), o material começou a fluir e o gráfico apresentou-se como uma nuvem de pontos, impossibilitando as análises. Além disso, não detectou-se valores de  $T_g$  correspondentes à do LCP.

Para os materiais analisados sob compressão, o gráfico apresenta uma nuvem de pontos no início da análise, que impossibilita obter o valor de  $T_g$  do LCP, que poderiam confirmar os dados obtidos por DSC. Além disso, como a amostra não apresentava superfície plana, dados como módulo de armazenamento, não correspondem aos valores reais que poderiam ser obtidos por essa blenda. De forma geral, os dados obtidos, infelizmente, não são convenientes para análise.

Verifica-se com essas análises que os módulos  $E'$  e  $E''$  e tangente delta possuem praticamente os mesmos valores para uma dada temperatura e para uma mesma série de blendas (B2 e B3). Podem ser identificadas as seguintes transições para as

amostra da série B2 e algumas da série B3: 100 °C e 170 °C, correspondentes à transição vítrea do poliestireno e a transição líquido-cristalino nemático para líquido isotrópico do LCP respectivamente. Essas temperaturas correspondem a aproximadamente as mesmas temperaturas observadas nas análises anteriores DSC (102 e 156,8 °C, p respectivamente). Isso confirma que as blendas da série B2 são imiscíveis.

#### **4.9 Discussão sobre a miscibilidade das blendas LCP/PS deste trabalho**

Apesar de todos os imprevistos e problemas encontrados, pode-se dizer que todas as blendas preparadas formam sistemas imiscíveis.

Com o objetivo de obter blendas miscíveis, preparou-se poliestireno com baixa massa molar, pois, da termodinâmica, é conhecido que cadeias mais curtas são mais miscíveis em outras fases devido ao ganho de entropia ser maior que a perda de entalpia<sup>[49]</sup>. Além disso, como já mencionado, os polímeros líquido-cristalinos são imiscíveis na maioria dos polímeros comerciais como o poliestireno e na literatura, muitas tentativas de compatibilização foram feitas, sejam elas por adição de um terceiro componente ou modificação do poliestireno para obtenção de interações específicas.

As análises utilizadas nesta pesquisa para verificação de miscibilidade entre o poliestireno e o LCP são as mais utilizadas na literatura, por fornecer resultados compatíveis.

De forma geral, os resultados obtidos da microscopia eletrônica, mostraram que as blendas com poliestireno de massa molar média viscosimétrica igual a 11000 g/mol apresentaram-se mais compatíveis do que as blendas com PS com 70000 g/mol e, como já era esperado, por sua vez, também mais compatíveis que as blendas de PS com 230000 g/mol, apesar dos resultados das análises em DSC não confirmarem isso. Para todas as análises não foi observada uma aproximação significativa entre as  $T_g$ s, que poderia representar um certo grau de interação entre os polímeros

constituintes. Além disso, as análises realizadas em DMTA para as blendas da série B2 e B3 confirmaram os resultados das análises realizadas por DSC, sobre a imiscibilidade dessas blendas.

## 5. CONCLUSÕES

As análises de massa molar viscosimétrica apresentaram resultados satisfatórios. Como exemplo podemos dizer que o resultado de GPC de análise de massa molar do poliestireno comercial ficou muito próxima da análise viscosimétrica do mesmo polímero. Conclui-se que a massa molar obtida é inversamente proporcional à concentração de transferidor de cadeia na solução, fato verificado na construção do gráfico a partir da equação de Mayo para as amostras de poliestireno preparadas de forma controlada.

Em relação às blendas poliméricas conclui-se que as blendas com poliestireno de baixa massa molar são mais compatíveis que as de alta massa molar. Porém, como revelado pelas micrografias, a blenda B1 apresenta domínios separados, o que quer dizer que essa blenda é imiscível. O mesmo ocorre para a blenda B2 e B3. Os resultados de análises por DSC confirmaram a imiscibilidade de B2 e B3, porque as mesmas temperaturas de transição que foram observados para os polímeros puros apareceram para os polímeros na blenda. O mesmo ocorreu com B1, resultado que é incompatível, de certa forma, com os resultados das micrografias. Por DMTA obteve-se valores próximos aos obtidos em análises anteriores de DSC, que confirmam a imiscibilidade das blendas da série B2 e B3.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] PRIDDY, D. B. **Recent advances in styrene polymerization**, *Advances in polymer science*, volume 3, 1994, p. 69-114.
- [2] COLOMBANI, D. **Chain-growth control in free radical polymerization**, *Prog. Polymer Science*, Volume 22, 1997, p.1649-1720.
- [3] GARCIA RUBIO, L. H. **Studies in free radical polymerization**, *Macromolecules Symposia*, Volume 111, 1996, p.265-280.
- [4] **The initiation step in radical chain polymerization**, INTERNET, [http://islnotes.cps.msu.edu/trp/back/fre\\_init.html](http://islnotes.cps.msu.edu/trp/back/fre_init.html).
- [5] COWIE, J. M. G. **Polymer Chemistry and Physics of Modern Materials**, Chapman and Hall, 2<sup>nd</sup> ed. , New York, 1991.
- [6] FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, 14<sup>th</sup> ed., Ithaca and London, 1990.
- [7] BEVINGTON, J. C., BREUER, S. W., HUCKERBY, T. N., HUNT B. J., JONES, R. **Further study of fluorinated derivatives of benzoyl peroxide as initiators of radical polymerizations: Kinetic chain lengths and related quantities**, *European Polymer Journal*, Volume 34, 1998, p. 539-542.
- [8] MURTHY, K. S., GANESH, K., KISHORE, K. **Poly(styrene disulfide) and poly(styrene tetrasulfide) as chain transfer agents in the radical polymerization of styrene**, *Polymer*, Volume 37, 1996, p. 5541-5543.
- [9] DE LA FUENTE, J. L., MADRUGA, E. L. **Homopolymerization of methyl methacrylate and styrene: Determination of the chain-transfer constant from the Mayo Equation and the number distribution for *n*-Dodecanethiol**, *Journal of Polymer Science*, Volume 38, 2000, p. 170-178.
- [10] **Polymer Liquid Crystals**, Internet, <http://plc.cwru.edu/>
- [11] HE, J., LIU, J. **Miscibility enhancement of modified polystyrene blends with a liquid crystalline polymer**, *Polymer*, Volume 40, 1999, p. 959-969.
- [12] ZHAO, X., HU, X., YUE, C. Y., DU, X., ZHOU Q., **Synthesis, Characterizations, and Application of Semi-Interpenetrating Liquid**

- Crystalline Polymer Networks LCP/PS**, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 76, 2000, p. 1141-1150.
- [13] CHIOU, Y.-P., CHANG, D.-Y., CHANG, F.-C., ***In situ* compatibility of polystyrene and liquid crystalline polymer blends**, *Polymer*, Volume 37, 1996, p. 5653-5660.
- [14] HE, J., LIU, J., **Compatibilization by Sulfonate Ionomers in Polyblends with Thermotropic Liquid Crystalline Polymers**, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 67, 1998, p. 2141-2151.
- [15] WEISS, R. A., GHEBREMESKEL, Y., CHARBONNEAU, L., **Miscible blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and sulfonated polystyrene ionomers**, *Polymer*, Volume 41, 2000, p. 3471-3477.
- [16] LA MANTIA, F. P., SCAFFARO, R., MAGAGNINI, P. L., PACI, M., MINKOVA, L. I., MITEVA, TS., **Effect of the Components' Molar Mass and the Mixing Conditions on the Compatibilization of PE-LCP Blends by PE-g-LCP Copolymers**, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 71, 1999, p. 603-613.
- [17] CHEN, W., WU, J., JIANG, M., **Phase Behaviour and Phase Separation in Blends of a Liquid Crystalline Polymer and an Amorphous Polymer Containing Hydrogen-Bonding Interaction**, *Macromolecular Chem. Phys.*, Volume 8, 1998, p. 1683-1689.
- [18] MINKOVA, L., VELCHEVA, M., MAGAGNINI, P., **Crystallisation and Morphology of Fibres Prepared from Compatibilized Blends of Polyethylene with a Liquid Crystalline Polymer**, *Macromolecular Materials and Engineering*, Volume 281, p. 7-13.
- [19] WEISS, R. A., HUH, W., NICOLAIS, L., **Novel Reinforced Polymers Based on Blends of Polystyrene and a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer**, *Polymer Eng. Sci.*, Volume 27, 1987, p.684-691.
- [20] MITHAL, A. K., TAYEBI, A., LIN, C. H., **In-situ Composite Fibers: Blends of Liquid Crystalline Polymer and Poly(ethylene terephthalate)**, *Polymer Eng. Sci.*, Volume 31, 1991, p.1533-1538.

- [21] CROTEAU, J. F., LAIVINS, G. V., **Study and Control of Phase Morphology in Liquid Crystal Polyester - Poly(alkylene terephthalate) Blends**, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 39, 1990, p.2377-2394.
- [22] LENZ, R. W., RAO, C., REDDY, C. R., BAFNA, S., BHATTACHARYA, S., **Comparative Studies of the Phase Behavior of Liquid Crystalline Components in Closely Related Blends and Copolyesters**, *Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics*, Volume 27, 1989, p.2117-2130.
- [23] VERHOOGT, H., LANGELANN, H. C., VAN DAN, J., DE BOER, A. P., **Blends of a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer and a Thermoplastic Elastomer. I: Mechanical Properties and Morphology**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 33, 1993, p.754-763.
- [24] KISS, G. D., **Melt Blend of Non-thermotropic and Thermotropic Wholly Aromatic Polyesters**, *Chem. Abstr.*, 1985, (104), 208359x.
- [25] LA MANTIA, F. P., VALENZA, A., PACI, M., MAGAGNINI, P. L., **Rheology-Morphology Relationships in Nylon 6/ Liquid Crystalline Polymer Blends**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 30, 1990, p. 7-12.
- [26] DAI, C. et al., **Polymer Blends Containing Thermotropic Liquid Crystalline Polyester and Polyamides**, *Chem. Abstr.*, 1988, (109), 111300m.
- [27] KISS, G. D., **In Situ Compounds: Blends of Isotropic Polymers and Thermotropic Liquid Crystalline Polymers**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 27, 1987, p.410.
- [28] KYU, T., ZHUANG, P., **Phase Segregation in Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester and Polycarbonate Blends**, *Chem. Abstr.*, 1988, 20549h.
- [29] EICKMAN, N. C., **Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Blend with Reduced Surface Abrasion**, *Chem. Abstr.*, 1984, (101), 92257u.
- [30] FRIEDRICH, K., HESS, M., KOSFELD, R., **Investigation of Blends Containing Coil Polymers and Thermotropic Main-chain Polymers**, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, Volume 16, 1988, p.251-263.
- [31] BEERY, D., KENIG, S., SIEGMANN, A., **The Mechanism of Skin-Core Morphology Formation in Extrudates of Polycarbonate/Liquid**

- Crystalline Polymer Blends**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 33, 1993, p.1548-1558.
- [32] LIN, Q., JHO, J., YEE, A. F., **Effect of Drawing on Structure and Properties of a Liquid Crystalline Polymer and Polycarbonate In-situ Composite**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 33, 1993, p.789-797.
- [33] SWAMINATHAN, S., ISAYEV, A. I., **In-situ composites - Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer and Isotropic Polyetherimide**, *Chem. Abstr.*, 1987, (107), 237789e.
- [34] COHEN-ADDAD, S., STEIN, R. S., ESNAUT, P., **Liquid Crystalline Polyester and Polysulphone Mixtures: Observation of Phase Separation and Aggregation**, *Polymer*, Volume 32, 1991, p.2319-2324.
- [35] GOLOVOY, A., KOZLOWSKI, M., NARKIS, M., **Characterization of Thermotropic Liquid crystalline Polyester/Polysulfone Blends**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 32, 1992, p. 854-860.
- [36] LI, W., JIN, X., LI, G., JIANG, B., **Phase Behaviour in Thermotropic Liquid crystalline Polymer and Polyarylethersulfone Blends**, *European Polymer Journal*, Volume 30, 1994, p. 325-328.
- [37] KIMURA, M., PORTER, R. S., **Compatibility of Poly(butylene terephthalate) with a Liquid Crystalline Copolyester**, *Journal of Polym. Science*, Volume 22, 1984, p.1697-1699.
- [38] SCHLEE, T., SALAMON, L., HINRICHSSEN, G., KOSSMEHL, G., **Blends of Alkyloxy-substituted Liquid-crystalline Aromatic polyesters and Copolyesters with Poly(ethylene terephthalate)**, *Makromol. Chem.*, Volume 194, 1993, p.2771-2777.
- [39] MEHTA, S., DEOPURA, B. L., **Fibers from Blends of PET and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 33, 1993, p.931-936.
- [40] LA MANTIA, F. P., CANGIALOSI, F., PEDRETTI, ROGGERO, A., **Extrusion, Spinning and Injection Moulding of Blends of Poly(ethylene Terephthalate) with liquid Crystalline Polymers**, *European Polymer Journal*, Volume 29, 1993, p.671-677.

- [41] DUTTA, D., WEISS, R. A., KRISTAL, K., **Liquid Crystalline Polymer/Fluoropolymer Blends: Preparation and Properties of Unidirectional "Prepregs" and Composite Laminates**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 33, 1993, p.838-844.
- [42] ZHONG, Y., XU, J., JENG, H., **Blend of Poly(ether ether ketone) with a Thermotropic Liquid Crystalline Polyester. I. The Morphology, Crystallization and Melting Behavior**, *Polym. Journal*, Volume 24, 1992, p.999-1007.
- [43] ISAYEV, A. I., SUBRAMANIAN, P. R., **Blends of a Liquid crystalline Polymer with Poly(ether ether ketone)**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 32, 1992, p.85-93.
- [44] BLIZARD, K. G., HAGHIGHAT, R. R., **Processing and Properties of Polyimide melt Blends Containing a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer**, *Polym. Eng. Sci.*, Volume 33, 1993, p.799-807.
- [45] IKENAGA, Y. et al., **Composition of Liquid Crystalline Polyesters for Molding of Gears**, *Chem. Abstr.*, 1987, (106), 177513c.
- [46] GENS, J et al., **Mixtures of Polycarbonate - Polysiloxane Block Cocondesates and Thermotropic Polymers and their Preparation and Use as Molding, Filaments, Fibers and Films**, *Chem. Abstr.*, 1987, (108), 113530g.
- [47] KAWABUCHI, H., MATSUMOTO, T., **Heat and Fire-resistant Polyester Blends**, *Chem. Abstr.*, 1987, (108), 168620z.
- [48] AKKAPEDDI, M. et al., **Thermotropic Compositions Containing Thermotropic Oligomers**, *Chem. Abstr.*, 1986, (105), 210333y.
- [49] SPERLING, L. H. **Polymeric Multicomponent Materials, an Introduction**, John Wiley & Sons, INC, New York, 1998.
- [50] TAIMOORI, M., MODARRESS, H., MANSOORI, G. A., **Generalized Flory-Huggins Model for Heat-of-Mixing and Phase-Behavior Calculations of Polymer-Polymer Mixtures**, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 78, 2000, p.1328-1340.
- [51] HLAVATÁ, D., HORÁK, Z., HROMÁDKOVÁ, J., LEDNICKÝ, F., PLESKA, A., **Compatibilization of Polystyrene/Polypropylene Blends by Styrene-**

- Butadiene Block Copolymers with Differing Polystyrene Block Lengths,**  
*Journal of Polymer Science*, Volume 37, 1999, p.1647-1656.
- [52] HONG, B. K., Jo, W. H., **Effects of Molecular Weight of SEBS triblock copolymer on the morphology, impact strength, and rheological property of syndiotactic polystyrene/ethylene-propylene rubber blends,**  
*Polymer*, Volume 41, 2000, p.2069-2079.
- [53] **Polymer Handbook** editado por Brandrup J., Immergut E. H., 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [54] **Standard Test Method for transition temperatures of polymers by thermal analysis,** ASTM, Designation: D 2418-82, 1988.
- [55] WANG S.H., COUTINHO F.M.B., GALLI G. & CHIELLINI E. **Copolímeros em Bloco Termotrópicos Poliestireno-Poli(Metil - 1,4-Dioxifenileno-4,4'-Dicarbonil-1,10-Dibenzoil-Oxi-Decano): 1. Síntese e Caracterização**  
*Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1996, Out/Dez, 38-44.
- [56] CALLISTER, W. D., **Materials Science and Engineering - An Introduction,**  
John Wiley & Sons, 5<sup>th</sup> ed. , New York, 1999.