**RENATO MATRONIANI** 

MISTURAS DE POLIESTIRENO E POLIÉSTER LÍQUIDO-CRISTALINO

São Paulo 2015

## **RENATO MATRONIANI**

# MISTURAS DE POLIESTIRENO E POLIÉSTER LÍQUIDO-CRISTALINO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Livre Docente Wang Shu Hui

São Paulo 2015

## **RENATO MATRONIANI**

# MISTURAS DE POLIESTIRENO E POLIÉSTER LÍQUIDO-CRISTALINO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Livre Docente Wang Shu Hui

São Paulo 2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em responsabilidade única do autor e com a a	relação à versão original, sob anuência de seu orientador.
São Paulo, de	de
Assinatura do autor:	
Assinatura do orientador:	

Catalogação-na-publicação

Matroniani, Renato MISTURAS DE POLIESTIRENO E POLIÉSTER LÍQUIDO-CRISTALINO / R. Matroniani -- versão corr. -- São Paulo, 2015. 97 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 1.Blendas Poliméricas 2.Polímero Líquido-cristalino 3.Síntese de polímeros

I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor, pela força e pela vitória dadas durante mais esta jornada em minha vida.

À professora Wang Shu Hui pelas orientações e apoio durante todo o período do meu Mestrado.

À minha família, minha esposa Cinthia e meu filho Pedro Henrique, pelo incentivo e compreensão durante os momentos em que não pude estar presente para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Bruno Geoffroy Scuracchio, Creso de Franco Peixoto, Danilo Justino Carastan e Níkolas Sinji Harada pelo incentivo e colaboração neste trabalho.

#### RESUMO

Polímeros líquido-cristalinos (LCPs) e poliestirenos comerciais são imiscíveis. A literatura relata melhoria na miscibilidade dessas blendas através da utilização de polímeros modificados. Misturas de polímeros com baixa massa molar são mais miscíveis do que blendas similares com polímeros de alta massa molar. Neste trabalho, blendas de poliestireno sintetizado com baixa massa molar (M<sub>v</sub> = 11000 e 70000 g/mol) e poliestireno comercial (M<sub>v</sub> = 223000 g/mol) e polímero líquidocristalino termotrópico sintetizado, poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10dibenzoil-oxi-decano) ( $M_n = 9500 \text{ g/mol}, M_w = 24000 \text{ g/mol}, M_w/M_n = 2,5$ ), foram preparadas por solubilização em clorofórmio e por coprecipitação. A ocorrência ou não da miscibilidade nas amostras foram estudadas através da viscosimetria, de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Os resultados obtidos foram comparados com as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises quantitativas das micrografias MEV das misturas de LCP com PS 11000 g/mol revelaram que os diâmetros das partículas de PS variaram de 27 a 52 nanômetros em blendas (PS/LCP) com composição relativa em massa de 70/30, 50/50, 30/70, formando uma estrutura micro-heterogênea. Já as misturas formadas com PS com  $M_v$  = 70000 g/mol apresentaram estrutura cocontínua para as mesmas composições de blendas, que confirmam a imiscibilidade das mesmas, conforme observado por DSC e DMTA.

Palavras-chave: Blendas. Compatibilização. Análise térmica. Microscopia.

#### ABSTRACT

Liquid crystal polymers (LCPs) and commercial polystyrene blends are known to be immiscible. The literature reports improvements on miscibility through polymer modification. Mixtures of amorphous isotropic polymers with low molar mass are more miscible than similar blends with high molar mass polymers. In this work, blends of synthesized polystyrenes with low molar masses ( $M_v = 11000 e 70000$ g/mol) and commercial polystyrene ( $M_v = 223000$  g/mol), and synthesized thermotropic liquid crystal polymer poly(methyl-1,4-dioxiphenylene-4,4'-dicarbonyl-1,10-dibenzoyl-oxydecane), ( $M_n = 9500 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 24000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 2.5$ ) were prepared by solubilization in chloroform and co-precipitation. The presence or absence of miscibility in the samples were studied by viscometry, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanic thermal analysis (DMTA). The results are compared to the morphology observed by scanning electron microscopy (SEM). Quantitative analysis of the micrographs of the blends by SEM showed that the blends with PS 11000 g/mol showed diameters of the PS particles in the range 27-52 nanometers at all compositions, forming a micro-heterogeneous structure. In contrast, the blends formed with PS Mw = 70000 g/mol showed co-continuous structure for the blends, confirming the immiscibility as observed by DSC and DMTA.

Key-words: Blends. Compatibilization. Thermal analysis. Microscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Decomposição Térmica do Peróxido de Benzoíla, produzindo duas
espécies ativas15
Figura 2: Eventual reação do radical formado pela decomposição do peróxido de
benzoíla15
Figura 3: Estrutura dos polímeros líquido-cristalinos [27]23
Figura 4: Representação das estruturas básicas de LCP (a) nemática (b) esmética
(c) colestérica [28]24
Figura 5: Esquema de polarização da luz [68]33
Figura 6: Curva (h <sub>sp</sub> /c) versus c para polímeros compatíveis e incompatíveis [74]35
Figura 7: estrutura química do poliéster líquido-cristalino poli(metil-1,4-dioxifenileno-
4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano) [78]39
Figura 8: Viscosímetro Ubbelohde [19]41
Figura 9: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - amostra P148
Figura 10: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P249
Figura 11: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P350
Figura 12: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P451
Figura 13: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P552
Figura 14: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P653
Figura 15: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P754
Figura 16: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P855
Figura 17: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra de poliestireno
comercial
Figura 18: Curvas DSC das amostras P1, P2, P3, P4, P7 e PS comercial no segundo
ciclo de aquecimento58
Figura 19: Curva DSC do polímero líquido cristalino no segundo aquecimento59
Figura 20: Micrografia da blenda B1 LCP/PS 70/30 (35000 X)61
Figura 21: Micrografia da blenda B1 LCP/PS 50/50 (25000 X)62
Figura 22: Micrografia da blenda B1 LCP/PS 30/70 (25000 X)62
Figura 23: Micrografia da blenda B2 LCP/PS 70/30 (25000 X)63
Figura 24: Micrografia da blenda B2 LCP/PS 50/50 (15000 X)63
Figura 25: Micrografia da blenda B2 LCP/PS 30/70 (25000 X)64
Figura 26: Micrografia da blenda B3 LCP/PS 70/30 (10000 X)65

Figura 27: Micrografia da blenda B3 LCP/PS 50/50 (5000 X)65
Figura 28: Micrografia da blenda B3 LCP/PS 30/70 (10000 X)66
Figura 29: Análises DSC da blenda B1 LCP/PS 70/3068
Figura 30: Análises DSC da blenda B1 LCP/PS 50/5068
Figura 31: Análises DSC da blenda B1 LCP/PS 30/7069
Figura 32: Análises DSC da blenda B2 LCP/PS 70/30
Figura 33: Análises DSC da blenda B2 LCP/PS 50/50
Figura 34: Análises DSC da blenda B2 LCP/PS 30/7071
Figura 35: Curvas DSC da blenda B3 LCP/PS 70/3072
Figura 36: Curvas DSC da blenda B3 LCP/PS 50/5072
Figura 37: Curvas DSC da blenda B3 LCP/PS 30/7073
Figura 38: DMTA no modo compressão para blenda B2 50/5075
Figura 39: DMTA no modo compressão para blenda B2 30/7075
Figura 40: DMTA no modo compressão para blenda B3 70/3076
Figura 41: DMTA no modo compressão para blenda B3 50/5076
Figura 42: DMTA no modo compressão para blenda B3 30/7077
Figura 43: Fotografias obtidas em microscópio óptico de transmissão em
aquecimento, para a amostra B1 LCP/PS 70/30 (200X)80
Figura 44: Fotografias obtidas em microscópio óptico de transmissão em
aquecimento, para a amostra B2 LCP/PS 70/30 (200X)81
Figura 45: Fotografias obtidas em microscópio óptico de transmissão em
aquecimento, para a amostra B3 LCP/PS 50/50 (200X)83
Figura 46: Análise viscosimétrica de todos os polímeros e blendas da série B184
Figura 47: Análise viscosimétrica de todos os polímeros e blendas da série B285
Figura 48: Análise viscosimétrica de todos os polímeros e blendas da série B286

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidades dos componentes para preparação das amostras de
poliestireno
Tabela 2: Quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino na solução para
co-precipitação
Tabela 3: Quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino (vazamento)40
Tabela 4: Massas de poliestireno utilizadas nas análises em DSC42
Tabela 5: Resultados das polimerizações46
Tabela 6: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P148
Tabela 7: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P249
Tabela 8: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P350
Tabela 9: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P450
Tabela 10: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P551
Tabela 11: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P652
Tabela 12: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P753
Tabela 13: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P854
Tabela 14: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra de PS
comercial55
Tabela 15: Resultados finais das análises de massas molares – amostras P1 a P8.
Tabela 16: Resultados das análises em DSC. 58
Tabela 17: Amostras preparadas e nomenclatura60
Tabela 18: Quantidades (g) utilizadas para preparação das amostras por co-
precipitação60
Tabela 19: Massa e rendimentos obtidos para as amostras por co-precipitação60
Tabela 20: Quantidades de material utilizadas nas preparações dos filmes60
Tabela 21: Quantidade de material utilizado nas panelinhas para DSC67

# SUMÁRIO

1 OBJETIVO E INTRODUÇÃO	.12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.13
2.1 Polimerização de Estireno	.13
2.1.1 Cinética de polimerização via radicais livres no estado estacionário	.17
2.1.2 Transferência de cadeia	.20
2.2 Análise da Massa Molar de Polímeros por Viscosidade Intrínseca	.21
2.3 Polímeros líquido-cristalinos	.23
2.4 Misturas poliméricas	.24
2.4.1 Análises para caracterização da miscibilidade de polímeros	.29
2.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.29
2.4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	.31
2.4.1.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	.31
2.4.1.4 Microscopia óptica de transmissão com luz polarizada e estágio a que	nte
(MO)	.32
2.4.1.5. Viscosimetria	.34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	.36
3.1 Solventes e reagentes	.36
3.2 Polimerização de Estireno	.36
3.2.1 Purificação do monômero	.37
3.2.2 Purificação do iniciador de cadeia	.37
3.2.3 Polimerização	.38
3.3 Preparação das blendas LCP/PS	.39
3.3.1 Preparação das misturas LCP/PS por co-precipitação	.39
3.3.2 Preparação dos filmes dos polímeros e das misturas LCP/PS por vazamento	<b>)</b> 40
3.4 Determinação de massa molar por viscosimetria	.40
3.4.1 Limpeza do viscosímetro	.40
3.4.2 Preparação das soluções de poliestireno e das blendas LCP/PS	.40
3.4.3 Medida da viscosidade em viscosímetro Ubbelohde	.41
3.4.4 Análise de dados	.42
3.5 Análise das propriedades térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial	.42
3.6 Análise por MEV	.43
3.7 Preparação das amostras para DMTA e ensaio no modo de tração	.43

3.8 Preparação das amostras para DMTA e ensaio no modo de compressão	44
3.9 Análise por microscopia óptica com luz polarizada e estágio quente para	as
blendas LCP/PS	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Polimerização de Estireno	46
4.2 Determinação da viscosidade intrínseca e massa molar	47
4.2.1 Amostra P1	47
4.2.2 Amostra P2	48
4.2.3 Amostra P3	49
4.2.4 Amostra P4	50
4.2.5 Amostra P5	51
4.2.6 Amostra P6	52
4.2.7 Amostra P7	53
4.2.8 Amostra P8	54
4.2.9 Amostra de Poliestireno Comercial	55
4.3 Caracterização dos homopolímeros por DSC	57
4.4 Preparação das blendas LCP/PS	59
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura das blendas LCP/PS	61
4.6 Caracterização das blendas por DSC	67
4.7 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica das Blendas LCP/PS	74
4.8 Microscopia óptica com luz polarizada com aquecimento das blendas	78
4.9 Viscosimetria de soluções diluídas das blendas	83
4.10 Considerações sobre a miscibilidade das blendas deste trabalho	86
5 CONCLUSÕES	88
6 REFERÊNCIAS	90

### **1 OBJETIVO E INTRODUÇÃO**

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a influência da massa molar do poliestireno (PS) na compatibilidade de blendas formadas por poliestireno e o poliéster líquido-cristalino poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano).

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, 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 "*commodities*", respectivamente.

Há uma vasta literatura sobre o assunto. Porém, sistemas formados por polímeros termoplásticos comerciais e polímeros líquido-cristalinos (LCPs) apresentam-se, em sua maior parte, imiscíveis [1-8], devido à baixa adesão interfacial entre o LCP e o termoplástico [5].

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 [9-11], filamentos, fibras, filmes e peças moldadas [12-14].

O trabalho consistiu na síntese de poliestireno com diferentes massas molares através do controle do sistema reativo, seguida da caracterização da massa molar e das propriedades térmicas dos polímeros obtidos. Alguns desses polímeros preparados e um poliestireno comercial foram utilizados para a preparação de blendas com o poliéster líquido-cristalino poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano). Essas blendas foram caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e óptica (MO), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e viscosimetria.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Polimerização de Estireno

É conhecido que o estireno é um dos monômeros mais antigos e estudados. 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 coordenação-inserção (estéreo-específica, usando iniciadores Ziegler-Natta ou metalocenos), com a utilização de diferentes iniciadores.

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, ao contrário da polimerização em massa, pois esta reação é muito exotérmica. Rocha e colaboradores [15] afirmam que a polimerização em solução também traz a vantagem do controle da massa molar do polímero. Porém, na polimerização em solução, pode ocorrer transferência de cadeia para o solvente e deve-se remover o solvente residual do polímero formado ao final da reação. Por isso, deve-se escolher com cuidado o solvente a ser utilizado.

De acordo com Priddy [16], praticamente todo o poliestireno no mundo é produzido via radicais livres, e na maioria das vezes, por processo contínuo de polimerização. Pode-se dizer que a produção contínua é a mais viável economicamente, pois os outros processos possíveis em batelada - suspensão e emulsão – produzem poliestirenos com rendimentos menores.

Segundo Colombani [17], a polimerização via radicais livres é muito importante para a indústria de síntese de polímeros, principalmente para os polímeros comerciais, como o poliestireno e polietileno, pois é uma forma de produção 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. A Dow Chemical Company foi a pioneira na produção de poliestireno em 1938 [16]. 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 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 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 p das ligações carbono-carbono do monômero são desfeitas, gerando um centro ativo ligado ao mero. A propagação deste centro ativo leva à formação da macromolécula até que ocorra a reação de terminação, quando o centro ativo é extinto. Pode ser definida, então, uma sequência 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*, quando ocorre o fim do crescimento da cadeia.

*Iniciação da cadeia:* O iniciador de cadeia (I) 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 ( $\mathbf{R}$ ·):

#### $I \rightarrow 2R$ .

O iniciador peróxido de benzoíla (Figura 1a) é largamente usado em pesquisas em laboratório e comercialmente. Ele se decompõe termicamente gerando duas espécies ativas do radical benziloxi (Figura 1b), conforme ilustrado na Figura 1:



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

Eventualmente, pode ocorrer uma segunda reação, oriunda também da decomposição do iniciador (Figura 1a), gerando como espécie ativa o radical fenil (Figura 2b), conforme ilustrado na Figura 2:



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

O peróxido de benzoíla é um dos iniciadores com maiores tempos de meia-vida [18]. 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.

O fator de eficiência ou eficiência f em criar cadeias poliméricas do iniciador varia de 0,3 a 0,8 [19]. Flory [21] descreve que 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 [22].

*Crescimento da cadeia:* O crescimento da cadeia é um processo rápido. Segundo dados de Cowie [19], 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:

$$RM_n \cdot + M_1 \rightarrow RM_{n+1} \cdot$$

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 [19].

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 [17].

Podemos esquematizar a terminação por combinação pela reação:

$$R_1 \cdot + R_2 \cdot \rightarrow P_{1+2}$$

Onde  $R_1$ · é o radical 1,  $R_2$ · é o radical 2, e  $P_{1+2}$  é cadeia polimérica formada pela combinação dos radicais 1 e 2.

E podemos esquematizar a terminação por desproporcionamento pela reação:

$$R_1 \cdot + R_2 \cdot \rightarrow P_1 + P_2$$

Onde  $P_1 \in P_2$  são as cadeias poliméricas formadas pelo desproporcionamento dos radicais 1 e 2.

Segundo García-Rubio [22], os resultados sugerem que para o estireno 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. Cowie [19] 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, para Bevington e colaboradores [23], 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, como descrito na Figura 1, por:

$$I \xrightarrow{k_d} 2R \cdot$$

onde I é o iniciador, R· é o radical formado na decomposição do iniciador e k<sub>d</sub> é a constante de decomposição do iniciador. A velocidade desta reação é dada pela eq. (1):

$$v_i = 2 k_d f [I] \qquad \qquad \text{eq. (1)}$$

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

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

$$\mathbf{R} \cdot + \mathbf{M} \xrightarrow{k_i} RM \cdot$$

onde M é o monômero e  $k_i$  é a constante de iniciação da reação. A velocidade desta reação pode ser escrita como (eq. 2):

$$v_i = k_i [R \cdot ][M] \qquad \qquad \text{eq. (2)}$$

Relacionando-se as equações (1) e (2), e sabendo que  $[I] = 2 [R \cdot ]$  e no estado estacionário  $k_i = k_t$  ( $k_t$  é a constante de terminação da reação), chega-se a eq. (3):

$$k_i = k_t = \frac{4k_d f}{[M]}$$
 eq. (3)

#### 2) Propagação

Corresponde a conversão do monômero em polímero, ou seja, é o crescimento da cadeia. A velocidade desta reação é dada pela eq. (4):

$$v_p = k_p[M][M \cdot] \qquad \qquad \text{eq. (4)}$$

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

#### 3) Terminação

No caso da polimerização do estireno, 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:

$$R_1 M_n \cdot + R_2 \cdot \xrightarrow{k_t} R_1 M_n R_2$$

No estado estacionário,  $v_i = v_t$  e considerando os radicais presentes predominantemente radicais poliméricos, para a reação de dois radicais temos assim (eq. 5):

$$2 k_t [M \cdot ]^2 = 2 k_d f[I]$$
 eq. (5)

 $[M \cdot]$  pode ser obtida pela eq. (6):

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{fk_d[l]}{k_t}} \qquad \text{eq. (6)}$$

E então:

$$v_p = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \qquad \text{eq. (7)}$$

O comprimento cinético da cadeia pode ser escrito da seguinte forma (eq. 8), considerando condições estacionárias [19]:

$$\bar{v} = \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t v_p}$$
 eq. (8)

19

Como a terminação é por combinação:

$$2\overline{v} = x_n$$
 eq. (9)

onde  $x_n$  corresponde ao número de unidades repetitivas, ou seja:

$$x_n = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t v_p}$$
 eq. (10)

Substituindo o valor de  $v_p$ :

$$x_n = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_t}}}$$
 eq. (11)

temos então que:

$$x_n = \frac{k_p[M]}{(k_t f k_d[I])^{\frac{1}{2}}}$$
 eq. (12)

Como  $x_n$  é igual a razão entre a massa molar média numérica do polímero ( $\overline{M_n}$ ) e a massa molar do monômero ( $M_o$ ), pode-se assim relacionar a massa molar do polímero com as concentrações de monômero e iniciador (eq. 13):

$$\overline{M_n} = \frac{M_0 k_p [M]}{(k_t f k_d [I])^{\frac{1}{2}}}$$
 eq. (13)

Os valores para as constantes  $k_p$ ,  $k_t \in k_d$  são encontrados no Polymer Handbook [24].

Conclui-se, então, que a massa molar do polímero é inversamente proporcional à raiz quadrada da concentração do iniciador. E assim, com dados da 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 Bevington e colaboradores [23], o aumento na concentração do iniciador utilizado, derivado do peróxido de benzoíla, diminuiu sensivelmente a massa molar do polímero obtido por eles.

Segundo Priddy [16], 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 a modelagem 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. Pode ocorrer também transferência do radical livre para outra molécula. Com essa transferência, a cadeia de origem do radical para de crescer. A reação de transferência de cadeia pode assim ser esquematizada como:

$$RM_m \cdot + XY \otimes RM_m X + Y \cdot$$

onde  $M_m$  · é o mero com centro ativo, R é o restante da cadeia e XY é o agente de transferência de cadeia. O novo radical formado poderá iniciar uma nova cadeia polimérica.

Num sistema de polimerização, pode ocorrer a transferência de cadeia para o monômero, iniciador, polímero, solvente ou agente de transferência de cadeia, adicionado intencionalmente para o controle de massa molar. Compostos orgânicos sulfurados são comumente usados como agentes transferidores de cadeia em polimerização de monômeros vinílicos [25]. Esse agente pode ser um mercaptano, que possui em sua molécula o grupo S-H, que apresenta uma ligação fraca, mais susceptível a ruptura que a ligação C-H [19].

Como a adição de um agente de transferência de cadeia diminui a massa molar do polímero formado, não é necessária a adição de uma grande quantidade de iniciador. Porém, como observado por La Fuente e Madruga [26], as condições de polimerização onde se utilizam agentes transferidores de cadeia e baixas concentrações de iniciador requerem longos tempos de polimerização para se obter bons rendimentos, tornando estas polimerizações, portanto, menos produtivas.

Como consequência da transferência de cadeia, temos uma diminuição no tamanho da cadeia, conforme mostra a equação de Mayo (eq. 14) [19]:

$$\frac{1}{x_n} = \left(\frac{1}{x_n}\right)_0 + C_s \frac{[S]}{[M]}$$
 eq. (14)

onde  $\frac{1}{x_n}$  é o inverso do número de unidades repetitivas do polímero formado com a adição de agente de transferência 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 agente de transferência de cadeia,  $C_s$  é a constante de transferência de cadeia, [S] é a concentração do agente de transferência de cadeia e [M] é a concentração de monômero. Conhecendo-se  $C_s$  da equação de Mayo, podem ser determinadas as razões  $\frac{[S]}{|M|}$  necessárias para graus de polimerização específicos desejados.

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

Ao se preparar uma solução com polímero, a interação favorável deste com o solvente causa um aumento de suas dimensões, resultando em uma alteração da 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 [19]. De fato, pode-se relacionar a viscosidade do solvente puro e a viscosidade da solução a 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 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  $(h/h_0)$ . Essas razões são iguais à viscosidade relativa  $(h_r)$ , eq. (15):

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \qquad \qquad \text{eq. (15)}$$

Da viscosidade relativa chega-se à viscosidade específica, pela relação (eq. 16):

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(t-t_0)}{t_0}$$
 eq. (16)

Se o valor da viscosidade específica for expresso como uma quantidade reduzida, dividindo-se  $h_{sp}$  pelo valor da concentração c, e extrapolando para  $c \rightarrow 0$ , de acordo com a relação (eq. 17):

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \qquad \text{eq. (17)}$$

o intercepto é a viscosidade intrínseca [h], que é um parâmetro característico do polímero em um determinado solvente. Mais precisamente, o valor de [h] 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 [19].

Um outro método de extrapolação é feito utilizando-se o valor da viscosidade relativa, através da relação (eq. 18):

$$\frac{\log \eta_r}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c, \qquad \text{eq. (18)}$$

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

As medidas de tempo de escoamento para o solvente e as soluções podem ser realizadas em viscosímetros em U, como os modelos "Cannon-Fenske" ou o viscosímetro de diluição Ubbelohde. Viscosímetros de diluição são práticos, pois a concentração pode ser alterada *in situ* [19]. Isso é muito útil quando é desejável ou necessário medir uma série de concentrações.

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

Com o valor de [h], em um dado sistema formado por polímero e solvente, é possível obter o valor de  $M_v$  (massa molar média viscosimétrica), através da equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M_{v}^{a} \qquad \qquad \text{eq. (19)}$$

As constantes *K* e *a* podem ser determinadas por calibração com um polímero de massa molar conhecida, através da construção do gráfico  $\log[\eta]$  versus  $\log M$  [19].

Essas constantes também são encontradas no Polymer Handbook [24]. Em geral, os

## 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. 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.

valores destas constantes são específicos para uma dada faixa de massa molar.

Os polímeros líquido-cristalinos possuem diferentes configurações, onde mesógenos são incorporados à cadeia de duas formas: fazendo parte da cadeia principal (MCLCP) e como cadeias laterais (SCLCP) [27], conforme ilustrado na Figura 3:



Figura 3: Estrutura dos polímeros líquido-cristalinos [27].

Os cristais líquidos podem ser divididos em duas classes: *termotrópicos*, onde a fase líquido-cristalina é observada no estado fundido; e *liotrópicos*, onde a fase líquido-cristalina é observada ao dissolver-se em um líquido.

As pesquisas levaram à identificação de três tipos de estruturas cristalinas básicas para LCPs: nemática, colestérica e esmética (Figura 4) [19,28].



Figura 4: Representação das estruturas básicas de LCP (a) nemática (b) esmética (c) colestérica [28].

Na estrutura nemática (a), os segmentos líquido-cristalinos apresentam-se alinhados e paralelos ao campo de força aplicado, com ordenação de longo alcance. Na estrutura esmética (b), os segmentos líquido-cristalinos apresentam-se arranjados lado a lado com orientações específicas, compondo lamelas sobrepostas, permitindo uma grande variedade de fases em função da inclinação em relação ao campo aplicado; o grau de ordenação é maior do que a nemática. A estrutura colestérica (c) é formada por planos contendo estrutura nemática, entretanto a orientação relativa entre os planos vizinhos sequenciais está deslocada de um ângulo fixo [20,29], formando o conjunto uma hélice que pode ser definida pelo comprimento do passo e pelo número de planos que apresenta em cada passo.

Polímeros líquido-cristalinos termotrópicos com estrutura nemática são os mais utilizados no mercado, pois apresentam vantagem sobre os liotrópicos [29]. Esses materiais, quando obtidos por injeção ou extrusão, apresentam propriedades mecânicas comparáveis a metais ou polímeros reforçados com fibras, levando-os a possuir a denominação de "autorreforçados". 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 [poli(*p*-fenileno tereftalamida] são utilizadas. Há também muitas pesquisas em aplicações ópticas desses materiais [27]. LCPs são materiais interessantes em certas aplicações tecnológicas devido às suas características mecânicas e reológicas [1], resultantes de sua elevada anisotropia molecular, além de apresentarem processabilidade e estabilidade dimensional [30].

#### 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 elasticidade, 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 os polímeros "commodities", respectivamente.

É conhecido que sistemas formados por polímeros termoplásticos comerciais e polímeros líquido-cristalinos apresentam-se, em sua maior parte, imiscíveis [1-8,30], devido à baixa adesão interfacial entre o LCP e o termoplástico [5]. Existe na literatura estudos sobre misturas de LCP com poliestireno (PS) [1-3,5,30-32], polietileno (PE) [6,8], polipropileno (PP) [33-36], elastômero termoplástico poli(éterester) (TPEE) [37], poliamidas (PA) [9,39-42], policarbonatos (PC) [10,43-46], polieterimida (PEI) [41,47], polissulfona (PSU) [48-50], poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(tereftalato de butileno) (PBT) [51-54], polímero fluorado [55], poli(éteréter-cetona) (PEEK) [50,56,57], poliimida (PI) [58] e copolímero de estireno e vinil fenol (PVPh) [59], 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 [9-11], filamentos, fibras, filmes e peças moldadas [12-14].

Os LCPs são conhecidos por formar fibras de reforço quando misturados com polímeros líquido-cristalinos [3,30,36,42,60]. No entanto, quando há imiscibilidade entre esses materiais as propriedades mecânicas desejadas não são alcançadas, de acordo com a lei das misturas [1], pois no caso de blendas poliméricas, as propriedades mecânicas estão fortemente relacionadas com a compatibilidade de seus componentes.

De acordo com Sperling [61], 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 (eq. 20):

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \qquad \qquad \text{eq. (20)}$$

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 [61,62] 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 a estabilidade de fases. Nesta teoria estão envolvidos termos como temperatura, número de segmentos de cadeia e parâmetro de interação polímero-polímero (c), relacionando-o com o calor de mistura (eq. 21):

$$\chi_1 = \frac{\Delta H_M}{kTN_1\nu_2} \qquad \qquad \text{eq. (21)}$$

onde os subscritos 1 e 2 correspondem a polímeros 1 e 2, k é a constante de Boltzmann,  $N_1$  é o número de meros de polímero 1 e n<sub>2</sub> é a fração em volume de polímero 2.

Temos que a energia livre de mistura (eq. 22):

$$\Delta G_M = kT (N_1 \ln \nu_1 + N_2 \ln \nu_2 + \chi_1 N_1 \nu_2) \qquad \text{eq. (22)}$$

Quando  $\Delta G_M > 0$ , a separação de fase ocorre espontaneamente [59,61]. 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:  $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial v_2^2}\right) < 0$ . Para valores positivos de  $\chi_1$ , o sistema irá se separar [59,61].

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 graftizado [59] e há estudos sobre a modificação de um dos polímeros da mistura, de modo a obter 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. De acordo com Sperling [61], as terminações das cadeias poliméricas tendem a estar mais concentradas na interface do que os meios das cadeias. Além disso, moléculas mais curtas tendem a se localizar na interface. Se tivermos mais cadeias curtas, teremos um aumento da área de interface entre os componentes e, consequentemente, diminuição da energia de interface.

A adição de um componente (compatibilizante) à mistura é um método muito utilizado para melhorar a adesão interfacial. Hlavatá e colaboradores [63] utilizaram copolímeros em bloco estireno-butadieno (SBR), 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.

Eastwood e colaboradores [59] estudaram a compatibilização de diversas blendas através da modificação da interface entre os dois polímeros componentes. Eles controlaram a microestrutura dos polímeros com o objetivo de otimizar as pontes de hidrogênio e assim melhoraram a compatibilidade entre eles. Isso foi possível usando polímeros modificados contendo grupos funcionais carbonila ou éter, cujo oxigênio pode interagir com o hidrogênio do outro polímero. Também estudaram a melhoria de compatibilidade através da utilização de copolímeros em bloco. Nos dois casos a melhora da compatibilidade foi observada através da resistência à fratura na interface entre os dois polímeros.

Resultados semelhantes foram obtidos por Hong e Jo [64], 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 de polietileno graftizado com LCP (PE-*g*-LCP) foi estudado por La Mantia e colaboradores [6]. O copolímero realmente compatibiliza a mistura, mas o efeito é mais pronunciado quando a matriz é de polietileno de baixa massa molar, pois esta matriz apresenta maior penetração de segmentos de polietileno do PE-*g*-LCP se comparada a uma matriz de polietileno de alta massa molar. As análises em microscopia eletrônica de varredura mostraram fases mais dispersas para misturas compatibilizadas.

Zhao e colaboradores. [2] caracterizaram e utilizaram LCP/PS com redes interpenetrantes (IPNs) com eficácia na compatibilização de misturas de poli (óxido de fenileno) (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 espectroscopia no infravermelho, observou-se diferenças nas frequências de absorção (número de onda) entre os espectros das blendas LCP/PS que formavam IPNs em relação aos componentes separados, atribuídas às interações que ocorrem entre as cadeias. As análises por calorimetria exploratória diferencial mostraram a aproximação das 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 [3] estudaram misturas de poliestireno e poliéster líquido cristalino. Essa mistura foi compatibilizada pela adição do copolímero estirenometacrilato de glicidila, alcançada pela reação entre os grupos funcionais epóxi presentes no copolímero com os grupos funcionais do LCP durante a fusão, reduzindo a tensão interfacial. Análises por microscopia eletrônica de varredura mostraram domínios formados por lamelas da 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 [1,4] e também por Weiss e colaboradores [5].

He e Liu [1,4] observaram que o poliestireno sulfonado (PSS) se apresentava miscível em LCP, ao contrário do poliestireno não modificado. Eles chegaram a essa conclusão através da observação das T<sub>g</sub>s correspondentes aos componentes puros e uma única T<sub>g</sub> 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, formada por glóbulos do componente em menor quantidade para blendas com poliestireno não modificado [1]. Em outro trabalho [4] os mesmos autores observaram resultados semelhantes, obtidos por DSC, para blendas de poliestireno sulfonado com polissulfona, policarbonato e polieterimida.

Weiss e colaboradores [5] observaram em análises térmicas dinâmico-mecânicas (DMTA) de blendas miscíveis de LCP com poliestireno sulfonado, a presença de um único pico de tangente d, indicando que a blenda possui uma única T<sub>g</sub> intermediária entre as T<sub>g</sub>s dos componentes puros, resultado de acordo com as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) realizadas.

### 2.4.1 Análises para caracterização da miscibilidade de polímeros

Muitas são as técnicas utilizadas para caracterizar uma blenda polimérica: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de transmissão (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 (MEV)

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 das superfícies de fratura.

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 uma área quadrada da superfície da amostra. Os elétrons emitidos, após atingirem um coletor, resultam numa corrente que é amplificada e uma imagem é produzida. 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, para evitar o acúmulo de carga estática.

As imagens de misturas de polímeros com fases separadas podem apresentar formas simples 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.

Diversos trabalhos [30,36,65,66] com blendas poliméricas apresentam estudos de morfologia através de microscopia eletrônica de varredura. Esse tipo de 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.

As micrografias obtidas por MEV podem ser analisadas quantitativamente para a obtenção de parâmetros como o diâmetro médio das partículas de uma fase presente, distribuição de diâmetros dessa fase bem como a porcentagem das fases presentes, além de muitos outros parâmetros. Song e Isayev [66] utilizaram análises quantitativas para calcular diâmetros das fibras de LCP em uma mistura LCP/PET antes e depois de deformada. Isso serviu como uma análise complementar às análises de morfologia através das imagens MEV obtidas.

#### 2.4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na análise por calorimetria exploratória diferencial (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 a mesma temperatura 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 23, de Fox-Flory:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}},$$
 eq. (23)

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 (DMTA)

Como descrito em [19], em uma análise térmica dinâmico-mecânica uma pequena tensão sinusoidal é aplicada à amostra na forma de tensão, de torque ou de flexão, com uma frequência angular w. Deste modo, são obtidos os valores de propriedades como módulo elástico e de perda ou amortecimento, pois o polímero está trabalhando como um oscilador harmônico.

Os polímeros podem ser considerados como materiais viscoelásticos, ou seja, apresentam comportamento simultâneo de sólido hookeano (onde a resposta a uma tensão aplicada é puramente elástica) e de líquido newtoniano (onde a resposta a uma tensão aplicada é puramente viscosa). Isso quer dizer que, num ensaio oscilatório, como é o ensaio em DMTA, a diferença de fase entre a tensão e a deformação está entre 0 e 90º, para os polímeros.

Quando uma tensão sinusoidal é aplicada, a deformação pode ser descrita com notação complexa em termos da frequência angular w e da máxima amplitude  $e_0$  (eq. 24):

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_0 \times e^{(i\omega t)},$$
 eq. (24)

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

A tensão complexa relaciona-se com a deformação complexa pelo módulo dinâmico dependente da frequência (eq. 25):

$$\dot{\sigma} = \dot{E}(\omega) \times \dot{\varepsilon},$$
 eq. (25)

onde:

$$\dot{E}(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$
 eq. (26)

onde E'(w) é chamado de módulo de armazenamento e E''(w) é o módulo de perda, que representa a energia dissipada pelo material. A energia perdida por ciclo pode ser representada pela tgd (eq. 27):

$$tg \ \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}$$
 eq. (27)

O movimento das moléculas reflete no comportamento de E' e E''. Além disso, as mudanças na curva de tgd possuem correlação, por exemplo, com a temperatura de transição vítrea.

2.4.1.4 Microscopia óptica de transmissão com luz polarizada e estágio a quente (MO)

Para a análise de polímeros, a microscopia óptica de transmissão com luz polarizada é utilizada para analisar a cristalinidade desses materiais. Por exemplo, em um polímero semicristalino, os esferulitos presentes são visíveis como regiões escuras e claras, alternadas radialmente, devido a birrefringência, de acordo com a orientação dos cristais no esferulito. Já em um polímero amorfo, a luz não sofre birrefringência e dessa forma não é possível observar uma imagem usando-se dois polarizadores de luz cruzados.

A técnica mais comum para polarizar a luz é utilizar um material que transmite ondas cujos vetores campo elétrico vibram em um plano paralelo, em uma certa direção, absorvendo as ondas de outras direções. As substâncias dicróicas fazem isso. O polaróide é um material dicróico que polariza a luz pela absorção seletiva por moléculas orientadas (por exemplo o poli(álcool vinílico - PVOH)) [67]. A Figura 5 representa o conjunto polarizador e analisador, onde na verdade temos uma sequência de dois polarizadores. Quando os polarizadores estão cruzados (formando um ângulo de 90º), temos o que é chamado de extinção, ou ausência total da propagação de luz.



Figura 5: Esquema de polarização da luz [68].

Para o estudo de polímeros líquido-cristalinos, esta técnica é muito útil, principalmente quando se trabalha com uma placa de aquecimento acoplada. Como visto, os LCP termotrópicos formam a fase líquido cristalina quando fundido. Desta forma, controlando a temperatura, pode-se observar a que temperatura se forma a mesofase. O estudo de MOT com estágio quente pode tornar-se interessante, pois é

possível verificar as transições desses polímeros (cristal-nemático, nemático-líquido isotrópico). Ou seja, é uma técnica complementar a análises térmicas utilizadas para avaliação de temperaturas de transição.

Sudha e colaboradores [69] observaram a formação da fase líquido-cristalina através de microscopia óptica de luz polarizada. Mas neste caso, o polímero líquido cristalino poli(éster-amida) era liotrópico e o solvente utilizado foi m-cresol. Gopakumar e colaboradores [70] utilizaram microscopia óptica com luz polarizada (além de MEV) para verificar a influência da técnica de obtenção de blendas na morfologia. Deste modo, eles observaram que quando as blendas de poli(sulfeto de fenileno)/LCP eram preparadas por co-fusão, a morfologia se apresentava como macrofases separadas, indicando baixa mistura, enquanto que as blendas preparadas por co-precipitação mostrou morfologia de fases dispersas. Minkova e Magagnini [71] estudaram a influência do LCP na morfologia de blendas de poli(2,6-naftenoato de etileno) por diversas técnicas, incluindo microscopia óptica com luz polarizada, que mostrou que os esferulitos diminuíam de tamanho na presença de LCPs.

#### 2.4.1.5. Viscosimetria

A análise da miscibilidade/compatibilidade de blendas poliméricas através de viscosidade é uma técnica simples, versátil e de baixo custo para a sua caracterização [65,72-77], quando comparadas a técnicas como microscopia eletrônica, espectroscopia e análises térmicas.

As interações entre as moléculas dos dois polímeros em solução, sejam elas atrativas ou repulsivas, dão resultados diferentes quanto à viscosidade, assumindo que a atração polímero-solvente pode ser desprezada com relação à atração polímero 1-polímero 2 [75].

Critérios propostos nos estudos de Neiro [72] e Jiang [73], apesar de versáteis, apresentam tratamento de dados dificultosos, pois nestes devem ser calculados parâmetros de interação. Haiyang e colaboradores [74] propuseram um método simples para a análise de compatibilidade de blendas, através de interpretação gráfica.

Plotando o valor da viscosidade intrínseca ( $h_{sp}$ ) dividida pela concentração de uma solução da blenda (c) versus a concentração de uma solução da blenda, para vários valores de concentração, os polímeros incompatíveis terão uma inclinação diferente dos polímeros compatíveis, quando vistos de uma concentração infinita para uma concentração finita, de acordo com a Figura 6. Isso ocorre porque, no caso de blendas compatíveis, a atração mútua das moléculas leva a um aumento no volume hidrodinâmico. O contrário ocorre quando se tem blendas incompatíveis, onde temos uma diminuição da viscosidade reduzida ( $h_{sp}/c$ ).



Figura 6: Curva (h<sub>sp</sub>/c) versus c para polímeros compatíveis e incompatíveis [74].

Os resultados obtidos por esta análise confirmaram os resultados esperados para as blendas de poli(cloreto de vinila) e policaprolactona (PVC/PCL) [74] e poli(cloreto de vinila) e poliestireno (PVC/PS) [75], estudadas por Haiyang e colaboradores. Corradini e colaboradores [76] estudaram a blenda de poli(cloreto de vinila) e poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (PVC/EVA) através de técnica viscosimétrica e obtiveram resultados que corroboraram os resultados de análise térmica e microscopia eletrônica. Crispim e colaboradores [77] obtiveram resultados similares para sistemas formados por poli(metacrilato de metila) e poli(acetato de vinila) (PMMA/PVAc).
# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 3.1 Solventes e reagentes

Foram utilizados estireno e poliestireno comerciais, fornecidos pela BASF S.A., iniciador de cadeia peróxido de benzoíla (Aldrich, 75%), agente de transferência de cadeia 1-dodecanotiol (Aldrich, 98%), poliéster líquido-cristalino sintetizado poli(metil -1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil–oxi-decano) [78], além de metanol (Labsynth, 100%), tolueno (Labsynth, 100%), clorofórmio (Labsynth, 100%), ciclo-hexano (Labsynth, 100%), etilenoglicol (Labsynth, 100%) e álcool isopropílico (Labsynth, 100%).

# 3.2 Polimerização de Estireno

Com as equações (28) e (29) é possível, a partir das quantidades dos reagentes utilizados nas polimerizações, estimar a massa molar do polímero que se quer obter.

Equação Cinética:

$$\overline{M_n} = \frac{M_0 k_p [M]}{(k_t f k_d [I])^{\frac{1}{2}}}$$
 eq. (28)

Equação de Mayo:

$$\frac{1}{x_n} = \left(\frac{1}{x_n}\right)_0 + C_s \frac{[S]}{[M]}$$
 eq. (29)

Onde:

- $M_n$  = massa molar média numérica do polímero
- M<sub>0</sub> = massa molar do monômero
- [M] = concentração do monômero
- $k_p$  = constante de propagação da reação
- kt = constante de terminação da reação
- $k_d$  = constante de decomposição do iniciador
- f = fator de eficiência do iniciador de cadeia
- [I] = concentração do iniciador de cadeia
- x<sub>n</sub> = número de unidades repetitivas do polímero
- C<sub>s</sub> = constante de transferência de cadeia
- [S] = concentração do agente de transferência de cadeia.

# 3.2.1 Purificação do monômero

Em uma coluna de vidro de 5 ml (seringa sem o puxador), foi colocado um pouco de algodão ao fundo e preenchido com alumina básica ativada. Esta seringa foi fixada em um suporte universal com garras. Em seguida, foi colocado estireno a ser purificado em um béquer. Com uma pipeta Pasteur, foi gotejado o monômero sobre a alumina e recolhido o líquido passante em um béquer. O estireno purificado foi armazenado em um balão fechado sob refrigeração por um período máximo de 15 dias.

# 3.2.2 Purificação do iniciador de cadeia

Em um béquer de 50 ml foi colocado peróxido de benzoíla e metanol formando uma solução saturada. Com um bastão de vidro, a mistura foi filtrada através de papel de filtro e o filtrado foi recolhido em um béquer. O béquer com a solução de peróxido de benzoíla foi coberto com uma placa de Petri e deixado em refrigeração para evaporação lenta do metanol e cristalização do peróxido de benzoíla. O material cristalizado foi separado por filtração, seco em dessecador com sílica gel e sob vácuo até obter massa constante. O peróxido de benzoíla recristalizado foi armazenado sob refrigeração.

#### 3.2.3 Polimerização

Em um balão de reação de 250 ml foi colocado o iniciador de cadeia peróxido de benzoíla, o agente de transferência de cadeia 1-dodecanotiol, o solvente ciclohexano e o monômero estireno, nas quantidades indicadas na Tabela 1. Para estimar as massas molares foram utilizados os valores de constantes de velocidade conforme o *Polymer Handbook* [24].

amostra	ciclohexano		ciclohexano estireno		1-dodecanotiol		peróxido de benzoíla		massa molar esperada
	teórica (ml)	real (ml)	teórica (g)	real (g)	teórica (g)	real (g)	teórica (g)	real (g)	g/mol
P1	40	40	10	9,8278	0,0400	0,0510	0,1950	0,2107	2000
P2	40	40	10	10,1636	0,0200	0,0244	0,1950	0,2021	3000
P3	40	40	10	9,9391	0,0100	0,0170	0,1950	0,1932	4000
P4	40	40	10	10,4622	0,0000	0,0000	0,1950	0,2069	5000
P5	40	40	10	10,0306	0,1875	0,2115	0,1950	0,1954	5000
P6	40	40	10	10,0349	0,1875	0,2009	0,1950	0,1971	5000
P7	120	120	30	30,0236	0,5625	0,5696	0,5850	0,6138	5000
P8	120	120	10	30,0917	0,0000	0,0000	0,0025	0,0025	50000

Tabela 1: Quantidades dos componentes para preparação das amostras de poliestireno

As constantes cinéticas  $k_d \in C_s$  utilizadas referem-se à polimerização de estireno em ciclo-hexano a 80°C:  $k_d = 7,72x10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  $C_s = 6,6x10^2$  [24]. As constantes  $k_p \in k_t$  referem-se à polimerização de estireno a 60 °C:  $k_p = 209 \text{ I.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ;  $k_t = 1,15x10^{-4} \text{ I.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [24]; f = 0,8 [21];.

O balão foi vedado com tampa de borracha e cinta de plástico, fixado em uma garra, num suporte universal, e mantido em banho termostatizado de etilenoglicol a 70 °C por um tempo de 23 a 69,5 horas. Foi colocado um termômetro no banho para um controle mais preciso de temperatura. Após o tempo estipulado, o banho foi desligado e o balão retirado. Em seguida, o balão foi resfriado em água corrente e colocado em um banho com gelo. Para precipitar o polímero que estava em solução, aproximadamente 200 ml de metanol foi colocado em um erlenmeyer sob agitação magnética. Com uma pipeta Pasteur, a solução de polímero foi gotejada no metanol. O precipitado foi filtrado utilizando-se funil simples com um filtro de papel previamente pesado. O material retido no filtro foi seco a temperatura ambiente por aproximadamente 2 dias e em seguida em uma estufa a vácuo a 70 °C por 3 horas.

A massa de poliestireno foi determinada e o produto armazenado em embalagem devidamente identificada.

# 3.3 Preparação das blendas LCP/PS

Os materiais utilizados na preparação das blendas são os poliestirenos P1, P7 e poliestireno comercial e o poliéster líquido-cristalino poli(metil-1,4- dioxifenileno-4,4'- dicarbonil-1,10-dibenzoil–oxi-decano) [78] (Figura 7).



Figura 7: estrutura química do poliéster líquido-cristalino poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano) [78]

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

Num tubo de ensaio pequeno, foram colocados poliestireno e polímero líquido cristalino nas proporções 70/30, 50/50 e 30/70 (LCP/PS) (Tabela 2). Em seguida, 1 a 2 ml de clorofórmio foram adicionados e os tubos fechados com tampas de borracha protegidas com fita de teflon. Após a dissolução completa, em uma capela, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, a solução foi gotejada em álcool metílico sob agitação magnética. A mistura precipitada foi separada por filtração e seca, primeiro a temperatura e pressão ambiente em capela, para eliminar o excesso de solvente e, posteriormente, em dessecador com sílica-gel e com vácuo por um período de 24 horas. Todas as amostras foram identificadas e armazenadas em dessecador para uso posterior. As quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino na solução para co-precipitação encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino na solução para 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

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

Num tubo de ensaio pequeno, foram colocados poliestireno e polímero líquido cristalino nas proporções 100/0, 0/100, 70/30, 50/50 e 30/70 (LCP/PS) (Tabela 4). Em seguida, 1 a 2 ml de clorofórmio foram adicionados e os tubos fechados com tampas de borracha protegidas com fita de teflon. Após a dissolução completa, numa capela, cada solução foi vazada sobre uma superfície plana de polietileno. Os filmes foram deixados, primeiramente, a temperatura e pressão ambiente em capela, para eliminar o excesso de solvente e posteriormente secos em dessecador com sílica-gel e com vácuo por um período de 24 horas. Os filmes secos foram armazenados em placa de Petri em dessecador até o uso. As quantidades de poliestireno e polímero líquido-cristalino utilizadas para a preparação dos filmes encontram-se 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

# 3.4 Determinação de massa molar por viscosimetria

# 3.4.1 Limpeza do viscosímetro

O viscosímetro Ubbelohde deve estar bem limpo. Para isso, tolueno foi passado três vezes pelo viscosímetro.

# 3.4.2 Preparação das soluções de poliestireno e das blendas LCP/PS

Foram preparadas soluções de poliestireno e das blendas LCP/PS em tolueno com concentração de 1% em massa. A solução foi filtrada através de membrana porosa de teflon (0,45 mm), para eliminar possíveis partículas, e reservadas até a análise em balão volumétrico de 25 ml.

# 3.4.3 Medida da viscosidade em viscosímetro Ubbelohde

A Figura 8 representa o visosímetro Ubbelohde:



Figura 8: Viscosímetro Ubbelohde [19].

Num béquer, foi colocado tolueno para as diluições dos poliestirenos e das blendas LCP/PS. Com uma pipeta de 10 ml, foram pipetados por A 8 ml, que ficaram depositados em D. Através de uma mangueira colocada em B, foi puxada 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. A mangueira foi desconectada e a entrada de ar em C liberada. Com um cronômetro, foi marcado o tempo de escoamento do líquido entre as marcas x e y do reservatório tubular E. Foram feitas no mínimo 3 medições com diferenças menores que 0,1 s.

As medidas foram feitas em seguida com soluções mais diluídas. A solução foi diluída no próprio viscosímetro com quatro adições subsequentes de 2 ml de tolueno. A adição foi feita por A, pipetando-se 2 ml de tolueno em D e agitando-se

em seguida para homogeneizar a solução formada. Foram tomados os tempos de escoamento a cada diluição.

# 3.4.4 Análise de dados

Foi construído um gráfico  $\frac{h_{sp}}{c}$  (viscosidade especifica por concentração) versus concentração (em g/ml) e  $\frac{\ln h_r}{c}$  (logaritmo neperiano da viscosidade relativa por concentração) versus concentração, o coeficiente linear de cada uma dessas retas será o valor de [h] (viscosidade intrínseca);

Para obter o valor de  $\overline{M_{v}}$  (massa molar média viscosimétrica), foi aplicada a equação de Mark-Houwink, com as constantes K e a (25 °C, tolueno) encontradas no *Polymer Handbook* [24]:

$$[h] = 17' 10^{-3}' M_v^{0,69}$$
 eq. (30)

# 3.5 Análise das propriedades térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial

Foram caracterizadas por DSC as amostras preparadas nas polimerizações do item 3.2.3 e as blendas preparadas no item 3.3., usando um equipamento DCA Q10 (TA Instruments).

Quantidades aproximadas de 10 mg foram pesadas com precisão de 0,1 mg em cadinhos de alumínio. Para todas as análises, foi utilizada uma amostra de aproximadamente 20 mg de alumina como referência. A taxa de aquecimento foi mantida em 20 °C/min.

Foram pesadas nos cadinhos as quantidades de amostra indicadas na Tabela 4 e no cadinho de referência foi pesada alumina, aproximadamente o dobro da massa de polímero.

Tabela 4: 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
PS comercial	7,6

Todas as amostras de poliestireno foram submetidas a dois ciclos de aquecimento na faixa de temperatura entre 25 °C e 140 °C.

Diferentemente, todas as amostras de blendas foram submetidas a dois ciclos de aquecimento, mas na faixa de temperatura entre -15 °C e 200 °C. Para isso, foi utilizado um adaptador para temperaturas abaixo de zero, onde foi continuamente colocado nitrogênio líquido.

Para a análise de dados, foram construídos gráficos de fluxo de calor em função da temperatura. O método para determinar a temperatura de transição vítrea graficamente está descrito na referência [79].

# 3.6 Análise por MEV

As amostras foram preparadas por fratura criogênica para expor os componentes que formam as blendas. Em um béquer de 50 ou 100 ml foi colocado nitrogênio líquido. Com o auxílio de uma pinça, foi colocado um pequeno pedaço do filme preparado no item 3.3.2 dentro do béquer com nitrogênio líquido. Após alguns minutos, a amostra é retirada do nitrogênio líquido e flexionada para fraturar, usando duas pinças.

Cada amostra foi montada sobre suporte para microscopia usando cola de prata e submetido a recobrimento com ouro antes da microscopia, utilizando o microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30. A análise foi efetuada sob aumentos variados.

# 3.7 Preparação das amostras para DMTA e ensaio no modo de tração

Os filmes preparados no item 3.3.2 foram cortados em fitas de dimensões 0,5 x 2,5 cm aproximadamente. As dimensões das amostras foram determinadas com precisão de 0,01 mm. Antes de iniciar-se a análise, o equipamento DMTA V Rheometrics foi calibrado de acordo com os procedimentos indicados pelo fabricante.

As amostras foram analisadas no modo tração, sob frequência de 1 Hz e deformação máxima de 0,1 %, na faixa de temperatura de -20 a 180 °C, a uma taxa de 2 °C/min. Foram determinadas curvas de E', E" e tgd em função da temperatura.

# 3.8 Preparação das amostras para DMTA e ensaio no modo de compressão

Alternativamente as amostras foram analisadas no modo compressão. Para isso, os filmes obtidos foram moídos em pequenos pedaços e com auxílio de uma espátula e algumas gotas de clorofórmio, cada amostra foi moldada para atingir espessura de aproximadamente 2 mm. Em seguida, as amostras foram secas e colocadas em estufa a 80 °C por duas horas, entre placas lisas paralelas de vidro. As amostras foram submetidas a acabamento superficial utilizando lixa 600.

Foi seguido o procedimento para a análise similar àquela descrita em 3.7, exceto o fato de utilizar o modo compressão de deformação.

# 3.9 Análise por microscopia óptica com luz polarizada e estágio quente para as blendas LCP/PS

Uma pequena amostra de filme fino foi colocada entre duas lâminas de vidro previamente limpas com álcool isopropílico e algodão. O conjunto lâminas e amostra foi colocado no estágio de aquecimento do microscópio Olympus BX50 com estágio a quente Mettler Toledo FP-82 HT, equipado com iluminação por luz polarizada. Foram feitas regulagens do foco e ajustado para observação com polarização cruzada. O estágio de aquecimento foi programado para aquecer a 10 °C por minuto e foram feitas observações na faixa da temperatura ambiente até 200 °C.

# **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

# 4.1 Polimerização de Estireno

Em uma primeira etapa, foram preparadas as amostras de poliestireno. Procurou-se, inicialmente, produzir amostras com massa molar entre 2000 e 5000 g/mol. Foi designado [M] como concentração de monômero de estireno na solução, [S] como concentração do agente de transferência de cadeia 1-dodecanotiol e [I] como a concentração do iniciador peróxido de benzoíla. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos com as polimerizações.

Para todas as polimerizações utilizou-se metanol para a precipitação, seguido de secagem em estufa a 70 °C, com posterior secagem em estufa e dessecador. O poliestireno P1 apresentou-se como um aglomerado frágil após secagem, o que permitiu quebra-lo em pedaços menores. Os polímeros P2 a P6 apresentaram-se na forma de partículas e flóculos, e não se aglomeraram, enquanto que as amostras P7 e P8 apresentaram-se na forma de aglomerados mais resistentes. Isso mostra que polímeros com massas molares menores tendem a formar estruturas menos resistentes que os polímeros com massas molares molares maiores.

Como o rendimento das amostras P5 e P6 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, que foi chamada de P7. Na amostra P7, mesmo com a intenção de se obter um maior rendimento, o rendimento obtido não foi o esperado, entretanto, mesmo assim, a quantidade de material produzida é suficiente para o estudo proposto.

# 4.2 Determinação da viscosidade intrínseca e massa molar

Foram realizadas no mínimo tração para que foss an sobre de tempo bem próximos, diferenças menores ou igual a  $D_{2}^{2}$  s. O valor getilizado nos calcelos e a média simples das três medidas. A utilização de três de tempo bem próximos, direrência de partículas indesejaveis de que poderia alterativos valores de tempo. Para cada amostra é apresenteda a planilha de cálculo e também ambos os gráficos:  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  (viscosidade espectiva e concentração) versus generativa por concentração (em g/ml) e  $\frac{\ln \eta_r}{c}$  (logaritmo neperiano da viscosidade relativa por concentração) versus

	I abela 5. Kesultados d	as polimerizaç	oes
Ξ	temperatura polimerização	tempo	massa obtio
l/lo	°C	horas	g
171	70	23	4,8177
163	68	51	7,3974
157	70	48	7,0714
166	70	46	7,6353
158	70	45	2,9222
159	70	46,5	2,0726
166	70	69,5	10,1121
x 10 <sup>-5</sup>	20	45	3,2508

concentração. Cada uma dessas retas posser um valor de coeficier te linear, que é a viscosidade intrínseca [*h*]. Esses valores de [*h*], de uma forma geral, ficaram bem próximos. Foi tomado a média simples dessers valores de [*h*], de uma forma geral, ficaram bem equação:  $[\eta] = 17 \times 10^{-3} \times M_v^{0.69}$ . O valor de termos de termos de coeficier te linear, que é a coefficier te linear, que é a viscosidade intrínseca [*h*]. Esses valores de [*h*], de uma forma geral, ficaram bem próximos. Foi tomado a média simples dessers valores de [h], de uma forma geral, ficaram bem equação:  $[\eta] = 17 \times 10^{-3} \times M_v^{0.69}$ . O valor de termos de termos de termos de coefficier te linear, que é a viscosidade intrínseca [*h*]. Esses valores de [h], de uma forma geral, ficaram bem próximos. Foi tomado a média simples dessers valores de termos de coefficier te linear, que é a viscosidade intrínseca [*h*]. Esses valores de [h], de uma forma geral, ficaram bem próximos. Foi tomado a média simples dessers valores de termos de coefficier te linear, que é a coefficier te linear, que

# 4.2.1 Amostra P1

A solução preparada de 25 ml coextém 0, 230 g de PS para os 8 ml inicialmente carregados no viscosímetro. A Tabela 6 mostra os resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P1 e a Figura 9 mostra as curvas construídas para a obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra P1.

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_{}$	$n_{cm}$	$\eta_{sp}$	$\ln \eta_r$
			V	isp	<u> </u>	
					С	С
8	0,009236	71,92	1,159252	0,159252	17,242540	15,999897
10	0,007000	00,40	445040	0 445040	45 507000	4 4 700 470
10	0,007389	69,19	1,115248	0,115248	15,597692	14,762479
12	0 006157	67 68	1 090909	0 090909	14 764361	14 131341
12	0,000101	01,00	1,000000	0,000000	11,701001	11,101011
14	0,005278	66,67	1,074629	0,074629	14,140453	13,637672
16	0.00/618	66.05	1 06/636	0.064636	13 006/17/	13 562731
10	0,004010	00,05	1,004030	0,004030	13,330474	10,002701

Tabela 6: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P1



Figura 9: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - amostra P1

Do gráfico anterior,  $[h]_{médio} = 10,656$ , que corresponde a **M = 11319 g/mol**. Considerou-se que o polímero P1 possui massa molar média viscosimétrica  $\overline{M_{\nu}}$  igual a 11300 g/mol.

# 4.2.2 Amostra P2

A solução de 25 ml apresentava 0,2495g de PS. Isso significa que em 8 ml, quantidade utilizada inicialmente no viscosímetro, tem-se 0,07984 g deste polímero. A Tabela 7 mostra os resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P2

e a Figura 10 mostra as curvas construídas para obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra P2.

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_r$	$\eta_{sp}$	$rac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\ln \eta_r}{c}$
8	0,009980	72,24	1,164410	0,164410	16,473954	15,251961
10	0,007984	70,52	1,136686	0,136686	17,119991	16,046721
12	0,006653	68,98	1,111863	0,111863	16,813123	15,937465
14	0,005703	67,92	1,094778	0,094778	16,619312	15,878217

Tabela 7: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P2



Figura 10: 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, temse um valor mais preciso de viscosidade intrínseca. Do gráfico anterior,  $[h]_{médio}$  = 16,936, assim temos que **M** = **22153 g/mol**. Considerou-se que o polímero P2 possui massa molar média viscosimétrica  $\overline{M_v}$  igual a 22200 g/mol.

# 4.2.3 Amostra P3

25 ml de solução foi preparada com 0,2404g de PS. Isso significa que em 8 ml, volume inicial 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. A Tabela 8 mostra os resultados de

viscosimetria e análise de dados da amostra P3 e a Figura 11 mostra as curvas construídas para obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra P3.

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}$	$\ln \eta_r$
					С	C
8	0,009616	72,29	1,165216	0,165216	17,181363	15,901255
10	0,007693	69,85	1,125887	0,125887	16,364201	15,413211
14	0,005495	67,38	1,086074	0,086074	15,664375	15,026578
16	0,004808	66,60	1,073501	0,073501	15,287223	14,751506

Tabela 8: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P3



Figura 11: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P3

Sabendo que [*h*]<sub>médio</sub> = 13,6038, temos que **M** = 16127 g/mol. Considerou-se que o polímero P3 possui massa molar média viscosimétrica  $\overline{M_v}$  igual a 16100 g/mol.

# 4.2.4 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. A Tabela 9 mostra os resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P4 e a Figura 12 mostra as curvas construídas para obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra P4.

Tabela 9: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P4

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}$	$\ln \eta_r$
					С	C
8	0,010172	72,45	1,167795	0,167795	16,495770	15,249443
10	0,008138	70,15	1,130722	0,130722	16,063964	15,097384
12	0,006781	68,40	1,102515	0,102515	15,117161	14,391489
14	0,005813	67,17	1,082689	0,082689	14,225819	13,668199
16	0,005086	66,64	1,074146	0,074146	14,578394	14,063244



Figura 12: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P4

Sabendo que [*h*]<sub>médio</sub> = 12,1822, temos que **M** = **13743** g/mol. Pode-se dizer que o polímero P4 possui massa molar média viscosimétrica  $\overline{M_{\nu}}$  igual a 13700 g/mol.

# 4.2.5 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. A Tabela 10 mostra os resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P5 e a Figura 13 mostra as curvas construídas para obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra P5.

Tabela 10: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P5

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_r$	$\eta_{sp}$	$rac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\ln \eta_r}{c}$
8	0,009556	81,35	1,329200	0,329200	34,449560	29,779956

~~ -~~~~
30,790639
30,271286
31,763896
31,117328
3 3



Figura 13: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P5

Sabendo que [*h*]<sub>médio</sub> = 33,017, temos que **M = 58296 g/mol**. Pode-se dizer que o polímero P5 possui massa molar média viscosimétrica  $\overline{M_{\nu}}$  igual a 58300 g/mol.

# 4.2.6 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. A Tabela 11 mostra os resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P6 e a Figura 14 mostra as curvas construídas para obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra P6.

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}$	$\ln \eta_r$
				-	С	<u> </u>
8	0,010332	87,54	1,430392	0,430392	41,656229	34,644661
10	0,008266	81,86	1,337582	0,337582	40,841766	35,189615
12	0,006888	78,35	1,280229	0,280229	40,683618	35,865096
14	0,005904	75,77	1,238072	0,238072	40,323831	36,171282
16	0,005166	73,84	1,206536	0,206536	39,979858	36,344057

Tabela 11: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P6



Figura 14: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P6

Sabendo que [*h*]<sub>médio</sub> = 38,3191, temos que **M** = **72338** g/mol. Pode-se dizer que o polímero P6 possui massa molar média viscosimétrica  $\overline{M_v}$  igual a 72300 g/mol.

#### 4.2.7 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. A Tabela 12 mostra os resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P7 e a Figura 15 mostra as curvas construídas para obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra P7.

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}$	$\ln \eta_r$
					С	C
8	0,009976	85,08	1,390200	0,390200	39,113873	33,024020
10	0,007981	80,36	1,313100	0,313100	39,231656	34,130758
12	0,006651	76,83	1,255400	0,255400	38,402146	34,200200
14	0,005701	74,98	1,225200	0,225200	39,504821	35,628735
16	0,004988	72,62	1,186900	0,186900	37,469928	34,351417

Tabela 12: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P7



Figura 15: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P7

Sabendo que [h]<sub>médio</sub> = 37,0638, temos que **M** = 68929 g/mol. Pode-se dizer que o polímero P7 possui massa molar média viscosimétrica  $\overline{M_v}$  igual a 68900 g/mol.

#### 4.2.8 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. A Tabela 13 mostra os resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P8 e a Figura 16 mostra as curvas construídas para obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra P8.

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}$	$\ln \eta_r$
					С	C
10	0,009388	142,04	2,320915	1,320915	140,702496	89,684866
12	0,007823	126,67	2,069771	1,069771	136,741110	92,983143
14	0,006706	116,01	1,895588	0,895588	133,555984	95,370784
16	0,005868	108,71	1,776307	0,776307	132,306296	97,918466
18	0,005216	103,49	1,691013	0,691013	132,490778	100,723259

Tabela 13: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra P8

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



Figura 16: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra P8

# 4.2.9 Amostra de Poliestireno Comercial

Um poliestireno comercial também foi utilizado na preparação das misturas. Esse tipo de polímero costuma a apresentar massas molares altas, próximas de 250000 g/mol. Foi obtido a massa molar desse polímero por viscosidade intrínseca, da mesma forma das amostras preparadas.

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. A Tabela 14 mostra os resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra PS comercial e a Figura 17 mostra as curvas construídas para obtenção do valor da viscosidade intrínseca para amostra PS comercial.

volume (ml)	c (g/ml)	t (s)	$t/t_0 = \eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}$	$\ln \eta_r$
					С	С
8	0,010556	123,60	2,019608	1,019608	96,590360	66,588040
10	0,008445	109,96	1,796732	0,796732	94,345873	69,388200
12	0,007037	101,55	1,659314	0,659314	93,688010	71,959661
14	0,006032	94,81	1,549183	0,549183	91,044928	72,567589
16	0,005278	90,65	1,481209	0,481209	91,172632	74,433260

Tabela 14: Resultados de viscosimetria e análise de dados da amostra de PS comercial.

Sabendo que [*h*]<sub>médio</sub> = 83,556, temos que **M** = **223894** g/mol. Pode-se dizer que o poliestireno comercial possui massa molar média viscosimétrica  $\overline{M_{\nu}}$  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.



Figura 17: Obtenção do valor da viscosidade intrínseca - Amostra de poliestireno comercial

A Tabela 15 apresenta os valores de concentração dos componentes utilizados para a preparação das amostras P1 a P8 e suas respectivas massas molares.

Amostra	[M] (mol/l)	[S] (mol/l)	[l] (mol/l)	massa molar média
				viscosimétrica $(\overline{M_v})$ (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 x 10 <sup>-5</sup>	363900
PS comercial	-	-	-	223900

Tabela 15: Resultados finais das análises de massas molares – amostras P1 a P8.

Com estes valores, fica difícil relacionar a massa molar obtida com a concentração dos componentes utilizadas. As massas molares resultantes mostraram-se sempre superiores aos valores calculados. Os valores mais elevados podem ser atribuídos à predominância da reação de terminação por recombinação dos radicais, sugerida por García-Rubio [22], que não foi levada em consideração na etapa de preparação dos poliestirenos, uma vez que as condições aqui utilizadas são diferentes daquelas empregadas por García-Rubio [22]. Outra explicação para o aumento da massa molar em relação ao valor calculado reside nos valores das constantes cinéticas utilizadas, que também não correspondem às condições aqui utilizadas. A polimerização foi conduzida a uma temperatura entre 68 e 70 °C, conforme Tabela 5. A constante de decomposição (k<sub>d</sub>) do peróxido de benzoíla e a constante de transferência de cadeia (C<sub>s</sub>) utilizadas como referência foram obtidas no mesmo solvente ciclohexano, porém a uma temperatura de 80 °C [24]. As constantes de propagação ( $k_p$ ) e de terminação ( $k_t$ ) para o estireno se baseiam em temperaturas de reação de 50 °C [24]. O valor de eficiência do iniciador de cadeia (f) aqui utilizado (0,8) é baseado nas descrições de Flory [21] para o peróxido de benzoíla em reações envolvendo o estireno, valor este que pode variar de 0,6 a 1,0.

Pode-se dizer que nas amostras P5 a P7, uma pequena variação na concentração do agente de transferência de cadeia fez variar a massa molar. A amostra P8, com baixíssima concentração de peróxido de benzoíla e sem 1-dodecanotiol (conforme apresentado na Tabela 5), apresentou elevada massa molar, o que pode ser explicado pela baixa velocidade de iniciação (poucos radicais). Essa amostra não é de interesse na preparação de blendas para análise de miscibilidade, pois o interesse deste trabalho está nos polímeros que apresentam uma massa molar mais baixa que o polímero comercial.

#### 4.3 Caracterização dos homopolímeros por DSC

Não foram analisadas todas as amostras, pois nem todas (P1 a P8) mostraram-se interessantes na preparação de misturas com LCP. A Figura 18 apresenta as curvas de DSC para as amostras analisadas, sempre para o segundo ciclo de aquecimento de cada polímero. As amostras referem-se aos polímeros de massas molares indicadas na Tabela 16.



Figura 18: Curvas DSC das amostras P1, P2, P3, P4, P7 e PS comercial no segundo ciclo de aquecimento.

De acordo com a Figura 18, obtivemos os valores de T<sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea) dos polímeros que estão apresentados na Tabela 16.

Amostra	P1	P2	P3	P4	P7	PS comercial
T <sub>g</sub> (⁰C)	76,1	75,8	84,6	82,1	76,8	98,0
$\overline{M_v}$ (g/mol)	11300	22200	16100	13700	68900	223900

Tabela 16: Resultados das análises em DSC.

Como se observa, os resultados não correspondem a uma ordem crescente de temperaturas de transição vítrea para valores de massas molares médias viscosimétricas crescentes, como era esperado. A polidispersão pode ter influenciado os resultados, mas não foi alvo deste estudo. No entanto, esses valores estão abaixo dos valores de temperatura de transição vítrea do poliestireno comercial. Já o resultado da temperatura de transição vítrea do poliestireno comercial ficou dentro do esperado, de acordo com a literatura, próxima de 100 °C [80].

Para o polímero líquido-cristalino utilizado na preparação das blendas, temos os resultados da análise DSC apresentados na Figura 19:



Figura 19: Curva DSC do polímero líquido cristalino no segundo aquecimento.

As análises por DSC do polímero líquido cristalino revelaram as temperaturas de transição desse material. Foi considerado também o segundo ciclo de aquecimento. De acordo com o gráfico, temos  $T_g = 23$  °C; temperatura de transição cristal - nemático  $T_{K-N} = 142$  °C e transição de líquido–cristalino nemático para líquido isotrópico de  $T_{N-I} = 156,8$  °C.

Os resultados de todas essas análises foram utilizados na comparação com os resultados obtidos para as blendas de poliestireno com o LCP, para a análise de miscibilidade nos diferentes sistemas.

#### 4.4 Preparação das blendas LCP/PS

Dentre todos os poliestirenos, escolhemos três com massas molares distintas para a preparação das blendas. Os poliestirenos escolhidos foram o P1 com massa molar de  $M_v = 11000$  g/mol, o P7 com  $M_v = 70000$  g/mol e o PS comercial, com  $M_v = 223000$  g/mol, que foram misturados com o LCP ( $M_n = 9500$  g/mol,  $M_w = 24000$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,5$ ). As blendas foram nomeadas de acordo com a Tabela 17.

Série	PS	$\overline{M_{v}}$ do PS (g/mol)	Composição		
			(% / %, LC	CP/PS em	massa)
B1	P1	11000	70/30	50/50	30/70
B2	P7	70000	70/30	50/50	30/70
B3	Comercial	223000	70/30	50/50	30/70

Tabela 17: Amostras preparadas e nomenclatura.

As quantidades de materiais utilizadas para a preparação das misturas por coprecipitação estão na Tabela 18.

Tabela 18: Quantidades (g) utilizadas para preparação das amostras por co-precipitação.

Composições (% / %, LCP/PS em massa)						
Série	70/30	50/50	30/70			
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 massas e os rendimentos apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Massa e rendimentos obtidos para as amostras por co-precipitação.

	massa (g) (rendimento (%))					
Série	70/30	50/50	30/70			
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 quantidades de material apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20: Quantidades de material utilizadas nas preparações dos filmes

Material	P1	P7	PS comercial	LCP
massa (g)	0,3082	0,2902	0,3105	0,2684

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

Na preparação das blendas, quando os componentes foram dissolvidos em 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, foi observada uma fragilidade crescente dos filmes de polímero comercial, para P7 e P1.

# 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura das blendas LCP/PS

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 blenda, foi escolhida a melhor imagem e as imagens foram obtidas da região de fratura:

Para a Série B1 foram obtidas as micrografias apresentadas nas Figuras 20 – 22.



Figura 20: Micrografia da blenda B1 LCP/PS 70/30 (35000 X)



Figura 21: Micrografia da blenda B1 LCP/PS 50/50 (25000 X)



Figura 22: 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 micro-heterogêneo [49]. Além disso, não há inversão de fase com a mudança da composição. Isso é decorrente das diferenças de massas molares dos componentes do sistema, o que pode ser creditado à menor viscosidade do PS, ao menos verificado em solução diluída como aproximadamente 0,65 da de LCP (seção 4.9, Figura 46).

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 [1,4] obtiveram diminuição no tamanho dos

domínios com a adição de um ionômero às suas blendas com polímero líquidocristalino ou, em outro trabalho, com a utilização de poliestireno sulfonado, além de melhorar a dispersão das partículas houve melhora na adesão interfacial. Chiou e colaboradores [3], 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 (Série B1) 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.





Figura 23: Micrografia da blenda B2 LCP/PS 70/30 (25000 X)



Figura 24: Micrografia da blenda B2 LCP/PS 50/50 (15000 X)



Figura 25: Micrografia da blenda B2 LCP/PS 30/70 (25000 X)

As micrografías de B2, mostraram, para todas as composições, fases co-contínuas. As fases co-contínuas tornam-se mais grosseiras quando se tem 50% e 70% em massa de poliestireno nas blendas. Para a blenda com 50% em massa de poliestireno (Figura 24), é possível observar duas estruturas, uma co-contínua e uma com fase dispersa de LCP, com secção elipsoidal de até 2 nm de diâmetro. De uma forma geral, a porcentagem de fase PS (mais clara) aumentou com o aumento da quantidade de PS na composição do material. A fase mais escura corresponde à fase LCP. Análises quantitativas das imagens revelaram que, em média, 30% representa a fase PS para a blenda 70/30, 42% para a blenda 50/50 e 50% para a blenda 30/70. Dessa forma, a proporção de PS definiu as dimensões desta fase em rede na microestrutura. Essa série B2 foi preparada com o PS cuja massa molar é maior que àquela em B1. Considera-se que essa blenda é imiscível, por apresentar clara separação de fases [61,81,82]. Neste caso, a diferença de viscosidade é menor, e em solução diluída a viscosidade de LCP é aproximadamente 0,8 da de PS (seção 4.9, Figura 47).

De acordo com López-Barrón e Macosko [83], blendas formadas por dois polímeros imiscíveis possuem a tendência à formação de fases cocontínuas em composições próximas a 50/50, o que não ocorreu com as blendas da série B2, pois conforme explicado anteriormente, as três composições apresentaram fases co-contínuas. Moreira e colaboradores [84] sugerem que fases co-contínuas são formadas em uma faixa de composição, e não somente em uma composição pré-definida. Essa

faixa de co-continuidade é dependente dos seguintes fatores: condições de processamento, viscosidade dos componentes e da tensão interfacial entre eles.

As estruturas co-contínuas são termodinamicamente instáveis quando comparada às estruturas mais simples como as formadas nas blendas B1 e B3, onde temos esferas de uma fase dispersas na matriz. Essa instabilidade é devida à elevada energia interfacial presente nessas estruturas [83].

Para a Série B3 foram obtidas as micrografias apresentadas nas Figuras 26-28.



Figura 26: Micrografia da blenda B3 LCP/PS 70/30 (10000 X)



Figura 27: Micrografia da blenda B3 LCP/PS 50/50 (5000 X)



Figura 28: Micrografia da blenda B3 LCP/PS 30/70 (10000 X)

A série B3, como já esperado para blendas de polímeros líquido-cristalinos e polímeros termoplásticos comerciais, apresentou-se como relatado pela literatura [1-8], imiscível. Há baixa adesão entre as fases, como pode ser observado na Figura 27, onde, na região de fratura, ficaram os espaços vazios na interface PS/LCP. Além disso, temos para esta série uma fase LCP com domínios de até 4 micrômetros de diâmetro e dispersa na matriz de poliestireno. Análises quantitativas revelaram diâmetros variando de 1 a 4 micrômetros e com distribuição irregular de diâmetros. Sistemas semelhantes também foram observados na literatura [1,3,4]. 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. Neste caso, a diferença de viscosidade é bem maior, e em solução diluída a viscosidade de LCP é aproximadamente 0,3 da de PS (seção 4.9, Figura 48).

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, além disso, a série B1 apresenta-se semelhante a sistemas com compatibilizantes, utilizados para aumentar a adesão interfacial, e o terceiro apresenta-se totalmente incompatível, como esperado. O aumento da compatibilidade pode ser explicado pela termodinâmica, onde cadeias mais curtas são mais compatíveis em outras fases que as mais longas pois o ganho de entropia é maior que a perda de entalpia.

#### 4.6 Caracterização das blendas por DSC

Devido à baixa densidade aparente (pó fino) das blendas preparadas por coprecipitação para a análise por DSC, foi colocada uma pequena quantidade de material nas panelinhas de alumínio. As quantidades utilizadas estão na Tabela 21, para as blendas e utilizou-se praticamente o dobro da quantidade na panelinha com a alumina, o material de referência. Dois ensaios foram realizados para cada blenda. As curvas com os dois ciclos de aquecimento foram construídas em planilha eletrônica com os dados fornecidos pelo programa do aparelho.

		massa (mg)	
Série	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

Tabela 21: Quantidade de material utilizado nas panelinhas para DSC.

Para a Série B1 foram obtidas as seguintes curvas DSC, apresentadas nas Figuras 29 a 31.



Figura 29: Análises DSC da blenda B1 LCP/PS 70/30.



Figura 30: Análises DSC da blenda B1 LCP/PS 50/50.



Figura 31: Análises DSC da blenda B1 LCP/PS 30/70.

As curvas DSC para a série B1 mostraram, para todas as composições, resultados semelhantes. No primeiro aquecimento temos uma miscibilidade parcial, pois as  $T_{gs}$  dos dois polímeros apresentaram-se deslocadas. Os resultados do segundo aquecimento mostraram a ocorrência de separação de fases, o que indica que a blenda é instável termicamente em temperaturas elevadas, pois a temperatura de transição vítrea do LCP e a temperatura de transição cristal - nemático são reveladas apenas após o primeiro ciclo de aquecimento. As temperaturas de transição para o polímero líquido cristalino não mudaram em relação aos valores dos componentes puros. De acordo com o gráfico temos para o LCP:  $T_g = 23$  °C; temperatura de transição cristal - nemático  $T_{K-N} = 142$  °C e transição de líquido-cristalino nemático para líquido isotrópico de  $T_{N-I} = 156,8$  °C.. O valor obtido para  $T_g$  do poliestireno na blenda foi de 102 °C. Isso significa que as blendas são imiscíveis, pois de acordo com a literatura [1,3,4,61], para que exista um certo grau de miscibilidade entre os componentes, deve ocorrer uma aproximação entre as suas  $T_gs$ .

Para a Série B2 foram obtidas as seguintes curvas DSC, apresentadas nas Figuras 32 a 34.







Figura 33: Análises DSC da blenda B2 LCP/PS 50/50.



Figura 34: Análises DSC da blenda B2 LCP/PS 30/70.

A temperatura detectada para o poliestireno nestas blendas é de aproximadamente 100 °C. Não houve mudanças significativas, para todas as composições da série de blendas 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.

Os resultados do segundo aquecimento também mostraram no primeiro aquecimento miscibilidade parcial, pois as  $T_{g}s$  dos dois polímeros apresentaram-se deslocadas. Já no segundo aquecimento é possível verificar a ocorrência de separação de fases, o que indica que as blendas da série B2 são instáveis termicamente em temperaturas elevadas. Nesta série B2 a temperatura de transição vítrea do LCP e a temperatura de transição cristal - nemático são reveladas apenas após o primeiro ciclo de aquecimento.

Para a Série B3 foram obtidas as seguintes curvas DSC, apresentadas nas Figuras 35 a 37.


Figura 35: Curvas DSC da blenda B3 LCP/PS 70/30.



Figura 36: Curvas DSC da blenda B3 LCP/PS 50/50.



Figura 37: Curvas DSC da blenda B3 LCP/PS 30/70.

Como esperado para blendas compostas por LCP e polímero (poliestireno) comercial [11-18], as temperaturas de transição de fases dos dois polímeros na blenda se mantiveram, por haver imiscibilidade entre os componentes. De acordo com o gráfico temos para o LCP:  $T_g = 23$  °C; temperatura de transição cristal - nemático  $T_{K-N} = 142$  °C e transição de líquido–cristalino nemático para líquido isotrópico de  $T_{N-I} = 156,8$  °C. A  $T_g$  do poliestireno comercial permaneceu em 98 °C. Aqui também temos no primeiro aquecimento evidência de miscibilidade parcial, pois a  $T_g$  apresentou-se deslocada. Já o segundo aquecimento indicou a ocorrência de transição vítrea do LCP e a temperatura de transição cristal-nemático estão visíveis apenas após o primeiro ciclo de aquecimento.

De forma geral, pode-se dizer que para todas as composições preparadas, as blendas apresentaram-se imiscíveis, embora alguns resultados de morfologia da série B1 mostraram-se mais compatíveis que as outras. São relatados em literatura, em geral, uma aproximação das temperaturas de transição vítrea dos dois polímeros, quando há um certo grau de compatibilidade entre os componentes. He e Liu [1] 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 [4,5] para misturas imiscíveis.

## 4.7 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica das Blendas LCP/PS

Foram feitas duas tentativas para a preparação dos corpos de prova, descritas a seguir.

A primeira tentativa, considerando a possibilidade do ensaio no modo tração, foi a preparação de filmes das blendas. Mesmo filmes mais espessos apresentaram-se frágeis, impossibilitando, assim, a confecção de um corpo de prova para ensaio dinâmico-mecânico por tração. A alternativa foi a preparação de corpos de prova para ensaio em modo compressão.

A segunda tentativa foi a preparação de corpo de prova através de solubilização controlada com clorofórmio. Para isso, os filmes preparados na tentativa anterior foram superpostos e sobre eles era gotejado clorofórmio. Com isso, conseguiu-se preparar corpos de prova em forma de pequenas barras para análise por compressão. Para B2, foram obtidos corpos de prova de blendas LCP/PS 50/50 e 30/70, e para B3, 70/30, 50/50 e 30/70. As outras amostras mostraram-se muito frágeis, o que pode ser explicado pela baixa massa molar dos componentes majoritários.

As amostras obtidas por deposição sucessiva de solução concentrada e evaporação eram suficientemente resistentes para ensaios de compressão e foram ensaiadas, fornecendo os dados a partir dos quais foram construídos os gráficos apresentados nas Figuras 38 a 42.



Figura 38: DMTA no modo compressão para blenda B2 50/50.



Figura 39: DMTA no modo compressão para blenda B2 30/70.



Figura 40: DMTA no modo compressão para blenda B3 70/30.



Figura 41: DMTA no modo compressão para blenda B3 50/50.

76



Figura 42: DMTA no modo compressão para blenda B3 30/70.

Para os materiais analisados no modo compressão, os resultados apresentaram elevada variação devida à superfície irregular. Entretanto, é possível a observação de duas transições nas curvas E', E" e tgō, relacionadas à  $T_g$  da fase LCP, com início ao redor de 30-40 °C, e à  $T_g$  da fase PS, ao redor de 80-100 °C. Além disso, como a amostra não apresentava superfície plana, os dados, como módulo de armazenamento, não correspondem aos valores reais que poderiam ser obtidos para essa blenda. De forma geral, os dados obtidos, infelizmente, não são convenientes para a determinação quantitativa de E', E" e tgō.

Podem ser identificadas as seguintes transições para as amostras da série B2 e algumas da série B3: 100 °C e 170 °C, relacionadas 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 em DSC (102 e 156,8 °C, respectivamente). Isso confirma a imiscibilidade observada por DSC para as blendas da série B2.

77

#### 4.8 Microscopia óptica com luz polarizada com aquecimento das blendas

As microscopias ópticas com luz polarizada com aquecimento foram realizadas para as amostras B1, LCP/PS 70/30, B2, LCP/PS 70/30 e B3, LCP/PS 50/50. Uma pequena amostra de filme fino foi colocada entre duas lâminas de vidro previamente limpas com álcool isopropílico e algodão. Os polarizadores nas análises de B1 e B3 estavam regulados para desviarem parcialmente a luz polarizada (0° <  $\theta$  < 90°). Já na segunda amostra (B2), a luz polarizada estava totalmente bloqueada (configuração cruzada,  $\theta$  = 90°), nesta configuração imagens são apenas observadas para objetos anisotrópicos.

As fotografias obtidas estão apresentadas nas Figuras 43, 44 e 45. Para cada amostra temos uma sequência de aquecimento. As temperaturas estão indicadas nas respectivas imagens.





Figura 43: Fotografias obtidas em microscópio óptico de transmissão em aquecimento, para a amostra B1 LCP/PS 70/30 (200X).





Figura 44: Fotografias obtidas em microscópio óptico de transmissão em aquecimento, para a amostra B2 LCP/PS 70/30 (200X).

Nesta sequência, com polarizadores cruzados, a blenda apresenta-se no início (25 °C), essencialmente, isotrópica, com pequenas regiões cristalinas que a 90 °C tende a desaparecer com o início do amolecimento da fase PS. Com o aumento da temperatura até 120 °C as moléculas de LCP se autoorientam e uma fase líquido-cristalina é observada como uma imagem cinzenta do líquido. Nota-se que em temperaturas inferiores à temperatura de isotropização, é possível observar-se a estrutura líquido-cristalina e também a formação de fase cristalina. Nesta série, a isotropização inicia-se entre 170 e 180 °C. É possível verificar o aumento da área

correspondente ao líquido isotrópico com o aumento da temperatura. As fases PS e LCP não são distinguíveis por microscopia óptica, pois são inferiores em dimensões aqui aplicadas.





Figura 45: Fotografias obtidas em microscópio óptico de transmissão em aquecimento, para a amostra B3 LCP/PS 50/50 (200X).

De acordo com as análises DSC do polímero líquido-cristalino, temos:  $T_g = 23$  °C; temperatura de transição cristal ® nemático  $T_{K-N} = 142$  °C e transição de líquido-cristalino nemático para líquido isotrópico  $T_{N-I} = 156,8$  °C.

Observa-se que após a temperatura dessa última transição (líquido-cristalino nemático para líquido isotrópico), as fotografias começam a diminuir a área de estrutura cristalina decorrente da transformação. As outras transições não são visíveis. Não foram observadas também transições em temperaturas abaixo de 100 °C. De forma geral, pode-se dizer que as blendas preservam as propriedades líquido-cristalinas.

Quando as blendas estão a temperaturas elevadas, ocorre separação numa escala maior entre as fases poliestireno e LCP. O que se observou durante os ensaios em laboratório é que a fase poliestireno não afeta a cristalização da fase líquidocristalina, ou pelo menos isso não é perceptível por essa análise.

#### 4.9 Viscosimetria de soluções diluídas das blendas

Foram preparadas soluções em clorofórmio contendo 10ml de solução total e aproximadamente 0,1 g de amostra, blenda ou polímero puro, pesada com precisão de 0,1 mg.

Nas Figuras 46, 47 e 48 são apresentados os resultados obtidos das análises viscosimétricas para os polímeros puros, através do tratamento de dados descrito na parte experimental e construção dos gráficos.



Figura 46: Análise viscosimétrica de todos os polímeros e blendas da série B1.

Com exceção da amostra PS1, onde os pontos ficaram bem distantes da curva, os resultados foram satisfatórios e apenas serão utilizados para uma avaliação qualitativa da viscosidade das blendas constituídas das misturas desses polímeros.

Os resultados para as amostras da série B1 foram satisfatórios. Porém, foi observado que a inclinação segue a mesma tendência, para diluições infinitas, de polímeros compatíveis em solução como descrito por Haiyang e colaboradores [74]. No entanto não é possível prever o grau de compatibilidade dessas blendas. Isso confirma os resultados obtidos em análises anteriores no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Pode-se dizer, inclusive, que deve haver alguma interação molecular entre o poliestireno de baixa massa molar e o LCP. De alguma forma isso contradiz os resultados obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde os polímeros podem ser considerados imiscíveis.

Como esperado pela lei das misturas, os valores das viscosidades das blendas apresentaram valores intermediários entre os valores do PS1 puro e o LCP.

Obviamente, para uma blenda com maior quantidade de LCP (LCP/PS 70/30), sua viscosidade ficou próxima desse, similarmente para uma blenda com maior quantidade de PS (LCP/PS 30/70).



Figura 47: Análise viscosimétrica de todos os polímeros e blendas da série B2.

Os resultados obtidos para as amostras da série B2 também foram satisfatórios. Observou-se que a tendência das curvas, para diluições infinitas, está de acordo com os resultados obtidos para blendas incompatíveis, com exceção da amostra LCP/PS 70/30, que seria uma transição entre o comportamento observado em B1 e as outras amostras de B2. Esses resultados também completam os resultados das análises realizadas em MEV em relatórios anteriores e também os resultados de DSC e DMTA. Também se verificou a validade da regra das misturas, onde as viscosidades das soluções das blendas estão entre as viscosidades de PS2 e LCP puros, mesmo não sendo muito pronunciado, devido à diferença de massas molares entre os polímeros. Dessa forma, as viscosidades ficaram mais próximas da viscosidade do PS2.



Figura 48: Análise viscosimétrica de todos os polímeros e blendas da série B2.

Como previsto para a série B3, as blendas são constituídas de polímeros incompatíveis em solução. As inclinações das curvas são bem maiores para diluições infinitas em comparação com os resultados obtidos para a série B2. Isso também complementa os resultados obtidos em DSC, MEV e DMTA, além dos resultados da literatura [1-3, 5, 8, 33-35]. Verifica-se também aqui, a lei das misturas para os valores das viscosidades.

#### 4.10 Considerações sobre a miscibilidade das blendas 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 estudar a miscibilidade de blendas de LCP, 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 [61]. Além disso, como já mencionado, os polímeros líquidocristalinos 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 especificas.

As análises utilizadas nesta pesquisa para verificação de alterações na miscibilidade do sistema poliestireno-LCP são as mais usuais na literatura, por fornecer resultados confiáveis e reprodutíveis.

De forma geral, os resultados obtidos por 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 223000 g/mol, apesar dos resultados das análises em DSC não confirmarem isso. Para todas as análises não foram observadas aproximação significativa entre as T<sub>g</sub>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. Resultados das análises de compatibilidade por viscosimetria das blendas também confirmaram a imiscibilidade dos polímeros.

### **5 CONCLUSÕES**

As análises de massa molar viscosimétrica apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que o resultado por GPC da massa molar do poliestireno comercial ficou muito próxima da análise viscosimétrica do mesmo polímero. Como esperado, a massa molar obtida é inversamente proporcional à concentração de agente de transferência de cadeia na solução, fato verificado na construção do gráfico a partir da equação de Mayo para as amostras de poliestireno preparadas em presença de transferidor de cadeia.

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, entretanto as diferentes morfologias observadas por MEV demonstram que as misturas apresentam transições na sua microestrutura que são devidas às diferentes interações presentes nas misturas. Por DMTA obteve-se valores próximos aos obtidos em análises anteriores de DSC, que confirmam a imiscibilidade das blendas da série B2 e B3.

Os resultados obtidos pelas análises viscosimétricas também confirmaram a imiscibilidade das blendas da série B2 e B3. Também pode-se concluir que ocorre alguma interação entre as moléculas do PS e do LCP para as blendas da série B1, ou seja, existe um nível (não medido) de compatibilidade entre os polímeros constituintes dessas blendas. Esses resultados confirmam os resultados obtidos por MEV.

De acordo com as análises em microscópio óptico, todas as blendas apresentaram resultados compatíveis com as temperaturas de transição observadas por DSC. Não se verificou nenhuma influência da fase PS sobre a cristalização do LCP em termos

de temperaturas de transição  $T_{K-N}$  e de isotropização. Dessa forma, tem-se que as propriedades líquido-cristalinas do LCP são preservadas.

# **6 REFERÊNCIAS**

[1] HE, J., LIU, J. Miscibility enhancement of modified polystyrene blends with a liquid crystalline polymer. **Polymer**, v. 40, p. 959-969, 1999.

[2] 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, v. 76, p. 1141-1150, 2000.

[3] CHIOU, Y.-P., CHANG, D.-Y., CHANG, F.-C. *In situ* compatibility of polystyrene and liquid crystalline polymer blends, **Polymer**, v. 37, p. 5653-5660, 1996.

[4] HE, J., LIU, J. Compatibilization by Sulfonate Ionomers in Polyblends with Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 2141-2151, 1998.

[5] WEISS, R. A., GHEBREMESKEL, Y., CHARBONNEAU, L. Miscible blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and sulfonated polystyrene ionomers. **Polymer**, v. 41, p. 3471-3477, 2000.

[6] 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, v. 71, p. 603-613, 1999.

[7] 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 Chemistry and Physics**, v. 8, p. 1683-1689, 1998.

[8] 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**, v. 280, p. 7-13, 2000.

[9] KISS, G. D. Melt Blend of Non-thermotropic and Thermotropic Wholly Aromatic Polyesters. **Chemical Abstract**, v. 104, 208359x, 1985.

[10] EICKMAN, N. C. Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Blend with Reduced Surface Abrasion. **Chemical Abstract**, v. 101, 92257u, 1984.

[11] IKENAGA, Y. Composition of Liquid Crystalline Polyesters for Molding of Gears. **Chemical Abstract**, v. 106, 177513c, 1987.

[12] GENS, J. Mixtures of Polycarbonate - Polysiloxane Block Cocondesates and Thermotropic Polymers and their Preparation and Use as Molding, Filaments, Fibers and Films. **Chemical Abstract**, v. 108, 113530g, 1987.

[13] KAWABUCHI, H., MATSUMOTO, T. Heat and Fire-resistant Polyester Blends. **Chemical Abstract**, v. 108, 168620z, 1987.

[14] AKKAPEDDI, M., Thermotropic Compositions Containing Thermotropic Oligomers. **Chemical Abstract**, v. 105, 210333y, 1986.

[15] ROCHA, T. C. J. Copolímeros elastoméricos à base de butadieno. Polímeros:Ciência e Tecnologia, v. 17, nº 4, p. 299-307, 2007.

[16] PRIDDY, D. B. Recent advances in styrene polymerization. Advances in Polymer Science, v. 3, p. 69-114, 1994.

[17] COLOMBANI, D. Chain-growth control in free radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 1649-1720, 1997.

[18] The initiation step in radical chain polymerization. INTERNET, Disponível em: http://islnotes.cps.msu.edu/trp/back/fre\_init.html, acesso em 25 de abril de 2015.

[19] COWIE, J. M. G. **Polymer Chemistry and Physics of Modern Materials.** 2<sup>nd</sup> ed., New York: Chapman and Hall, 1991. 450 p.

[20] NOËL, C., NARVARD, P. Liquid Crystal Polymers. **Progress in Polymer Science**, Volume 16, p. 55-110, 1991.

[21] FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry.** 14<sup>th</sup> ed., Ithaca and London: Cornell University Press, 1990. 680 p.

[22] GARCIA RUBIO, L. H. Studies in free radical polymerization.

#### Macromolecules Symposia, v. 111, p. 265-280, 1996.

[23] 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**, v. 34, p. 539-542, 1998.

[24] BRANDRUP J., IMMERGUT E. H. (ed.), **Polymer Handbook.** 3<sup>rd</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, 1991.

[25] 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**, v. 37, p. 5541-5543, 1996.

[26] 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**, v. 38, p. 170-178, 2000.

[27] Polymer Liquid Crystals, Introduction. INTERNET, Disponível em: http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm, acesso em 10 de abril de 2015.

[28] HLUCHOW, E. Medidas de Densidade e Coeficiente de Expansão Térmica nas Fases Esmética C, Nemática Anômala e Isotrópica. 2005. 66 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

[29] WANG, S. H. Estudo de sistemas poliméricos contendo mesofase de poliéster líquido-cristalino flexível. 1995. 162 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

[30] SAIKRASUN, S, LIMPISAWASDI, P., AMORNSAKCHAI, T. Comparative study on phase and properties between rPET/PS and LCP/PS in situ microfibrillar-reinforced composites. **Journal of Polymer Research**, v. 16, p. 443–454, 2009.

[31] WEISS, R. A., HUH, W., NICOLAIS, L. Novel Reinforced Polymers Based on

Blends of Polystyrene and a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, p. 684-691, 1987.

[32] KUNDU, M. K., PAL, P., HATUI G., DAS, C. K., KALRA, S. S. Investigation on crystallinity, performance and processability of naturally occurring halloysite nanotubes compatibilized sPS/LCP thermoplastic nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 22, p. 29, 2015.

[33] MITHAL, A. K., TAYEBI, A., LIN, C. H. In-situ Composite Fibers: Blends of Liquid Crystalline Polymer and Poly(ethylene terephthalate). Polymer Engineering & Science, v. 31, p. 1533-1538, 1991.

[34] 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**, v. 39, p. 2377-2394, 1990.

[35] 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, v. 27, p. 2117-2130, 1989.

[36] MANDAL, P. K., SIDDHANTA, S. K., CHAKRABORTY, D. Engineering Properties of Compatibilized Polypropylene/Liquid Crystalline Polymer Blends. Journal of Applied Polymer Science, v. 124, p. 5279–5285, 2012.

[37] 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. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, p. 754-763, 1993.

[38] WANG S. H., COUTINHO, F. M. S. Polímeros Líquido-Cristalinos. **Revista de Química Industrial**, n. 710-711, p. 22-28, 1997.

[39] LA MANTIA, F. P., VALENZA, A., PACI, M., MAGAGNINI, P. L. Rheology-Morphology Relationships in Nylon 6/ Liquid Crystalline Polymer Blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 30, p. 7-12, 1990. [40] DAI, C. Polymer Blends Containing Thermotropic Liquid Crystalline Polyester and Polyamides. **Chemical Abstract**, v. 109, 111300m, 1988.

[41] KISS, G. D. In Situ Compounds: Blends of Isotropic Polymers and Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, p. 410, 1987.

[42] M. GARCÍA, M., EGUIAZÁL, J. I., NAZÁBAL, J. Structure and Mechanical Properties of Blends of an Amorphous Polyamide and a Liquid Crystalline Polymer.
Polymer Engineering & Science, v. 42, No. 2, p. 413-423, 2002.

[43] KYU, T., ZHUANG, P. Phase Segregation in Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester and Polycarbonate Blends. **Polymer Communications**, v. 4, p. 99-102, 1988.

[44] FRIEDRICH, K., HESS, M., KOSFELD, R. Investigation of Blends Containing Coil Polymers and Thermotropic Main-chain Polymers. **Macromolecular Chemistry and Physics,** v. 16, p. 251-263, 1988.

[45] BEERY, D., KENIG, S., SIEGMANN, A. The Mechanism of Skin-Core Morphology Formation in Extrudates of Polycarbonate/Liquid Crystalline Polymer Blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, p. 1548-1558, 1993.

[46] LIN, Q., JHO, J., YEE, A. F. Effect of Drawing on Structure and Properties of a Liquid Crystalline Polymer and Polycarbonate In-situ Composite. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, p. 789-797, 1993.

[47] SWAMINATHAN, S., ISAYEV, A. I. In-situ composites - Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer and Isotropic Polyetherimide. **Chemical Abstract**, v. 107, 237789e, 1987

[48] COHEN-ADDAD, S., STEIN, R. S., ESNAUT, P. Liquid Crystalline Polyester and Polysulphone Mixtures: Observation of Phase Separation and Aggregation. **Polymer**, v. 32, p. 2319-2324, 1991.

[49] GOLOVOY, A., KOZLOWSKI, M., NARKIS, M. Characterization of Thermotropic Liquid crystalline Polyester/Polysulfone Blends. **Polymer** 

Engineering & Science, v. 32, p. 854-860, 1992.

[50] LI, W., JIN, X., LI, G., JIANG, B. Phase Behaviour in Thermotropic Liquid crystalline Polymer and Polyarylethersulfone Blends. **European Polymer Journal**, v. 30, p. 325-328, 1994.

[51] KIMURA, M., PORTER, R. S. Compatibility of Poly(butylene terephthalate) with a Liquid Crystalline Copolyester. **Journal of Polymer Science**, v. 22, p. 1697-1699, 1984.

[52] SCHLEEH, T., SALAMON, L., HINRICHSEN, G., KOSSMEHL, G. Blends of Alkyloxy-substituted Liquid-crystalline Aromatic polyesters and Copolyesters with Poly(ethylene terephthalate). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 194, p. 2771-2777, 1993.

[53] MEHTA, S., DEOPURA, B. L. Fibers from Blends of PET and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, p. 931-936, 1993.

[54] 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**, v. 29, p.671-677, 1993.

[55] DUTTA, D., WEISS, R. A., KRISTAL, K. Liquid Crystalline Polymer/Fluoropolymer Blends: Preparation and Properties of Unidirectional "Prepregs" and Composite Laminates. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, 1993, p.838-844, 1993.

[56] 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. **Polymer Journal**, v. 24, p. 999-1007, 1992.

[57] ISAYEV, A. I., SUBRAMANIAN, P. R. Blends of a Liquid crystalline Polymer with Poly(ether ether ketone). **Polymer Engineering & Science**, v. 32, p. 85-93, 1992.

[58] BLIZARD, K. G., HAGHIGHAT, R. R. Processing and Properties of Polyimide

melt Blends Containing a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, p. 799-807, 1993.

[59] EASTWOOD, E., VISWANATHAN, S., O'BRIEN, C. P., KUMAR, D., DADMUN, M. D. Methods to improve the properties of polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization. **Polymer**, v. 46, p. 3957-3970, 2005.

[60] SHIMIZU, H., KITANO, T., NAKAYAMA, K. Morphological control of LCP/PET blends using a melt mixer equipped with a milling part. **Materials Letters**, v. 58, p. 1277-1281, 2004.

[61] SPERLING, L. H. **Polymeric Multicomponent Materials:** an Introduction. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997, 516p.

[62] 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**, v. 78, p. 1328-1340, 2000.

[63] HLAVATÁ, D., HORÁK, Z., HROMÁDKOVÁ, J., LEDNICKÝ, F., PLESKA, A. Compatibilization of Polystyrene/Polypropylene Blends by Styrene-Butadiene Block Copolymers with Differing Polystyrebe Block Lengths. Journal of Polymer Science, v. 37, p. 1647-1656, 1999.

[64] 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**, v. 41, p. 2069-2079, 2000.

[65] FREITAS, A. R., GAFFO, L., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. Miscibility studies on polychloroprene/natural rubber (PCP/NR) blends by dilute solution viscometry (DSV) and scanning electronic microscopy (SEM) methods. Journal of Molecular Liquids 190, p. 146-150, 2014.

[66] SONG, C. H; ISAYEV, A. I. LCP droplet deformation in fiber spinning of selfreinforced composites. **Polymer**, v. 42, p. 2611-2619, 2001. [67] SERWAY, R. A. Física para Cientistas e Engenheiros: volume 3. 3<sup>a</sup>. ed.,Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996, 408p.

[68] MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais:** Uma Introdução. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2002, 226p.

[69] SUDHA, J. D.; RAMAMOHAN, T. R.; PILLAI, C. K. S.; SCARIAH, K. J. Lyotropic behaviour of liquid crystalline poly(ester amide) containing diamide links. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 1637-1646, 1999.

[70] GOPAKUMAR, T. G.; PONRATHNAM, S.; RAJAN, C. R.; FRADET, A. Poly(phenylene sulphide)/thermotropic liquid crystalline polymer blends: a comparative study of thermal properties, phase behaviour and morphology of blends generated by different techniques. **Polymer**, v. 39, p. 2221-2226, 1998.

[71] MINKOVA, L.; MAGAGNINI, P. L. Blends of poly (ethylene 2,6-naphthalate) with liquid-crystalline polymers: crystallization behavior and morphology. **Polymer**, v. 42, p. 5607-5613, 2001.

[72] NEIRO, S. M. S., DRAGUNSKI, D. C., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. Miscibility of PVC/PEO blends by viscosimetric, microscopic and thermal analyses. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 583-589, 2000.

[73] JIANG, W. H., HAN, S. J. An Improved Criterion of Polymer-Polymer Miscibility Determined by Viscosimetry. **European Polymer Journal**, v. 34, p. 1579-1584, 1998.

[74] HAIYANG, Y., PINGPING, Z., SHIQIANG, W., QIPENG, G. Viscosimetric Study of Polymer-Polymer Interactions in Ternary Systems - I. Viscosimetric Behaviour of Compatible Polymers in Solution. **European Polymer Journal**, v. 34, p. 463-467, 1998.

[75] PINGPING, Z., HAIYANG, Y., YIMING, Z. Viscosity behavior of incompatible poli(vinyl choride) (PVC)/polystyrene (PS) blends in various solvents. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 915-921, 1999.

[76] CORRADINI, E., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. Miscibility of PVC/EVA

hydrolysed blends by viscosimetric, microscopic and thermal analysis. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 10-12, 1997.

[77] CRISPIM, E. G., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. Solvent effects on the miscibility of poly(methyl methacrylate)/poly(vinil acetate) blends I: Using differential scanning calorimetry and viscosimetry techniques. **Polymer**, v. 40, p. 5129-5135, 1999.

[78] 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, v. 6, n. 4, p. 38-44, 1996.

[79] STANDARD TEST METHOD FOR TRANSITION TEMPERATURES OF POLYMERS BY THERMAL ANALYSIS, **ASTM.** Designation: D 2418-82, 1988.

[80] CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering: An Introduction - 7<sup>th</sup>
 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 732 p.

[81] PÖTSCHKE, P. AND PAUL D. R. Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, v. C43, n. 1, p. 87-141, 2003.

[82] PU G., LUO Y., WANG A., LI B. Tuning Polymer Blends to Cocontinuous Morphology by Asymmetric Diblock Copolymers as the Surfactants. **Macromolecules**, v. 44, p. 2934–2943, 2011.

[83] LÓPEZ-BARRÓN, C. R., MACOSKO, C. W. Rheological and morphological study of cocontinuous polymer blends during coarsening. **Journal of Rheology**, v. 56, p. 1315-1334, 2012.

[84] MOREIRA, A. C. F., JÚNIOR, F. O. C., SOARES, B. G. Morfologia Co-Contínua na Mistura Poliestireno/Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, 136-146, 2002.