

# Efeito Compatibilizante de Copolímeros Contendo Segmentos Líquido-Cristalinos em Misturas com Poli(Tereftalato de Etileno) e um Poliéster Líquido-Cristalino Termotrópico (TLCP)

Kátia M. Novack, Carla A. Stellet e Ailton S. Gomes

**Resumo:** Uma série de copolímeros com segmentos líquido-cristalinos foram sintetizados por policondensação em solução a alta temperatura e misturados com poli(tereftalato de etileno) (PET) e um poliéster líquido-cristalino termotrópico (TLCP), previamente sintetizado. Os copolímeros foram utilizados com sucesso como compatibilizantes nas misturas PET/TLCP. As técnicas de calorimetria diferencial de varredura, análises dinâmico-mecânicas, análises térmicas e microscopia eletrônica (SEM) foram utilizadas na caracterização dos polímeros. Foi verificada boa processabilidade e diminuição da velocidade de cristalização das misturas. As micrografias das superfícies fraturadas das amostras, obtidas das análises de SEM, mostraram melhor miscibilidade para as misturas com maior teor de copolímero.

**Palavras-chave:** *Poliésteres termotrópicos, misturas de PET, copolímeros em bloco, compatibilizantes, propriedades térmicas.*

## Introdução

Um interesse comercial significativo tem sido concentrado em poliésteres líquido-cristalinos termotrópicos de cadeia principal (TLCP), para utilização em processamento no estado fundido, particularmente moldagem por injeção. A utilização desses polímeros na indústria vem aumentando com a aplicação no mercado elétrico/eletrônico, automotivo e aeroespacial.

TLCPs exibem comportamento distintos em todos os níveis, desde a molécula de polímero até o artigo final já processado. A modificação de suas

estruturas continua sendo pesquisada, produzindo uma ampla gama de propriedades. O preparo de misturas e a introdução de agentes com finalidades específicas nos TLCPs torna ainda mais ampla esta faixa de propriedades. Esses sistemas são fascinantes do ponto de vista da pesquisa, e oferecem soluções potenciais para problemas materiais, que os polímeros convencionais são incapazes de resolver. É esperado que o trabalho nesta área continue a aumentar tanto nos laboratórios acadêmicos quanto industriais.

Copolímeros em bloco, consistindo de blocos de polímeros incompatíveis, são capazes de se auto

Kátia M. Novack, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto (DEQUI/ICEB/UFOP), Campus Morro do Cruzeiro, CEP 35400-000, Ouro Preto, MG; Carla A. Stellet e Ailton de S. Gomes, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRRJ), C.P. 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ.

organizar em uma grande variedade de morfologias ordenadas. Devido à ligação química entre os componentes do bloco, a separação de fase é impossível a nível macroscópico, sendo na verdade limitada à escala nanométrica. Isto permite a fusão das propriedades de dois polímeros totalmente diferentes em uma só estrutura química.

A cristalizabilidade dos polímeros é normalmente diminuída pela copolimerização. Isto acontece porque o empacotamento regular da cadeia na cristalização é inibido pela introdução dos comonômeros. Em estudos prévios, entretanto, foi encontrado que certos copolímeros de PET contendo unidades de arilatos mostraram aumento da cristalinidade comparados ao homopolímero de PET<sup>[1]</sup>.

Copolímeros em bloco, convencionais e com segmentos líquido-cristalinos, são materiais extremamente atraentes tanto em termos de interesse fundamental quanto de aplicação prática. Seu estudo enriquece nossa compreensão dos sistemas dinâmicos e termodinâmicos com os complexos estados de ordenação. Podem também oferecer melhores meios de produzir materiais com propriedades específicas. Do ponto de vista prático é possível prever que copolímeros em bloco podem ser utilizados em várias novas aplicações, desde o preparo de filmes orgânicos ultrafinos para utilização em equipamentos óticos e eletrônicos, ao desenvolvimento de sólidos microporosos em catálise, e na formulação de materiais de interface ativa durante a mistura e o processamento<sup>[2]</sup>.

A síntese de novos polímeros é um dos meios utilizados na obtenção de materiais com as qualidades desejadas. Outro método que permite criar propriedades sob medida para esses materiais é a mistura de dois polímeros, objetivando destacar as características positivas de ambos os materiais enquanto tenta eliminar os aspectos negativos. Esses estudos são motivados pela tentativa de se obter um polímero de baixo custo sem o sacrifício das propriedades procuradas, e sem a criação de polímeros totalmente novos. Os principais melhoramentos nas propriedades, obtidos através das misturas de polímeros, incluem resistência ao impacto, características de permeabilidade, processamento e diluição de custos. Essas propriedades são governadas pela morfologia das partes moldadas ou extrusadas.

Misturas de polímeros convencionais com TLCPs

podem representar um método possível para explorar algumas das características desejáveis dos TLCPs, a um custo reduzido. A adição de pequenas quantidades de um TLCP a um polímero termoplástico pode resultar em melhoras significativas no processamento. Ao mesmo tempo, um histórico de processamento adequado, envolvendo fluxo extensional, pode fornecer uma morfologia microfibrilar reforçada da fase dispersa de TLCP. Módulos semelhantes aos dos plásticos reforçados com fibras de vidro curtas têm sido obtidos. Uma deficiência dessas misturas é a fraca adesão entre as fases, que limita a resistência do material<sup>[3]</sup>. Copolímeros em bloco ou grafitizados, que funcionam como surfactantes poliméricos durante o processamento, freqüentemente atuam como agentes compatibilizantes não reativos, promovendo, desse modo, miscibilidade (ou miscibilidade parcial) pela redução da tensão interfacial.

A literatura concorda com a idéia de que copolímeros PET-TLCP, com composição e distribuição seqüencial adequadas, podem atuar como compatibilizantes para misturas PET/TLCP. Isto parece ser evidente, já que é de conhecimento geral que copolímeros grafitizados ou em bloco, com segmentos dos dois polímeros que estão sendo misturados, podem ter um efeito compatibilizante. Entretanto, existem poucos estudos sobre a síntese de copolímeros com unidades repetitivas, tanto da matriz polimérica quanto do segundo componente, para utilização como aditivos compatibilizantes em misturas de PET/TLCP. Visando suprir essa falta, esse trabalho levou em consideração o grande interesse existente na obtenção de misturas, contendo agentes compatibilizantes com características líquido-cristalinas, com melhor desempenho, juntamente com a possibilidade de redução do impacto negativo causado pelo alto custo da utilização dos polímeros líquido-cristalinos<sup>[4]</sup>.

Poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster termoplástico semi-cristalino usado na manufatura de fibras de alta resistência, filmes fotográficos e garrafas de refrigerante. Já os polímeros líquido-cristalinos são materiais que possuem propriedades e características tanto de líquidos quanto de sólidos cristalinos. Para muitos destes materiais, as fases líquido-cristalinas, chamadas mesofases, ocorrem numa extensão de temperatura entre aquela onde o material se apresenta como líquido

normal e como sólido cristalino. Estes polímeros, e em especial os poliésteres termotrópicos (TLCP), cuja mesofase se dá na sua temperatura de fusão, têm tido crescente utilização industrial devido às ótimas qualidades no processamento e propriedades finais.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de PET com propriedades melhoradas ao misturá-lo com um poliéster líquido-cristalino termotrópico, usando um copolímero em bloco como agente compatibilizante, aumentando sua qualidade no processamento e propriedades finais. Um copolímero em bloco contendo um segmento de TLCP (40% em peso) e outro de PET (60% em peso) foi utilizado em algumas misturas de PET/TLCP para verificação de sua ação compatibilizante. Os resultados foram comparados com as misturas binárias originais para verificar a eficiência do sistema.

## Experimental

### *Materiais*

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster termoplástico amorfo, orientável sob tração acima de 80°C. A resina comercial utilizada, recebida sob a forma de pellets, foi cedida pela Rhodia S.A. e moída para facilitar sua dissolução. O polímero líquido-cristalino termotrópico (TLCP) utilizado foi obtido combinando os monômeros 4,4'-dihidroxi-1,10-difenoxidecano (DIOLDEC) e cloreto de tereftaloila em razões estequiométricas. O TLCP foi sintetizado por polimerização em lama, na temperatura de 200°C e usando éter difenílico como solvente, conforme descrito na literatura<sup>[5]</sup>.

### *Síntese do copolímero (PET-b-TLCP)*

O copolímero usado neste estudo tem a composição igual a 60:40 em peso. O copolímero foi sintetizado por policondensação em solução pela reação entre PET e os comonômeros, a 200°C durante 4 horas, conforme descrito anteriormente<sup>[6]</sup>.

### *Preparo das misturas*

Foram utilizados dois tipos de misturas. Misturas A (MA), contendo apenas o PET e o TLCP, e misturas B (MB), misturas de PET, TLCP e com a

introdução do COP como agente compatibilizante. As misturas foram preparadas pela dissolução dos polímeros em éter difenílico a 200°C, antes de serem misturados durante tempos diferentes, mantendo-se a agitação constante e corrente de nitrogênio. Neste trabalho foram estudadas as composições de 10 a 40% em peso de TLCP nas misturas A e de 5 e 10% em peso de copolímero nas Misturas B, mantendo fixa a porcentagem em peso de PET igual a 60%.

### *Caracterização das misturas*

As amostras obtidas foram analisadas utilizando-se os equipamentos FTIR 1720X, DSC-7 e TGA-7 da Perkin-Elmer e DMTA Mk III-Polymer Laboratories. Os espectros de infravermelho das misturas mostraram bandas características de anéis aromáticos, grupos hidroxílicos, metilênicos, ésteres e éteres. Um microscópio Ausjena, equipado com polarizadores cruzados, placa de aquecimento e máquina fotográfica Nikon FX com fotômetro automático foi usado para determinar se os polímeros exibem comportamento líquido-cristalino e para estudar as texturas óticas e as transições de fase. A morfologia das misturas foi investigada com um microscópio eletrônico de varredura (JEOL-JSM5300 SEM).

### *Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

A análise térmica dos polímeros por DSC foi realizada com amostras em pó utilizando-se uma cápsula de alumínio contendo 6-12mg de amostra e outra cápsula vazia como referência. Essas amostras foram aquecidas e resfriadas a 20°C/min, sob corrente de nitrogênio e as temperaturas de transição foram tomadas no máximo dos picos. Na determinação da temperatura de transição vítrea a partir das curvas térmicas foi feito um resfriamento rápido das amostras. Na determinação das entalpias de transição foi utilizado como referência o calor de fusão do Índio, e foram calculadas as áreas dos picos das endotermas ou exotermas nas curvas de DSC.

### *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica mede a porcentagem e a velocidade de perda de peso em um ma-

terial como uma função do tempo ou temperatura, em atmosfera controlada. Essas medidas são usadas para fazer determinações acerca da composição e da estabilidade térmica do material estudado. Neste estudo as análises termogravimétricas foram realizadas empregando uma velocidade de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

#### *Análise Termomecânico-dinâmica (DMTA)*

Para obtenção dos corpos de prova das misturas destinadas ao DMTA, foram preparados filmes através da técnica de moldagem por compressão em Prensa Hidráulica de Bancada Fred S. Carver Inc., modelo C. A velocidade de aquecimento utilizada para obtenção dos resultados de DMTA foi de 1°C/min, numa faixa de temperatura de 50 a 150°C sob uma frequência de 1Hz. A T<sub>g</sub> é obtida através do máximo do pico da curva de tanδ.

#### *Microscopia ótica de varredura (SEM)*

A microscopia eletrônica de varredura tem sido utilizada para caracterizar a morfologia dos polímeros líquido-cristalinos. Como apresenta excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies irregulares, como as superfícies de fratura. As amostras foram preparadas a partir do polímero na forma de pó, obtidos na precipitação da solução da mistura. O pó foi colocado em um molde e pré-aquecido em prensa de bancada durante 5min a 270°C sem pressão e 5min sob a mesma temperatura, a 1500 libras. As amostras foram resfriadas sob pressão à temperatura ambiente, sendo posteriormente fraturadas a esta mesma temperatura. As superfícies fraturadas foram metalizadas com finas camadas de ouro para permitir a condução eletrônica.

## **Resultados e Discussão**

Cada etapa do processamento de polímeros termoplásticos é determinada pela viscosidade do material na fusão ou na T<sub>g</sub> (se amorfo) e pela temperatura de degradação. A escolha da resina está relacionada às propriedades do produto final, sendo estas determinadas pela morfologia desenvolvida durante o processamento. Misturar

polímeros termoplásticos flexíveis com polímeros líquido-cristalinos pode melhorar a processabilidade como um efeito do decréscimo da viscosidade e desenvolver uma morfologia tipo compósito, que pode produzir excelentes propriedades mecânicas<sup>[7]</sup>.

O comportamento térmico das misturas poliméricas MA (PET/TLCP), de composição: 10, 20 e 40% em peso de TLCP; e MB (PET/COP/TLCP), de composição: 5 e 10% em peso de COP; e tempo de mistura variando de uma para duas horas, foi estudado por DSC. De modo a determinar a estabilidade térmica destes polímeros foram realizadas, previamente, análises termogravimétricas sob condições dinâmicas, em atmosfera de nitrogênio.

Foi observado que a velocidade de resfriamento utilizada nas análises de DSC não foi suficientemente rápida para promover uma reorganização na estrutura, permitindo assim uma medida mais correta na determinação da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>). Foi utilizada a técnica de DMTA para observar mais claramente a T<sub>g</sub> das misturas.

As temperaturas de transição e de degradação das misturas PET/TLCP (MA), resultantes das medidas de DSC e TGA e preparadas com tempo de mistura igual a 1h, são apresentadas na Tabela 1.

A Tabela 1 mostra que todas as misturas PET/TLCP apresentam temperaturas de fusão (T<sub>m</sub>) menores do que os polímeros puros, confirmando assim o fato de que misturas de polímeros termotrópicos na matriz termoplástica podem ser processadas a temperaturas mais baixas, acarretando a diminuição do custo do processamento final, ocorrendo ainda uma melhora na estabilidade térmica para teores de até 20% em peso de TLCP, confirmada pela análise de TGA. Essa estabilidade superior pode ser atribuída às reações de transesterificação, que possivelmente ocorreram, formando outros tipos de estruturas termicamente mais estáveis<sup>[8]</sup>. Essas reações ocorrem normalmente em

**Tabela 1.** Propriedades térmicas das Misturas A

Amostras	TLCP (%p/p)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>d</sub> (°C)
PET	0	192	51	243	47	417
MA1	10	185	42	245	41	430
MA2	20	186	40	242	43	430
MA3	40	168	41	233	45	410
TLCP	100	221	52	238	57	355

misturas de PET e estão fortemente relacionadas às condições de mistura, como por exemplo, o tempo. Pode ser observada ainda uma diminuição da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PET, o que acarreta na retardação de sua cristalização.

A cristalização do PET pode ser aumentada pela adição de agentes nucleantes, entre eles um TLCP. Observando os valores de  $T_c$ , descritos na Tabela 1, pode ser verificado que, com relação ao teor de TLCP utilizado na mistura, não foi detectada a atuação do TLCP como agente nucleante já que, ao contrário do esperado, ocorreu uma diminuição da  $T_c$  quando comparado ao PET puro. Isto pode ser atribuído ao fato de que, nas condições de cristalização, o TLCP se encontra na fase líquido-cristalina e não atua como agente nucleante.

De acordo com alguns estudos, TLCPs atuam como agentes nucleantes na cristalização do PET. Esse efeito provavelmente alcança um máximo com teores de TLCP entre 0 e 5% em peso. Na faixa entre 10 e 15% em peso, o TLCP possivelmente destrói a simetria do PET, provocando desse modo uma diminuição em  $\Delta H$  e na  $T_m$ . Desses resultados pode ser verificado que o comportamento na cristalização das misturas de PET é influenciado pela composição e teor do segundo componente, devido à compatibilidade química e grau de dispersão obtido no processo de mistura<sup>[9]</sup>.

Na Tabela 2 são apresentadas as temperaturas de transição e de degradação das misturas PET/COP/TLCP (MB), resultantes das medidas de DSC e TGA, e preparadas com tempo de mistura igual a 2h. É possível observar um decréscimo ainda maior da  $T_m$  e da  $T_c$  com a presença do copolímero nas misturas. Com relação à temperatura de degradação ( $T_d$ ), a utilização do copolímero nos teores analisados não afeta a estabilidade térmica das misturas. Pode ser observado um aumento da  $T_d$  com relação ao TLCP o que pode ser um indício da atuação do copolímero na compatibilidade dessas misturas.

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises

**Tabela 2.** Propriedades térmicas das Misturas B

Amostras	TLCP (%p/p)	COP (%p/p)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_d$ (°C)
PET	0	0	192	51	248	47	417
MB1	35	5	171	28	233	40	417
MB2	30	10	164	30	227	42	417
TLCP	100	0	221	52	238	57	355

**Tabela 3.** Temperaturas de transição vítrea das Misturas A e B obtidas por DMTA

Amostras	TLCP (%p/p)	COP (%p/p)	$T_g$ (°C)
PET	0	0	82
MA1	10	0	78
MA2	20	0	73
MA3	40	0	68
MB3	35	5	68
MB4	30	10	69
TLCP	100	0	—

de DMTA nas misturas obtidas com 1h de reação. Pode ser verificada uma diminuição da  $T_g$  das misturas com o aumento do teor de TLCP, indicando maior flexibilidade do material o que melhora a processabilidade das misturas. Esse comportamento é mais evidente nas misturas contendo o copolímero. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato do polímero líquido-cristalino, pelo efeito lubrificante da fase nemática, facilitar o movimento das moléculas até que, com o aumento do teor de TLCP na mistura, essas transições deixem de ser observadas. A redução da  $T_g$  com o aumento do teor de TLCP sugere uma interação entre os componentes da mistura, devido à semelhança estrutural dos poliésteres.

É possível observar nas micrografias obtidas pelas análises de SEM que as amostras contendo o copolímero mostram uma superfície mais uniforme, caracterizando uma amostra mais homogênea e maior miscibilidade. Este comportamento sugere o efeito compatibilizante do copolímero nas misturas PET/TLCP. De acordo com os resultados obtidos, a variação do tempo de mistura de 1h para 2h mostrou que o tempo de 1h levou a misturas com maior miscibilidade dos componentes. Nas misturas contendo o copolímero não há separação nítida de fases, indicando maior miscibilidade e caracterizando forte adesão interfacial, onde há uma maior infiltração das cadeias do cristal líquido na estrutura do PET. Dessa forma, podemos dizer que o copolímero está atuando como compatibilizante nas misturas de PET/TLCP e quanto maior o teor de COP incorporado às misturas, maior será a miscibilidade das mesmas. As Figuras 1-4 mostram a miscibilidade das amostras misturadas durante 1 h, obtidas por SEM, utilizando voltagem de aceleração de 20kV.

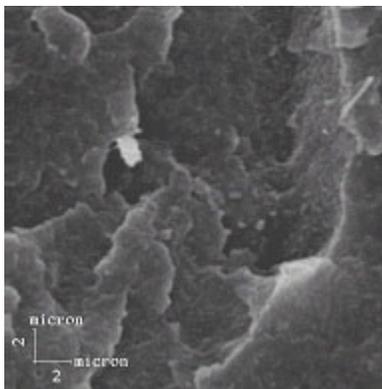


Figura 1. MA1, 3500X

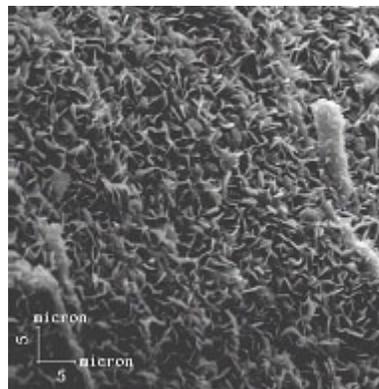


Figura 2. MA2, 2000X

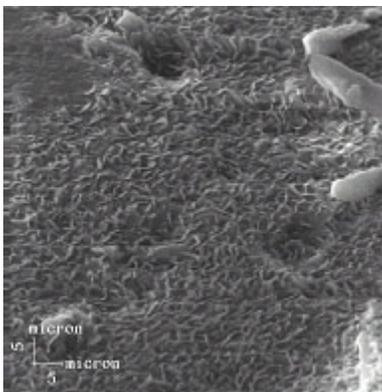


Figura 3. MB1, 2000X

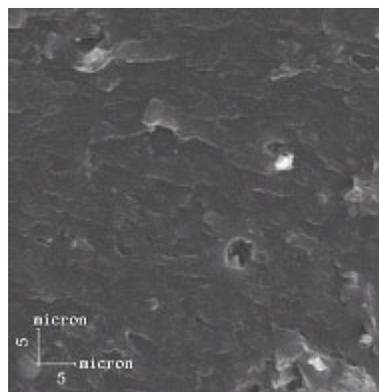


Figura 4. MB2, 2000X

## Conclusão

Foram obtidas misturas PET/TLCP com maior estabilidade térmica para processamento no estado fundido do que os homopolímeros correspondentes e o aumento do teor de TLCP, de um modo geral, provocou a melhora da estabilidade térmica das misturas PET/TLCP. De um modo geral, o aumento do teor de TLCP acarreta a diminuição da temperatura de fusão ( $T_m$ ) das misturas PET/TLCP, ocasiona diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PET nas misturas PET/TLCP, caracterizando a existência de interação entre os componentes da mistura, e ocasiona um decréscimo na temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PET. As análises de SEM indicam o efeito compatibilizante do copolímero nas misturas PET/TLCP.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração da CAPES, CNPq, PADCT-FINEP e CEPG/UFRJ na realização deste trabalho.

## Referências Bibliográficas

1. Sakaguchi, Y. - *Polym. J.*, 28, 874 (1996).
2. Galli, G. - *Macromol. Symp.*, 117, 109 (1997).
3. Dominghaus, H. - *Inter. Polym. Sci. And Techn.*, 19, t/7 (1992).
4. Wolff, D.; Ferri, D.; Springer, J.; Francescangeli, O.; Laus, M.; Angeloni, A. S.; Bignozzi, C.; Galli, G.; Chiellini, E. - *Polym. Adv. Techn.*, 7, 374 (1996).
5. Chen, G.; Lenz, R. W. - *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 22, 3189 (1984).
6. Novack, K. M.; Martins, J. C. A.; Gomes, A. S. - *Polym. Bull.*, 37, 603 (1996).
7. Kim, S. H.; Lee, J. G.; Kim, H. S. - *ACS Polym. Prepr.*, 38, 286 (1997).
8. Campoy, I.; Ellis, G.; Marco, C.; Gómez, M. A.; Fatou, J. G. - *Polym. Degrad. Stabil.*, 41, 333 (1993).
9. Joslin, S. L.; Giesa, R.; Farris, R. J. - *Polymer*, 35, 4303 (1994).