

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE GÉIS NO SISTEMA  $a\text{PS}/\text{CS}_2$  ATRAVÉS  
DE CALORIMETRIA, REOLOGIA E ESPALHAMENTO DE LUZ

MARIA TEREZA CAMPEZATTO

BACHAREL EM QUÍMICA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química

07 DE DEZEMBRO DE 1999

INSTITUTO DE QUÍMICA  
BIBLIOTECA

O presente trabalho foi realizado entre Março de 1997 e Novembro de 1999 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Professora Doutora Nádyá Pesce da Silveira, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

---

Maria Tereza Campezzato

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela comissão examinadora, no curso de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Nádyá Pesce da Silveira

Comissão Examinadora: Prof. Dr. José Schifino

IQ – UFRGS

Prof. Dr. César Petzhold

IQ – UFRGS

Prof. Dr. Ricardo Rêgo

IF – UFRGS

Coordenador do curso: Prof. Dr. Valentim Emilio Uberti Costa

## No Nascimento De Um Filho

BERTOLT BRECHT

(Poemas – 1913 a 1956)

Famílias quando lhes nascer um filho

Façam votos de que seja inteligente

Eu, que pela inteligência

Arruinei minha vida

Posso apenas desejar

Que meu filho se revele

Parvo e tacanho

Assim, terá uma vida tranqüila

Como Ministro do Governo

Joel e Flávia com amor.

A meus pais.

### Agradecimentos:

- Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nádyá Pesce da Silveira pela orientação.
- Prof. Dr. José Schifino pela amizade, e por oferecer-me um constante aprendizado.
- À minha querida irmã Suzi pelo carinho e amizade de sempre.
- Prof. Dr. Ellis Busnello pela amizade e ajuda constante, sem a qual este trabalho não se realizaria.
- Adriana Ramos pela amizade e edição do texto e figuras.
- Paulo Emmanuel de Gryp da Cunha e Silva Junior (Paulinho da Física) por sua dedicação e elevado espírito de solidariedade.
- Luis César Scheneider (César da vidraria) por sua dedicação e presteza.
- Péricles Fraga Castello (Péco) e Luis Antonio Fraga Castello pela amizade e pelo Nitrogênio!
- João Manoel Tessaro e Mauro Fin – Setor de Eletrônica da Física.
- Gervaldo da Silva e Roberto Baum Filho (Betinho) pelo trabalho dedicado.
- Aos colegas Luciana Ketzer de Oliveira, Júlio César Pacheco Vaguetti, Luiz Fernando Magalhães Reis, Elga Valéria Rodrigues de Lima, Ronaldo Torma Bernardo pela amizade.
- Prof. Dr. João Antônio P. Enriques, Prof. Dr. Arnaldo Zaha - Diretores do Centro de Biotecnologia – UFRGS.
- Prof. Dr. Mario Baibich pelos valiosos empréstimos de equipamentos.

- Prof. Dr. João Schmidt pelos valiosos empréstimos de equipamentos.
- Ao Departamento de Química e Física da Universidade de Santa Cruz do Sul pelos valiosos empréstimos de equipamentos.
- Aos colegas do curso de Mestrado Cláudio, Leandra, Tales, Cesar pela cumplicidade.
- Aos colegas de Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular do Instituto de Química – UFRGS, Fabiano Rodembusch, Marcelo, Ricardo, Jacobs, Carmen, Elton, Silvia, Ana, Sandro, Izabel, Cléia.
- Aos colegas servidores técnico-administrativos, não citados nominalmente, mas que certamente contribuem muito para o desenvolvimento científico de nossa Universidade.
- Prof. Dr. Cesar Petzhold pela confiança.
- Prof. Dr. Hubert Stassen pelos novos horizontes.

## ÍNDICE

1. ESTADO DA ARTE .....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	4
<b>2.1. Polímeros</b> .....	4
2.1.1. Conceitos Utilizados na Ciência de Polímeros .....	4
2.1.2. Composição Química e Configuração das Cadeias Poliméricas.....	8
2.1.2.1. Morfologia .....	9
2.1.3. Polimerizações .....	11
2.1.4. Ligações Químicas em Polímeros e Forças Moleculares .....	14
2.1.4.1. Forças de Ligação Secundárias .....	14
2.1.5. Soluções Poliméricas .....	16
2.1.5.1. Critério de Solubilidade .....	16
2.1.5.2. Termodinâmica das Soluções Poliméricas .....	17
<b>2.2. Espalhamento de Luz</b> .....	21
2.2.1. Definições .....	21
2.2.2. Teoria do Espalhamento de Luz .....	23

2.2.3. Espalhamento de Luz Estático (SLS) .....	26
2.2.4. Polarizações Usadas no Espalhamento de Luz .....	34
2.2.5. Dependência Angular da Luz Espalhada .....	35
2.2.5.1. Espalhamento de Luz com Luz Incidente	
Polarizada Verticalmente .....	38
2.2.6. Intensidades Isotrópicas e Anisotrópicas no Espalha-	
mento de Luz.....	39
<b>2.3. Análise Térmica .....</b>	<b>42</b>
2.3.1- Principais Eventos Térmicos .....	43
2.3.1.1. Temperatura de Transição Vítreas .....	43
2.3.1.2. Temperatura de Gelificação .....	44
<b>2.4. Reologia .....</b>	<b>47</b>
2.4.1. Viscosidade .....	48
<b>3. SEÇÃO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1. Propriedades Físico-Químicas dos Reagentes Utilizados .....</b>	<b>51</b>
<b>3.2. Preparação das Amostras .....</b>	<b>53</b>
3.2.1. Cuidados Gerais .....	53

3.2.2. Preparação dos Reagentes .....	54
3.2.2.1. Destilação do Estireno .....	54
3.2.2.2. Preparação do Dissulfeto de Carbono .....	55
3.2.3. Preparação de Amostras para Experimentos de Reologia ....	55
3.2.4. Preparação de Amostras para Experimentos de Espalhamento de Luz Estático (SLS) .....	57
3.2.5. Preparação de Amostra para Análise Térmica (DSC) .....	60
<b>3.3. Descrição dos Experimentos .....</b>	<b>61</b>
3.3.1. Reologia .....	61
3.3.1.1. Densidade .....	61
3.3.1.2. Determinação da Temperatura de Gelificação ( $T_{gel}$ ) .	62
3.3.1.3. Determinação da Viscosidade .....	64
3.3.1.4. Determinação da Temperatura de Turbidez .....	64
3.3.2. Experimentos de Espalhamento de Luz Estático .....	65
3.3.2.1. Varredura de Ângulos .....	66
3.3.2.2. Varredura de Temperatura .....	67
<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>69</b>



<b>4.1. Discussão dos Resultados Obtidos no Experimento de</b>	
<b>Reologia</b> .....	69
4.1.1 Análise das Densidades do Sistema aPS/CS <sub>2</sub> .....	69
4.1.2. Análise dos Coeficientes de Viscosidade do	
Sistema aPS/CS <sub>2</sub> .....	70
4.1.3. Análise da Temperatura de Gelificação do Sistema	
aPS/CS <sub>2</sub> .....	72
4.1.4. Análise da Temperatura de Turbidez do Sistema	
aPS/CS <sub>2</sub> .....	74
<b>4.2. Análise dos Resultados Obtidos no Experimento de</b>	
<b>Espalhamento de Luz</b> .....	78
4.2.1. Varredura de Temperatura .....	78
4.2.2. Análise do Coeficiente de Despolarização da Luz	
Espalhada.....	84
<b>4.3. Resultados da Análise Térmica</b> .....	87
5. CONCLUSÕES .....	90
6. BIBLIOGRAFIA .....	91

7. ANEXOS .....96

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Taticidades do Poliestireno .....	10
Figura 2: Formas Ressonantes do Radical Vinil-Benzil.....	12
Figura 3: Representação Bidimensional: (A) Moléculas de um Líquido Puro em uma Mistura; (B) Moléculas de um Polímero.....	19
Figura 4: Esquema Geral do Experimento de Espalhamento de Luz .....	21
Figura 5: Quatro Direções de Polarização.....	34
Figura 6: Vetor Espalhamento – Eixo $x-z$ .....	36
Figura 7: Excitação ao Longo do Eixo $z$ .....	38
Figura 8: Reticulado Polimérico .....	45
Figura 9: Curva de DSC típica para um Polímero .....	46
Figura 10: Temperatura de Gelificação .....	46
Figura 11: Destilação do Estireno .....	54
Figura 12: Aparato para Experimento de Reologia .....	55
Figura 13: Selagem de Amostras para Reologia .....	57
Figura 14: Fonte de Acetona .....	58
Figura 15: Adaptação de Cubetas .....	59

Figura 16: Esquema de Filtração das Amostras .....	60
Figura 17: Determinação da Temperatura de Gelificação .....	62
Figura 18: Equipamento utilizado na Determinação da Temperatura de Turbidez .....	65
Figura 19: Equipamento utilizado no Experimento de Espalhamento de Luz.....	66
Figura 20: Gráfico Densidade $\times$ Fração Molar PS .....	69
Figura 21: Gráfico Viscosidade $\times$ Fração Molar PS .....	71
Figura 22: Gráfico Temperatura de Gelificação $\times$ Fração Molar PS .....	73
Figura 23: Gráficos (A) Temperatura de Turbidez $\times$ Fração Molar (Baixando T); (B) Temperatura de Turbidez $\times$ Fração Molar (Subindo T) .....	75
Figura 24: Gráfico Varredura de Temperatura Amostras PS 45% (w/w), PS 62% (w/w) e PS 80% (w/w) Baixando T .....	78
Figura 25: Processo de Gelificação do Sistema aPS/CS <sub>2</sub> proposto neste trabalho .....	83

Figura 26: Gráfico Coeficiente de Despolarização  $\times$  Fração Molar,  
ângulos 45°, 90° e 135°, à temperatura de 60°C .....84

Figura 27: Termogramas DSC (A) CS<sub>2</sub>; (B) PS 20% (w/w);  
(C) PS 40% (w/w); (D) PS 45% (w/w); (E) PS 62% (w/w);  
(F) PS 64% (w/w); (G) PS 70% (w/w) .....87

## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1: Tabela 1 – Propriedades do Sistema aPS/CS <sub>2</sub> .....	101
---	-----

## RESUMO

Pretendeu-se neste trabalho, estabelecer propriedades do sistema aPS/CS<sub>2</sub>, a partir da análise de uma gama de concentrações. Para isto, partiu-se da hipótese já exposta na literatura, de que o CS<sub>2</sub> deve participar de forma decisiva na formação do gel no sistema aPS/CS<sub>2</sub>. E também pelo fato de que este aspecto não havia sido até então investigado na faixa de concentração proposta.

A partir de estudos reológicos, de análise térmica e, principalmente, utilizando experimentos de espalhamento de luz estático, foram obtidos resultados que permitiram o estabelecimento de propriedades do sistema, tanto em nível molecular quanto macroscópico.

Como consequência da análise destas propriedades, foi possível estabelecer um modelo para a estruturação molecular entre solvente e polímero responsável pela estabilização da macroestrutura característica do gel.

## ABSTRACT

This work aims to establish properties of the system aPS/CS<sub>2</sub> from the analysis extended to a range of concentrations. In order to achieve it the work was started from the hypothesis already given in the literature, which states that the CS<sub>2</sub>. Moreover, it was taken into account the fact that this particular aspect had not been investigated in the proposed concentration range.

Starting from rheological studies, thermal analysis and mainly static light scattering experiments, data that allowed the establishment of system properties at molecular as well as macroscopic level were obtained.

As a consequence of the analysis of those properties a model for the molecular structure between the solvent and the polymer responsible for stabilization of the macrostructure characteristic of the gel has been proposed.



## 1. ESTADO DA ARTE

A formação de géis no sistema composto de poliestireno atático e dissulfeto de carbono (aPS/CS<sub>2</sub>) tem sido muito estudada em concentrações moderadas, a partir da diluição do polímero no solvente.<sup>(1, 2, 3, 4)</sup>

A espectroscopia de espalhamento de luz, por outro lado, é uma das técnicas mais empregadas na análise de soluções contendo polímeros. O clássico experimento de espalhamento de luz estático (SLS), quando aplicado a soluções diluídas de polímeros, permite a determinação de massas molares, raio de giro e coeficientes viriais. Mais recentemente foram empregados analisadores de luz multicanal, que permitem a realização de medidas instantâneas da luz espalhada por uma solução em função da frequência ou do tempo. Neste caso, as propriedades da luz espalhada podem ser associadas à dinâmica das partículas espalhantes (esta técnica é chamada de espectroscopia de correlação de fótons, PCS). A utilização desta técnica permite a obtenção de informações principalmente acerca do polímero, em solução, como o coeficiente de difusão rotacional, o coeficiente de difusão translacional e as dimensões das cavidades formadas pelo polímero em sua interação com o solvente. Ambas as técnicas têm se mostrado eficiente para analisar mudanças de fase em sistemas polímero/solvente. Por exemplo, diversos métodos analíticos têm sido aplicados ou propostos para a interpretação das funções de correlação temporal, através da PCS. A aplicação e o desenvolvimento de novos métodos de análise em ambas as técnicas constituem, por isso, parte importante da espectroscopia de espalhamento de luz, desde que levem a interpretações fenomenológicas de

pendentes do tipo de solução com a qual se trabalha.

Outros tipos de técnicas muito utilizadas e que permitem obter informações acerca do sistema polímero/solvente são as técnicas calorimétricas, em especial a calorimetria diferencial de varredura (DSC) <sup>(5, 6)</sup>. Esta técnica permite caracterizar mudanças de fase, obter propriedades termodinâmicas e, por vezes, acessar a história térmica do sistema.

A reologia, por outro lado, consiste de uma ferramenta simples, porém eficaz, na obtenção de informações sobre um sistema polímero/solvente, tais como: viscosidade e temperatura de gelificação <sup>(7, 8)</sup>.

Considera-se o sistema aPS/CS<sub>2</sub> apropriado para ser investigado utilizando-se as técnicas citadas, devido ao fato do poliestireno ser altamente solúvel em CS<sub>2</sub>. Desta forma obtém-se soluções bastante concentradas de PS em CS<sub>2</sub>, sem que as amostras percam as qualidades óticas necessárias aos experimentos de espalhamento de luz e reologia. A mistura de dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) em poliestireno (PS), por outro lado, vem recebendo atenção desde a última década, quando se iniciou o estudo da formação de géis termorreversíveis neste sistema <sup>(1, 2, 3, 4)</sup>. Estes estudos realizados em soluções diluídas e semidiluídas do aPS/CS<sub>2</sub>, permitiram evidenciar a facilidade com a qual os géis são formados no sistema, relativamente a sistemas similares. Os resultados desses trabalhos sugerem que a ocorrência e estabilidade dos géis estão relacionadas, principalmente a interações localizadas entre o aPS e o CS<sub>2</sub> sem, no entanto, propor um modelo molecular adequado que esclareça a estruturação no sistema

em nível molecular, responsáveis pelas propriedades de gelificação observadas.

O sistema aPS/CS<sub>2</sub> vem sendo estudado também quanto à dinâmica do solvente, através da Espectroscopia Raman e Espectroscopia Rayleigh<sup>(9, 10)</sup>. Paralelamente, foram realizados estudos com relação à interação intermolecular entre polímero e solvente, a qual acredita-se ser responsável pelos fenômenos de gelificação, bem como a formação de microgéis no sistema<sup>(2)</sup>. No entanto, a caracterização da mudança de fase no sistema não foi feita até hoje para soluções concentradas do polímero.

Partindo-se do pressuposto, elaborado com dados da literatura, que o peso molecular do polímero, bem como a sua distribuição não deve afetar a transição sol-gel para soluções concentradas e tendo em vista que a preparação do polímero pode ser feita na presença do CS<sub>2</sub>, propomos o presente estudo, levando-se em conta uma faixa de concentrações nunca antes avaliada.

Acredita-se, com base no exposto, que nas concentrações escolhidas, as quais incluem frações molares  $X_{PS} \cong 0,5$ , as propriedades do sistema possam ser evidenciadas, contribuindo para o esclarecimento das propriedades moleculares que viabilizam o gel no sistema aPS/CS<sub>2</sub>.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Polímeros<sup>(11, 12, 13, 14)</sup>

#### 2.1.1. Conceitos Utilizados na Ciência de Polímeros

Polímero é uma grande molécula, ou macromolécula, construída pela repetição de pequenas unidades químicas simples. A unidade repetitiva do polímero é usualmente equivalente ou quase equivalente ao monômero, o material de partida que dá origem ao polímero.

O termo polímero vem do grego (“muitas partes”) e é indefinido, no sentido de que o menor comprimento ou tamanho de molécula não é especificado.

Literalmente, qualquer molécula com “algumas partes”, isto é, meros, pode ser chamada de polímero. Entretanto, esta expressão é geralmente aceita como significando uma molécula muito maior de tamanho, tal que as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa tenham se tornado equivalentes.

Em contraste com substâncias químicas comuns, os polímeros não são produtos homogêneos. Eles contêm mistura de moléculas, de vários pesos moleculares, apresentando o que se chama de polimolecularidade.

Devido à sua grande massa, não ocorrem, em geral, modificações fundamentais pela entrada ou retirada de alguns átomos ou grupos de átomos, ao contrário do que se observa nos compostos químicos usuais.

- Polimerização: Reação química que conduz à polimerização. Primitivamente, se acrescentava que é um tipo de reação que pode continuar indefinidamente.

- Grau de Polimerização: É o número de unidades monoméricas, ou meros, da cadeia polimérica, simbolizado por  $DP_n$  ou  $GP_n$ , e é dado pelo peso molecular do número total de moléculas do monômero:

$$GP_n = \frac{\overline{PM}_{\text{Polímero}}}{PM_{\text{monômero}}} \quad (2.1.1)$$

Se  $p$  é o grau de conversão da reação de polimerização, podemos reescrever (2.1.1) como:

$$GP_n = \frac{1}{1 - p} \quad (2.1.2)$$

- Copolímero: Termo utilizado quando há mais de um tipo de mero na composição do polímero. Os monômeros que lhe dão origem são chamados de comonômeros.

- Homopolímero: É o termo utilizado em contrapartida ao de copolímero, quando existe só um tipo de mero na composição do polímero.

- Peso Molecular: A maioria das propriedades mecânicas dos polímeros dependem de seu peso molecular (PM). De forma geral, quanto mais alto o PM, mais resistente é o polímero. Por outro lado, quanto mais alto é o PM, maiores serão as dificuldades no seu processamento. O peso molecular ótimo de um material vai depender de sua estrutura química e da aplicação à qual ele se destina. Os valores de peso molecular obtidos dependem do método de determinação.

O Peso Molecular Numérico Médio ( $\overline{M}_n$ ) é determinado por propriedades coligativas como depressão do ponto de fusão, elevação do ponto de ebulição, pressão osmótica e abaixamento da pressão de vapor. Assim, ( $\overline{M}_n$ ) é o peso total W de todas as moléculas em uma amostra de polímero dividido pelo número total de mols presentes:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1.3)$$

Sabendo que a concentração em peso  $C_i$  das moléculas de polímero com peso  $M_i$  é  $C_i = N_i M_i$ , temos então:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum C_i}{\sum C_i / M_i} \quad (2.1.4)$$

O Peso Molecular Ponderal Médio ( $\overline{M}_w$ ) é a soma das frações em peso de cada espécie vezes seu peso molecular. É obtido através de medidas de espalhamento de luz.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi} = \frac{\sum CiMi}{\sum Ci} \quad (2.1.5)$$

O Peso Molecular Viscosimétrico Médio ( $\overline{M}_v$ ) é obtido através de medidas de viscosidade e está relacionado com o peso molecular através da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  (Relação de Houwink)

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log \overline{M}_v \quad (2.1.6)$$

onde  $\alpha$  e K são constantes relacionadas ao comportamento do polímero em solução e são dependentes do solvente e da temperatura. Normalmente, os valores de  $\alpha$  estão entre 0,5 e 0,9. Para moléculas com volumes hidrodinâmicos elevados, o valor de  $\alpha$  está próximo de 1. Assim:

$$\overline{M}_v = \frac{\sum NiMi^{1+\alpha}}{\sum NiMi} \quad (2.1.7)$$

- Distribuição do Peso Molecular (DPM) ou Polidispersão: Fornece uma noção das diferenças de peso molecular das moléculas de um determinado polímero e é definido por:

$$DPM = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.1.8)$$

Se DPM é igual a 1, o polímero é dito monodisperso. A DPM é uma característica importante do polímero, pois como o peso molecular, ele afeta as suas propriedades.

### 2.1.2. Composição Química e Configuração das Cadeias Poliméricas.

A posição e o arranjo dos átomos na cadeia polimérica estão divididos em duas categorias:

- a) A posição dos átomos é fixada pela ligação química, por exemplo: isômeros *cis* ou *trans*, ou, ainda, estereoisômeros (R ou S). Estas configurações só se modificam quando ocorre o rompimento da ligação química com a conseqüente formação de uma nova estrutura.
- b) Diferentes estruturas originárias das rotações em torno de ligações químicas simples. Estas estruturas, incluindo as diversas formas das cadeias poliméricas em solução, são chamadas conformações.

As cadeias poliméricas, tanto em solução quanto fundidas, apresentam alta mobilidade. Em um curto período de tempo, ocorrem muitas conformações diferentes. As propriedades mecânicas dos polímeros vão depender de sua massa molecular, da cadeia polimérica e de sua cristalinidade.



### 2.1.2.1. Morfologia

A morfologia dos polímeros está relacionada com o arranjo estrutural e a forma física das moléculas do polímero. De forma geral o polímero tem duas características morfológicas bem definidas: amorfa e cristalina. O estado amorfo é caracterizado pela total falta de ordem das moléculas do polímero e o estado cristalino pelo ordenamento e alinhamento em uma estrutura vítrea.

O estado amorfo é característico de todos os polímeros acima de sua temperatura de fusão. Se um polímero fundido retém sua estrutura amorfa no resfriamento ao seu estado sólido, o processo é chamado de vitrificação. Neste estado o polímero se assemelha ao vidro. A principal diferença entre o estado amorfo sólido e líquido é que no primeiro as moléculas estão restritas a muito poucos movimentos segmentais e liberdades conformacionais que são provenientes da rotação em torno da ligação química.

Os monômeros vinílicos mono ( $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ) e 1,1 dissustituídos ( $\text{CH}_2 = \text{CR}_2$ ) ao polimerizar poderão ter dois arranjos estereorreguladores, uns onde os centros (pseudo) quirais têm a mesma configuração – polímeros isotáticos, e outro com configurações opostas – polímero sindiotático. Os polímeros que não possuem estereorregularidade são denominados atáticos. A figura 1 mostra as diferentes taticidades do PS<sup>(1, 5)</sup>.

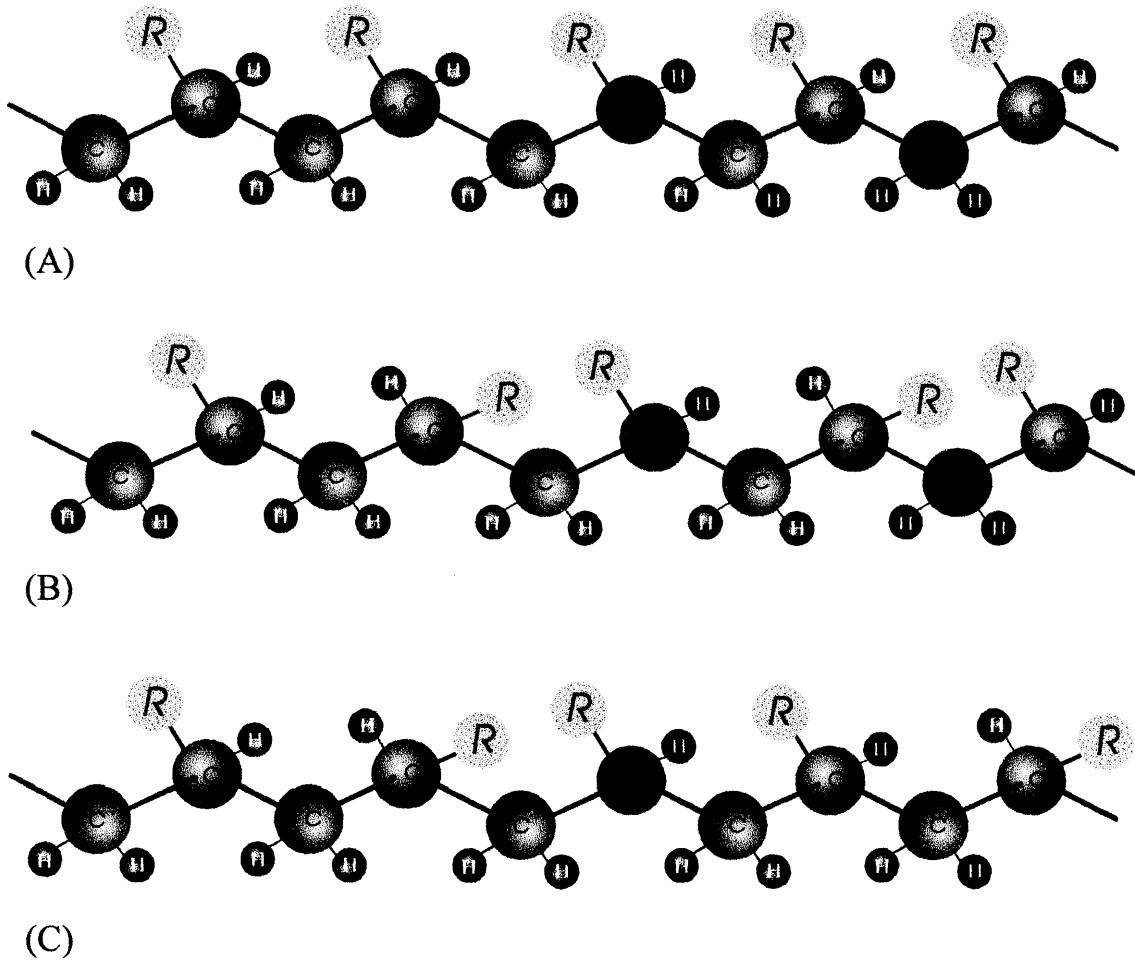


Figura 1: Taticidades do Poliestireno: A) Isotático; B) Sindiotático; C) Atático.

Os polímeros que possuem regularidade estrutural, com ou sem ramificações, ou que possuem grupos polares com fortes interações dipolo-dipolo podem possuir formas cristalinas.

A tendência para cristalizar implica em uma regularidade estrutural das cadeias, que podem levar prontamente ao estabelecimento de períodos de identidade; em movimentos livres de rotação e vibração das cadeias de tal forma que conformações diferentes podem ser assumidas; na presença de

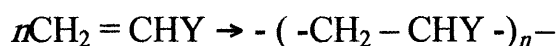
grupos específicos que produzem ligações intermoleculares laterais fortes com arranjos periódicos e regulares de tais grupos; bem como na presença de substituintes volumosos espaçados irregularmente, que inibem os segmentos da cadeia de se enquadrarem na rede cristalina e previnem os grupos ligantes laterais de se aproximarem.

### 2.1.3. Polimerizações

A cadeia polimérica poderá crescer de acordo com dois tipos de encadeamento: crescimento em etapas ou polimerização em etapas e por crescimento em cadeia ou polimerização em cadeia.

As polimerizações em etapas ocorrem pela reação entre dois grupos funcionais dos monômeros formando moléculas funcionalizadas, que pela reação entre elas leva ao crescimento da cadeia polimérica. Estas reações poderão ou não eliminar moléculas menores como subproduto, como a água em uma policondensação.

As polimerizações em cadeia ocorrem pela adição sucessiva de unidades de monômero à cadeia do polímero em crescimento. A maioria destas polimerizações ocorre com monômeros que contém duplas ligações C = C e que são denominados monômeros vinílicos:



Ao contrário da seletividade das espécies iônicas, os iniciadores radicalares polimerizam a maioria de duplas ligações. As espécies radicalares são neutras, não havendo restrições para a sua adição ao monômero. A sua estabilização ocorre por ressonância com os substituintes, como demonstrado na figura 2:

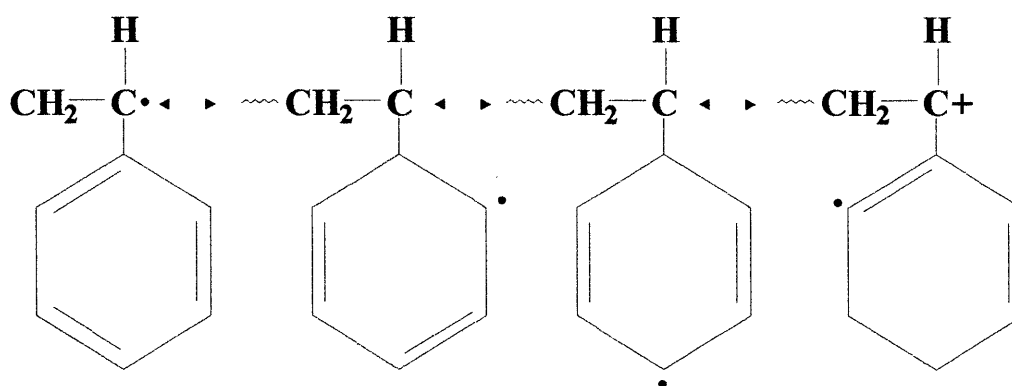
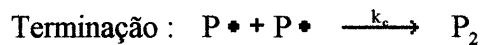
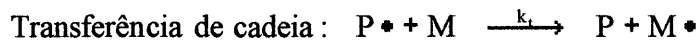
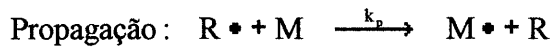
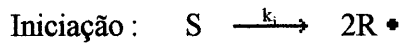


Figura 2: Formas ressonantes do radical vinil-benzil.

No caso da polimerização térmica do estireno, por exemplo, tem sido proposto um mecanismo radicalar<sup>(6)</sup>. Sabe-se que não há a permanência de dímeros e trímeros no meio reacional durante a polimerização. Todas as espécies intermediárias formadas são convertidas muito rapidamente a polímero. O mecanismo radicalar pode ser descrito simplificadamente como:



Onde S representa a fonte térmica de radicais livres, a qual permanece sem especificação devido ao fato de nenhum iniciador estar presente. M representa o monômero e P<sub>2</sub> representa o polímero. M• e P• representam os radicais livres de monômero e polímero respectivamente.

Neste mecanismo é assumido que a velocidade da propagação não depende do tamanho do radical polimérico. Desde que radicais M• estejam sendo produzidos, enquanto outros estão sendo destruídos por combinação, a concentração radicalar permanece constante. Entretanto, quando a viscosidade aumenta, a velocidade da etapa de terminação decresce e a concentração de radicais livres cresce este fenômeno é conhecido como efeito Trommsdorf<sup>(15)</sup>.

A lei de velocidade pode ser escrita como:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left( \frac{2k_i[S]}{k_c} \right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad (2.1.9)$$

Neste trabalho procedeu-se à polimerização térmica do estireno, porém na presença de solvente. Não foi observado um decréscimo significativo do

tempo de polimerização do estireno na presença do solvente, em relação ao tempo necessário para a polimerização do estireno puro. Somente o grau de conversão ( $p$ ) foi levemente afetado, para soluções contendo uma quantidade significativa de solvente. Acredita-se que, em que pese o impedimento estérico à polimerização na presença do solvente, o fato da viscosidade não haver sido grandemente diminuída favoreceu em determinados momentos a manutenção da velocidade de reação.

#### 2.1.4. Ligações Químicas em Polímeros e Forças Moleculares

A natureza das ligações que mantêm unidos os átomos nas moléculas é explicada pela mecânica quântica. O átomo consiste de um pequeno núcleo que concentra a massa e carga positiva, rodeado de nuvens de elétrons. São os elétrons mais externos, mais fracamente sujeitos às forças nucleares, os responsáveis pelas ligações. As principais ligações químicas são de três tipos: iônicas, covalentes e metálicas.

##### 2.1.4.4. Forças de Ligação Secundárias

###### Forças de dipolo

Quando diferentes átomos de uma molécula possuem cargas elétricas com mesmo valor, porém de sinais opostos, diz-se que a molécula é polar e possui momento de dipolo. A magnitude da energia de interação depende do alinhamento mútuo dos dipolos. A este tipo de orientação se opõe sempre a agitação térmica. Devido a este fato, a força do dipolo depende grandemente da temperatura.

### Forças de Dispersão

Todas as moléculas possuem momentos dipolares variáveis com o tempo (cujo somatório é zero) que surgem das diferentes configurações instantâneas de elétrons e núcleos. Estas flutuações levam a perturbações das nuvens eletrônicas de átomos vizinhos e dão lugar a forças atrativas, chamadas forças de dispersão. Estão presentes em todas as moléculas e representam uma parte importante das forças intermoleculares a menos que existam dipolos muito fortes, estas forças independem da temperatura.

### Forças de Indução

Este tipo de força ocorre quando moléculas que possuem um dipolo permanente, induzem moléculas vizinhas a que não possuem por si só dipolo permanente a formá-los. A estas forças intermoleculares entre dipolos permanentes e induzidos chama-se forças de dipolo.

### Ponte de Hidrogênio

Neste tipo de ligação, um átomo de hidrogênio associa-se a outros átomos, de cadeias vizinhas ou de moléculas da mesma cadeia.

## 2.1.5. Soluções Poliméricas

### 2.1.5.1. Critério de Solubilidade

As relações entre soluto e solvente e a solubilidade dos sistemas poliméricos são muito mais complexas que as existentes em compostos de baixo peso molecular, devido à grande diferença de tamanho entre as moléculas. O aumento ou diminuição da solubilidade ao variar condições (tais como natureza do solvente ou temperatura) pode oferecer muita informação acerca da estrutura do polímero.

É evidente que a topologia do polímero é muito importante na determinação da solubilidade. Os polímeros reticulados não se dissolvem, quando chegam a interagir com o solvente apenas incham. Porém a ausência de solubilidade não é somente uma questão da reticulação. Outros fatores podem dar origem a forças intermoleculares suficientemente altas para impedir a solubilidade, como por exemplo, a cristalinidade. Muitos polímeros cristalinos (particularmente os polares) não se dissolvem, exceto a temperaturas próximas ao seu ponto de fusão cristalino.

A solubilidade ocorre quando a energia livre de Gibbs da mistura é negativa.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (2.1.10)$$



Durante muito tempo acreditou-se que a entropia da mistura era sempre positiva e, portanto, o sinal de  $\Delta G$  era determinado pelo sinal e magnitude do calor de mistura  $\Delta H$ . Para moléculas polares e sem pontes de hidrogênio,  $\Delta H$  é positivo. Neste caso, o calor da mistura por unidade de volume é:

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.1.11)$$

onde  $v$  é a fração volumétrica e os sub índices 1 e 2 referem-se ao solvente e ao polímero, respectivamente. A quantidade  $\delta^2$  é a densidade de energia de colisão ou, para moléculas pequenas, energia de vaporização por unidade de volume. A quantidade  $\delta$  é conhecida como parâmetro de solubilidade.

A forma mais utilizada de calcular  $\delta_2$  para um polímero de estrutura conhecida é utilizando as constantes de atração molar  $E$ , então:

$$\delta_2 = \rho \sum E / M \quad (2.1.12)$$

onde os valores  $E$  se somam segundo a configuração estrutural da unidade repetitiva da cadeia do polímero, com peso molecular  $M$ , que se repete, e densidade  $\rho$ . Este cálculo do parâmetro só é útil quando não existem fortes interações solvente-polímero.

#### 2.1.5.2. Termodinâmica das Soluções Poliméricas

O comportamento termodinâmico das soluções poliméricas é característico e diferente das soluções de substâncias de baixo peso molecular.

As soluções poliméricas invariavelmente mostram grandes desvios da Lei de Raoult, exceto em concentrações extremas onde se aproximam do comportamento ideal num limite assintótico.

Os desvios do comportamento ideal são normais neste caso, como resultado da grande diferença entre o tamanho molecular dos componentes.

Podemos representar as moléculas de um líquido puro em uma mistura, como um retículo. Este tipo de ordenação para solventes e polímeros é mostrado na figura 3(A). Enquanto as moléculas de um componente puro somente podem ordenar-se de uma maneira sobre o retículo, supondo que não se pode distinguir as moléculas entre si, as moléculas de uma mistura de dois componentes podem ordenar-se sobre o retículo sob um grande número de formas ( $W$ ), porém calculáveis. Pela relação de Boltzmann, a entropia é dada por:

$$S = k \ln W \quad (2.1.13)$$

Supondo-se que as moléculas de polímero consistem de um grande número de  $x$  segmentos de comprimento igual, unidos entre si e flexíveis, cada segmento ocupa um lugar no retículo, originando a ordenação (B) na figura 3.

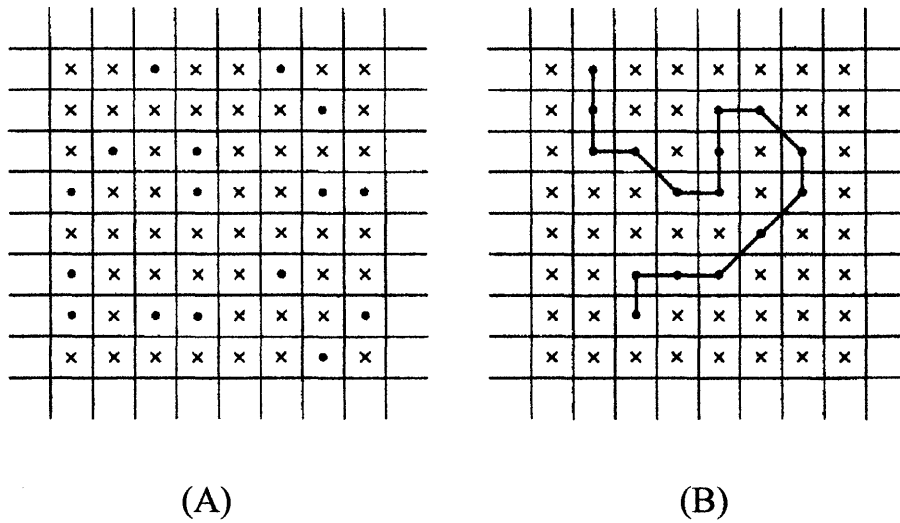


Figura 3: Representação Bidimensional: (A) Moléculas de um Líquido Puro em uma Mistura; (B) Moléculas de um Polímero.

Observada a figura 3, percebe-se porque a entropia de mistura em soluções poliméricas é pequena, comparada com a de solutos menores. Existem menos formas com o mesmo número de lugares no retículo que podem ser ocupados por segmentos de polímero. Ao fixar um segmento ocorrem restrições na posição dos demais. O cálculo de  $W$  para o modelo foi realizado por Flory-Huggins.

A entropia de mistura é análoga a de líquidos simples. Para uma solução polimérica temos:

$$\Delta S = -k (N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2) \quad (2.1.14)$$

onde o sub índice 1 denota o solvente e o 2 o polímero.  $v_1$  e  $v_2$  são as frações volumétricas definidas como:

$$\begin{aligned}
 V_1 &= \frac{N_1}{N_1 + x N_2} \\
 V_2 &= \frac{N_2}{N_1 + x N_2}
 \end{aligned}
 \tag{2.1.15}$$

### Entalpia e Energia Livre de Mistura

A entalpia das soluções poliméricas é análoga à entalpia de soluções ordinárias:

$$\Delta H = x_1 k T N_1 v_2
 \tag{2.1.16}$$

onde  $x_1$  representa a energia de interação por molécula de solvente. Combinando  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , temos a energia livre da mistura.

$$\Delta G = k T (N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2 + x_1 N v_2)
 \tag{2.1.17}$$

Desta expressão podem derivar relações úteis, como por exemplo, as equações que representam a energia livre molar parcial de mistura e a pressão osmótica  $\pi$ :

$$\begin{aligned}
 \overline{\Delta G} &= K T \left[ \ln \left[ 1 - \sqrt{2} \right] + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \sqrt{2} + x_1 V_2^2 \right] \\
 \pi &= \frac{K T}{V_1} \left[ \ln \left[ 1 - \sqrt{2} \right] + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \sqrt{2} + x_1 V_2^2 \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.1.18}$$

## 2.2 –Espalhamento de Luz<sup>(16, 17, 18, 19)</sup>

### 2.2.1 – Definições

Quando uma fonte de energia (seja luz, raios-X ou nêutrons) atinge uma determinada amostra, faz surgir um dipolo induzido que oscila. O espalhamento de luz pode ser descrito como a emissão secundária de radiação eletromagnética produzida por este dipolo induzido oscilante, utilizando-se, geralmente, do esquema abaixo:

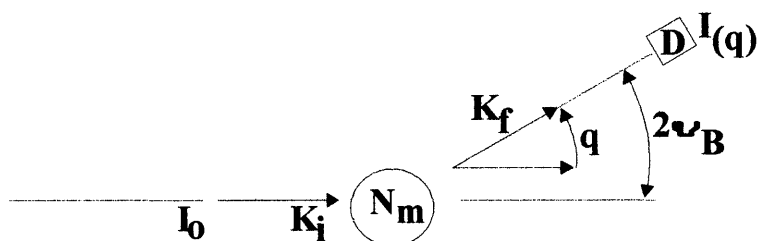


Figura 4: Esquema Geral de um Experimento de Espalhamento de Luz.

Neste esquema temos uma luz monocromática incidente de comprimento de onda  $\lambda$ , e intensidade  $I_0$ , que atinge uma amostra produzindo uma intensidade de luz espalhada  $I$ , que é captada por um detector D, situado a uma distância  $A$  da amostra (podendo variar a direção da detecção).

A quantidade “ $q$ ” é dita “vetor de espalhamento” e é definida por:

$$\vec{q} = \vec{K}_f - \vec{K}_i \quad (2.2.19)$$

onde  $\vec{K}_f$  é o vetor luz espalhada, e  $\vec{K}_i$  é o vetor luz incidente, no plano de espalhamento. Usualmente o resultado do experimento de espalhamento de luz é expresso em termos de distribuição da intensidade de  $q$  no espaço –  $I(q)$ . Na maioria dos experimentos com polímeros em que se utiliza a técnica de espalhamento de luz, a frequência da radiação permanece praticamente inalterada, onde temos:

$$|\vec{K}_f| = |\vec{K}_i| = 2\pi/\lambda \quad (2.2.20)$$

Desta forma  $q$  pode ser expresso em função do ângulo de espalhamento de Bragg,  $V_B$  por:

$$|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin V_B \quad (2.2.21)$$

( $V_B$  é igual à metade do ângulo formado entre  $\vec{K}_i$  e  $\vec{K}_f$ ).

Em um sistema polimérico, onde as unidades monoméricas são bem identificadas, podemos utilizar a função espalhamento ou a lei do espalhamento dada por:

$$S(q) = \frac{I(\vec{q})}{I_m N_m} \quad (2.2.22)$$

onde  $N_m$  representa o número total de partículas ou monômeros na amostra, e  $I_m$  é a intensidade de luz espalhada produzida por uma partícula.

### 2.2.2. Teoria do Espalhamento de Luz<sup>(16, 17, 18, 19, 20)</sup>

O espalhamento de luz é uma das técnicas que vem sendo grandemente utilizada para caracterização e análise de materiais poliméricos em solução. O peso molecular ( $\overline{M_w}$ ), o raio de giro (Rg), os coeficientes viriais ( $A_1, A_2$ , etc.), bem como as conformações moleculares em soluções diluídas são parâmetros obtidos a partir do espalhamento de luz clássico ou estático (SLS). Embora as partículas que espalham luz estejam em movimento térmico durante a medida, a luz espalhada é coletada durante um período de tempo muito mais longo que a escala de tempo do movimento das partículas. A luz espalhada é uma média sobre o número de partículas no volume de espalhamento. A medida é equivalente ao sistema estático.

#### Princípio

Se uma partícula no espaço é submetida a um campo elétrico de intensidade  $\vec{F}$  seus elétrons estão sujeitos a uma força num sentido e os núcleos destes são submetidos a uma força em sentido oposto. Desta maneira um momento de dipolo  $\vec{P}$  é induzido na partícula. Se a partícula for opticamente isotrópica,  $\vec{P}$  será paralelo à direção do campo elétrico. A magnitude do momento de dipolo é proporcional a intensidade do campo elétrico, sendo que  $\alpha$  é a polarizabilidade da partícula:

$$\vec{P} = \alpha \vec{F} \quad (2.2.23)$$

Consideraremos, aqui, um gás ideal, ou seja, um grande número de partículas independentes no caminho do feixe de luz plano polarizada. A equação geral do campo elétrico para tal onda é:

$$\vec{F} = \vec{F}_0 \cos 2\pi(vt - x/\lambda) \quad (2.2.24)$$

onde  $\vec{F}_0$  é a amplitude máxima,  $v$  é a frequência,  $\lambda$  é o comprimento de onda medido no meio de propagação,  $t$  é o tempo e  $x$  é a posição ao longo da direção de propagação. A orientação do campo é sempre a mesma, ou seja, a certos ângulos na direção de propagação e no plano de polarização. O campo elétrico é periódico e o mesmo valor de  $\vec{F}$  é obtido para todos os valores de  $vt - x/\lambda$ , isto é, em intervalos de tempo de  $1/v$  e a intervalos de distância  $\lambda$ . Considerando partículas muito menores que  $\lambda$ , cada uma destas atua como um centro de espalhamento originando diferenças de fase entre a luz espalhada de diferentes pontos em qualquer instante de tempo. Observando as equações (2.2.23) e (2.2.24) vê-se que o feixe de luz incidente induz um dipolo oscilante em qualquer partícula que estiver no seu caminho e que por ele for atingido:

$$\vec{P} = \vec{F}_0 \cos 2\pi\left\{vt - \frac{x}{\lambda}\right\} \quad (2.2.25)$$

Um dipolo oscilante é por si só uma fonte de radiação eletromagnética que emite radiação em todas as direções, ou seja, radiação espalhada. Este é o princípio do espalhamento de luz. A amplitude do campo espalhado é proporcional a  $d^2p/dt^2$ . A primeira derivada  $dp/dt$  representa a corrente elétrica e se esta for oscilante origina um campo magnético oscilante, o qual é acompanhado por um campo elétrico oscilante.



O resultado desta combinação é a onda eletromagnética. A radiação espalhada é uma onda esférica, estendendo-se em todas as direções, mas a intensidade do campo depende da direção. A grandes distâncias do dipolo, onde a distância  $r$  a partir do observador para todas as partes do dipolo são quase iguais, o campo devido a parte positiva do dipolo seria quase cancelado devido a parte negativa. O campo residual é perpendicular à linha a partir do observador até o dipolo e sua intensidade para qualquer valor de  $r$  é proporcional ao  $\sin \theta_1$ , onde  $\theta_1$  é o ângulo entre o eixo do dipolo e a direção de ligação ao ponto de observação no dipolo.

Outra propriedade da radiação espalhada é que a intensidade do campo varia com  $1/r$ . Isto resulta da lei de conservação de energia, o fluxo de energia total através de uma superfície esférica que encerra o dipolo é constante. Assim a intensidade ou fluxo de energia por centímetro quadrado varia com  $1/r^2$  e sendo a intensidade proporcional a  $F^2$ ,  $F$  varia com  $1/r$ .

Diferenciando-se a equação (2.2.25) para obter  $d^2p/dt^2$ , introduzindo o fator  $\sin \theta_1/r$  e dividindo pelo quadrado da velocidade da luz, para correção dimensional, obtemos:

$$I_s = \frac{4\pi^2 v^2 dF_0 \sin \theta_1}{c^2 r} \cos 2\pi(vt - x/\lambda) \quad (2.2.26)$$

onde  $I_s$  é a intensidade do campo da radiação espalhada. A luz espalhada tem a mesma frequência que a luz incidente. Ambas variam com a distância e com o ângulo entre o observador e o ponto que está espalhando luz.

### 2.2.3. Espalhamento de Luz Estático (SLS)<sup>(16, 17, 18, 19, 20)</sup>

O espalhamento de luz estático é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de polímeros. Sendo conhecido o incremento do índice de refração ( $dn/dc$ ) do sistema polímero-solvente, um único experimento pode fornecer o peso molecular ponderal médio ( $\overline{M_w}$ ) e o segundo coeficiente virial ( $A_2$ ). Se o raio médio do novelo polimérico for maior que  $\lambda/20$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz, é possível medir a massa média da cadeia, isto é, o raio de giro médio  $\langle R_G^2 \rangle^{1/2}$ . Esses três parâmetros fundamentais da cadeia cuja medida não é possível com qualquer outro método de caracterização, descrevem a cadeia em detalhes, mas a expansão do novelo polimérico e as propriedades termodinâmicas da solução de polímero dependem das interações polímero-solvente. Desta maneira o segundo coeficiente virial e o raio de giro são dependentes do solvente.

Os parâmetros  $\overline{M_w}$ ,  $A_2$  e  $\langle R_G^2 \rangle^{1/2}$  são propriedades estáticas da macromolécula solvatada, ou seja, não dependem da dinâmica Browniana da cadeia resultantes das forças de fricção entre segmentos da cadeia e solvente. Em um experimento de espalhamento de luz é portanto, essencial que as amostras sejam totalmente livres de poeira, garantindo assim que toda a luz que é espalhada seja proveniente das moléculas em solução e não de corpos estranhos, o que tornaria os resultados falsos.

No espalhamento de luz, a medida experimental da energia da onda de luz é a intensidade ou a energia sobre  $1 \text{ cm}^2$  de área por segundo. Essa

quantidade é proporcional ao valor de  $F^2$ . Das equações (2.2.24) e (2.2.26) obtém-se os valores da intensidade da luz incidente  $I_0$  e da intensidade da luz espalhada  $I_s$  e a razão entre elas para partículas idênticas que não interagem entre si em um campo verticalmente polarizado é dada pela razão de Rayleigh:

$$R_\theta = I_s/I_0 = 16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \theta / \lambda^4 r^2 \quad (2.2.27)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de observação em relação ao plano de polarização,  $r$  é a distância do centro de espalhamento até o observador e  $\theta_0$  é o comprimento de onda da luz no vácuo.

As mesmas definições seguidas para os cálculos de espalhamento de luz em gases são válidas para espalhamento em soluções macromoleculares. A exceção é que agora as moléculas que espalham luz estão imersas em um meio, o solvente, de índice de refração  $n_0$ , ao invés de estarem livres no espaço, para o qual o índice de refração é unitário.

A polarizabilidade  $\alpha$  da equação (2.2.27) está relacionada com o índice de refração  $n$  por:

$$\alpha = \frac{n - 1}{n^2 - n_0^2} \quad (2.2.28)$$

O numerador na equação (2.2.28) é a medida da polarizabilidade total por unidade de volume, incluindo a polarizabilidade do solvente. A polarizabilidade  $\alpha$  é a diferença entre a polarizabilidade de uma molécula do soluto e aquela do solvente. Para soluções diluídas, a diferença entre os

índices de refração da solução e do soluto é desprezível. A aplicação da expansão de Taylor para uma solução diluída resulta em  $n^2 - n_0^2 = 2n_0 (dn/dc)_c$ , onde  $dn/dc$  é o incremento do índice de refração e leva em conta mudanças no índice de refração do meio devido a presença de centros espalhadores:

$$\vec{p} = \alpha \vec{F} \quad \text{com} \quad \alpha = \frac{n_0 (dn/dc) C}{2 \pi N} \quad (2.2.29)$$

Considerando-se  $C = N \frac{\overline{M_w}}{N_A}$  como a concentração do soluto na solução e  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume,  $N_A$  o número de Avogadro, tem-se:

$$\alpha = \frac{n_0 (dn/dc) \overline{M_w}}{2 \pi N_A} \quad (2.2.30)$$

A equação da razão Rayleigh combinada com a equação da polarizabilidade fornece a equação para calcular a intensidade da luz espalhada por  $N$  partículas:

$$R_0 = \frac{4 \pi^2 C \overline{M_w} (dn/dc)^2 n_0^2 \sin^2 \theta}{\lambda_0^4 N_A r^2} \quad (2.2.31)$$

Na equação (2.2.31) existem termos que podem ser agrupados como valores constantes para um experimento de espalhamento de luz, na forma de uma constante óptica para um determinado sistema:

$$K = \frac{4 \pi^2 C \overline{M}_w (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (2.2.32)$$

Considerando  $\theta = 90^\circ$ , tem-se a expressão simplificada:

$$\frac{K C}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad (2.2.33)$$

A equação (2.2.33) só é aplicável em casos limites onde as interações intermoleculares não sejam consideradas, ou seja, para  $c = 0$ . Como essas interações existem para concentrações finitas, é necessário encontrar uma expressão que as considere. Debye e Einstein escreveram a polarizabilidade como:

$$\alpha = \alpha' + \delta \alpha \quad (2.2.34)$$

onde  $\alpha'$  é a magnitude da polarizabilidade e  $\delta \alpha$  é a flutuação em  $\alpha$ . Com argumentos termodinâmicos, pode ser mostrado que a temperatura constante T, pressão P e número de espalhadores N, as flutuações em  $\alpha$  são relacionadas ao potencial químico, e como consequência, à pressão osmótica da solução. A correspondente mudança na propriedade pode ser representada por uma expansão virial. Logo, a equação (2.2.33) pode ser reescrita como:

$$KC/R_\theta = 1/M_w + 2A_2 C + 3A_3 C^2 + \dots \quad (2.2.35)$$

onde  $A_2$  e  $A_3$  são o segundo e terceiro coeficiente virial, respectivamente. Os coeficientes viriais descrevem o afastamento da equação limite (2.2.33) causado pelas interações intermoleculares à concentração finita. O terceiro coeficiente virial por ser muito pequeno pode muitas vezes ser desprezado, a menos que a moderadas concentrações de soluto ocorra curvatura na dependência da concentração na razão  $KC/R_\theta$ . Na maioria dos casos, os dados de espalhamento de luz são rigorosamente lineares para concentrações razoavelmente grandes. É difícil fazer uma estimativa sobre essas concentrações, uma vez que esse terceiro termo e a intensidade espalhada dependem da massa molecular e da concentração.

O segundo coeficiente virial tem sido calculado com base na densidade média do segmento em torno do centro de massa molecular. As aproximações de Flory e Tanford, baseadas na probabilidade de cadeias localizadas em volumes não ocupados da solução, conduzem a:

$$A_2 = \frac{N_A u}{2M^2} \quad (2.2.36)$$

onde  $M$  é a massa molecular do soluto e  $u$  é o parâmetro que descreve o volume excluído. O volume excluído pela partícula depende da forma ou configuração da cadeia solvatada e pode ser expresso em termos de uma geometria regular. O volume da esfera  $V_e$  é definido por:

$$V_e = 4/3\pi R^3 \quad (2.2.37)$$

onde  $R$  é o raio da esfera. A adição de uma segunda partícula ao mesmo volume da solução contribui como a primeira, mas pode somente se aproximar a uma distância  $2R$  da primeira. O volume excluído pode ser escrito como:

$$u = \frac{32}{3} \pi R^3 \quad (2.2.38)$$

O segundo coeficiente virial para uma partícula esférica é dado por:

$$A_2 = \frac{16 \pi R^3 N_A}{3M^2}, \quad (2.2.39)$$

o que indica que  $A_2$  pode ser usado para estimar um tamanho médio da cadeia polimérica.

O segundo coeficiente virial pode como consequência ser descrito em termos das forças entre o solvente e a cadeia polimérica, ou seja, interações polímero-polímero e solvente-polímero. Se a interação solvente-polímero é grande, o novelo estará estendido e o solvente é bom e neste caso  $A_2$  é um valor positivo. De modo oposto, se as forças polímero-polímero dominam as interações na solução, as cadeias podem colapsar intermolecularmente e/ou intramolecularmente e o segundo coeficiente virial e o volume excluído serão negativos. Quando as forças atrativas são dominantes pode ocorrer separação de fases. Um solvente que produz um valor negativo para  $A_2$  para uma cadeia polimérica é um solvente pobre.

Tal como outros parâmetros característicos da macromolécula (raio de giro, viscosidade intrínseca e coeficiente de difusão translacional), o segundo coeficiente virial para uma série de frações quimicamente homogêneas pode ser expresso em termos da massa molecular como:

$$A_2 = k \overline{M}_w^b \quad (2.2.40)$$

Onde o pré-fator  $k$  e o expoente  $b$  dependem do solvente. Em um bom solvente o valor teórico de  $b$  está entre -0.20 e -0.30.

A equação (2.2.40) é válida para qualquer tipo de partícula que espalhe luz, contanto que o eixo radial principal da partícula seja menor do que cerca de 5% do comprimento de onda incidente. Se a partícula que espalha luz é maior que  $\lambda/20$ , espalhamento a partir de dois centros,  $P_1$  e  $P_2$ , na partícula apresentam diferença de fase entre a radiação espalhada pelos diferentes centros. Essa diferença de fase é devida a diferença entre os comprimentos dos caminhos do espalhamento dos dois centros que espalham luz. A diferença de fase tem valor zero quando o ângulo de espalhamento é  $0^\circ$  e aumenta conforme aumenta o ângulo de observação.

Considerando  $R_\theta$  a intensidade de espalhamento a ângulo finito, e  $R_0$  a intensidade de espalhamento a  $0^\circ$ , tem-se:

$$P(\theta) = \frac{R_\theta}{R_0} \quad (2.2.41)$$



O fator forma  $P(\theta)$  depende da geometria da partícula que espalha luz ou da forma média destas no caso de partículas flexíveis.  $P(\theta)$  torna-se independente da forma geométrica das partículas quando  $\theta$  se aproxima de zero e nesta condição limite vem a ser a medida do raio de giro da partícula.

Portanto, para que os parâmetros sejam obtidos adequadamente, é preciso trabalhar em regime diluído e ainda se faz necessário que os dados obtidos para cada ângulo sejam extrapolados à concentração zero para o cálculo do raio de giro. Ao mesmo tempo, também é necessário extrapolar os dados de cada concentração para ângulo zero, de forma a se obter a massa molecular ponderal média,  $(\overline{M_w})$ , e o segundo coeficiente virial  $A_2$ .

A expressão para  $P(\theta)$  é dada por:

$$\lim_{q \rightarrow 0} P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_G^2 \rangle q^2 \quad (2.2.42)$$

e,

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N M_i r_i^2}{\sum_{i=1}^N M_i} \quad (2.2.43)$$

$\langle R_G^2 \rangle$  na equação (2.2.43) é o raio de giro ao quadrado da partícula. Correções

devido às interações  $P(\theta)$  intermoleculares e intramoleculares feitas por Zimm transformam a equação (2.2.33) em:

$$\frac{KC}{R\theta} = \left[ 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \langle R_G^2 \rangle \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \right] + 2A_2c \quad (2.2.44)$$

a partir da qual obtém-se o valor da massa molar ponderal média, do segundo coeficiente virial e do raio de giro.

#### 2.2.4. Polarizações Usadas no Espalhamento de Luz

Quatro diferentes direções de polarizações, usadas comumente em experimentos de espalhamento de luz, são definidas na figura 5:

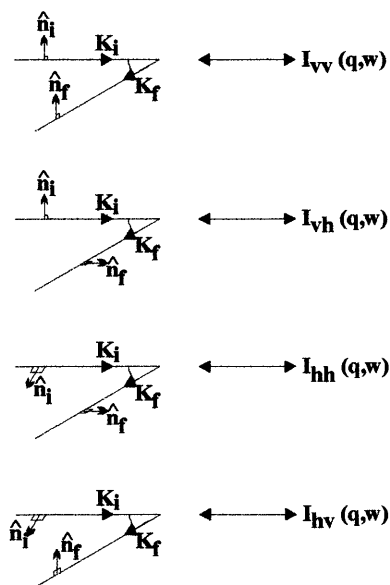


Figura 5: Quatro Direções de Polarização

### 2.2.5. Dependência Angular da Intensidade Luz Espalhada

O espalhamento de luz produzido por moléculas em solução pode ser analisado, em princípio, de dois diferentes modos. O primeiro é medindo a intensidade incidente e o feixe de luz de saída. O segundo, é medindo a intensidade de luz espalhada. Na prática, o segundo método é sempre utilizado, uma vez que a interação da intensidade primária com o meio é de difícil medição. Além disso, a análise da dependência angular da luz espalhada fornece importantes informações acerca da dinâmica molecular das macromoléculas em solução.

Admitindo numa superfície esférica ao redor da partícula espalhante o elemento de volume, a medida de intensidade na superfície será  $I$ . O campo  $\vec{E}$  incidente oscila ao longo do eixo  $z$ . O dipolo induzido está situado na origem do sistema de coordenadas e oscilando da direção do eixo  $z$ . A amplitude é função da polarizabilidade molecular. O vetor espalhamento, tanto o da radiação primária quanto o da secundária, é perpendicular à direção da luz. Quando a radiação primária está sobre o eixo  $x$ , a radiação secundária espalha-se a partir da origem em todas as direções.

Na figura 6, o vetor da radiação secundária intersecciona a superfície esférica e o plano  $x - z$ .

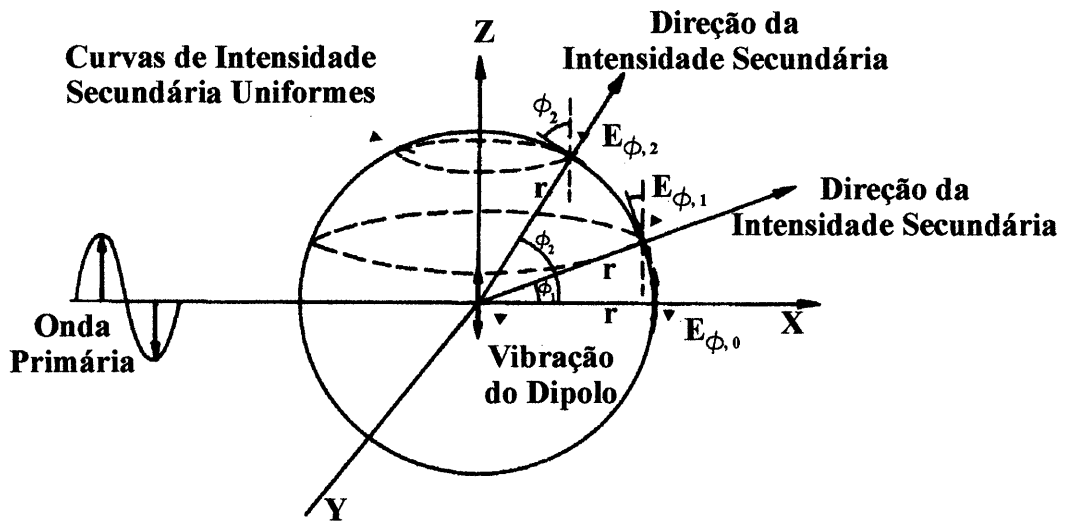


Figura 6: Vetor Espalhamento – Eixo  $x$ - $z$

Duas direções são mostradas. Uma formando um ângulo entre a direção original (eixo  $x$ ), e outra com a superfície esférica, formando os ângulos  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , respectivamente.

$$\cos \phi = \frac{E_{\phi}}{E_{\phi,0}} \quad (2.2.45)$$

A intensidade do vetor elétrico do espalhamento é proporcional ao cosseno do ângulo de espalhamento.

$$E_{\phi} = E_{\phi,0} \cos \phi \quad (2.2.46)$$

Sabemos que a intensidade é proporcional ao quadrado do vetor elétrico. Então temos:

$$I_{\phi} = I_{\phi,0} \cos^2 \theta \quad (2.2.47)$$

onde  $I_{\phi}$  é a intensidade de espalhamento medida perpendicularmente ao vetor da radiação primária e a direção de polarização.

Podemos calcular o total da intensidade espalhada integrando-se os valores de  $I_{\phi}$  sobre a superfície esférica.

$$I = \int I_{\phi} dF_{\phi} \quad (2.2.48)$$

A intensidade da radiação secundária, originada pela oscilação do dipolo, é uniforme ao longo do círculo. A integral a superfície esférica é calculada utilizando círculos infinitesimais, onde a intensidade é uniforme. A área destes “pequenos” círculos é dada por:

$$dF = 2r (\cos \phi) \phi r d\phi = 2\pi r^2 \cos \phi d\phi \quad (2.2.49)$$

Substituindo na equação (2.2.57) e integrando temos:

$$I = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I_{\phi,0} \cos^2 \phi 2\pi r^2 \cos \phi d\phi = 2\pi r^2 I_{\phi,0} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^3 \phi d\phi \quad (2.2.50)$$

Cuja solução é:

$$I = 2\pi r^2 I_{\phi,0} \left[ \sin \phi - \frac{1}{3} \sin^3 \phi \right]_{-\pi/2}^{\pi/2} = \frac{8}{3} \pi r^2 I_{\phi,0} \quad (2.2.51)$$

Este é o resultado da intensidade total de espalhamento para uma partícula ou para um volume de espalhamento elementar, utilizando uma superfície esférica com raio  $r$  ao redor do centro de espalhamento.

Na prática, três tipos de radiação incidente, com diferentes estados de polarização são importantes, vertical, horizontal e luz não polarizada. Além do ângulo de espalhamento  $\phi$ , é vantajoso introduzir o ângulo  $\theta$  que será o ângulo de observação.

#### 2.2.5.1. Espalhamento de Luz com Luz Incidente Polarizada Verticalmente

Este tipo de espalhamento de luz com luz incidente polarizada verticalmente é o mais comumente usado, e foi utilizado no presente trabalho. A luz incidente excita as partículas oscilando ao longo do eixo  $z$ . Este tipo de espalhamento é mostrado na figura 7.

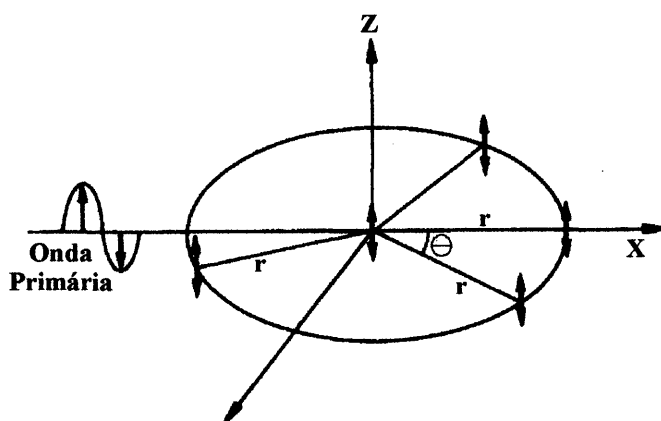


Figura 7: Excitação ao longo do eixo  $z$

No plano  $x$ - $y$ , para todos os valores de  $\theta$ ,  $\phi$  é igual a zero. Então temos:

$$I_{\theta, \nu} = I_{0^\circ, \nu} \quad (2.2.52)$$

O índice  $\nu$  indica polarização vertical. A medida de intensidade de espalhamento no plano  $x$ - $y$  é uniforme independente do ângulo de observação.  $\theta$  é o ângulo de observação ou também, segundo outra nomenclatura, ângulo de espalhamento. Em experimentos de reflexão,  $\theta$  é o ângulo formado entre a luz incidente e o plano de reflexão.

#### 2.2.6. Intensidades Isotrópicas e Anisotrópicas no Espalhamento de Luz<sup>(1)</sup>

Sabe-se que a luz espalhada por  $N$  moléculas anisotrópicas, não correlacionadas num ângulo reto em relação a um feixe incidente polarizado verticalmente, é depolarizada e caracterizada por dois componentes:

- A componente horizontal  $H_\nu$ , à qual é proporcional ao quadrado da diferença em polarizabilidades principais  $(\alpha - \beta)^2$ , adotando-se a simetria cilíndrica, é dada por

$$H_\nu \propto N [3/5 (\alpha - \beta)^2] \quad (2.2.53)$$

- A componente vertical  $V_\nu$ , a qual contém em adição à parte proporcional da polarizabilidade principal  $\alpha = (\alpha + 2\beta)/3$ , um segundo termo em  $(\alpha - \beta)^2$ :

$$V_v \propto N[\bar{\alpha}^2 + (4/5)(\alpha - \beta)^2] \quad (2.2.54)$$

Para moléculas não interagíveis em solução, o excesso de espalhamento com respeito ao solvente, escreve-se diretamente trocando-se  $\alpha$  por  $\alpha_0 \propto dn/dc$ , onde  $\alpha_0$  é a polarizabilidade de um volume de solvente proporcional à molécula do soluto.

$$\delta V_v = V_v - V_{vsolv} = N[(\alpha - \alpha_0) + (4/5)(\alpha - \beta)^2] \quad (2.2.55)$$

$$\delta H_v = H_v - H_{vsolv} = N[(3/5)(\alpha - \beta)^2] \quad (2.2.56)$$

Num primeiro momento, o excesso de  $\delta H_v$  depende somente da anisotropia do soluto. Parece que o excesso  $\delta V_v$  não se direciona para  $dn/dc = 0$  como ocorre com o excesso da parte isotrópica.

$$\delta I_{iso} = (V_v - V_{vsolv}) - (4/3)(H_v - H_{vsolv}) \quad (2.2.57)$$

semelhantemente, a intensidade anisotrópica será dada por:

$$\delta I_{aniso} = (7/3)(H_v - H_{vsolv}) \quad (2.2.58)$$

Para moléculas interagíveis o excesso de espalhamento isotrópico é afetado por correlações na posição, como expressados pela função par de correlação  $\delta(\tau)$ , enquanto que o espalhamento anisotrópico é afetado por correlações orientacionais  $\delta(\tau, \omega)$ .



$$\delta_{iso} \propto N (\alpha - \alpha_0)^2 [1 + N/V \int [g(r) - 1] \exp(iqr) 4\pi r^2 dr] \quad (2.2.59)$$

$$\delta_{aniso} \propto N (\alpha - \beta)^2 [1 + N/V \int (3\cos^2 \omega - 1)/2 [g(r, \omega) - 1] 2\pi r^2 dr \sin \omega d\omega] \quad (2.2.60)$$

Tendo em vista que o espalhamento anisotrópico será afetado principalmente pelas correlações na orientação dos centros espalhantes,  $I_{aniso}$  deverá ser proporcional à concentração, no caso de manter-se a correlação orientacional do sistema à medida que a concentração muda. No entanto, qualquer modificação das características moleculares do sistema, em função de um rearranjo como, por exemplo, o que deve ocorrer na gelificação, deve resultar num acréscimo de  $I_{aniso}$ .

Portanto, uma análise de  $I_{iso}$  e, principalmente,  $I_{aniso}$  no sistema PS/CS<sub>2</sub>, em função da concentração e temperatura, pode levar a um melhor entendimento das características moleculares que determinam a gelificação no sistema.

### **2.3. Análise Térmica<sup>(6, 21)</sup>**

A análise térmica permite investigar o comportamento físico ou químico de uma amostra, seja através da variação de massa, ou da variação de energia. Quando uma substância é submetida a uma variação de temperatura, podem ocorrer transformações químicas ou físicas envolvendo absorção de calor (processo endotérmico), ou liberação (processo exotérmico).

As medidas de propriedades são usualmente feitas de modo contínuo, e a velocidade de aquecimento é freqüentemente, mas não necessariamente, linear com o tempo.

Na análise térmica ocorrem três tipos de medidas:

- ✓ Valor absoluto;
- ✓ Valor relativo;
- ✓ Derivada – taxa de mudança da propriedade com a temperatura.

A Calorimetria Diferencial de Varredura é uma técnica associada a variações de energia, onde é registrada a energia necessária para estabelecer a diferença nula da temperatura entre a amostra e a referência, em função do tempo ou da temperatura, quando as duas espécies são sujeitas a condições idênticas de temperatura, em ambiente aquecido ou resfriado a uma velocidade controlada. Desta forma, eventos térmicos aparecem como desvio da linha de base.

No DSC adota-se, geralmente, que respostas positivas, isto é, acima da linha de base, são endotérmicas; estas correspondem a um aumento na transferência de calor para amostra comparada com a referência. Respostas negativas são exotérmicas, aparecem como curvas, abaixo da linha de base.

A análise térmica via DSC é uma técnica muito utilizada, e permite observar mudanças no comportamento térmico do sistema, como reação de reticulação, cristalização, reações de oxidação e decomposição. Além disso, permite quantificá-las em termos de uma das mais importantes propriedades da termodinâmica clássica - a entalpia - ou também em propriedade decorrente desta, a capacidade térmica à pressão constante ( $C_p$ ).

### 2.3.1. Principais eventos térmicos

#### 2.3.1.1. Temperatura de transição vítrea

Este evento térmico é caracterizado pelo início da mobilidade das cadeias poliméricas. Em termos gerais, os polímeros apresentam duas morfologias: a amorfa e a cristalina. A primeira caracteriza-se pela quase completa falta de ordem entre as moléculas; essa falta de ordem entende-se por distâncias grandes, comparadas às dimensões atômicas. A segunda é constituída por polímeros cristalinos cujas moléculas estão orientadas formando uma estrutura cristalina, semelhante aos materiais sólidos não poliméricos.

Quando um material polimérico amorfo é aquecido, a energia cinética aumenta. Entretanto, a princípio, esses movimentos ficam restritos a vibrações e rotações de curto alcance e o polímero ainda apresenta estrutura vítrea. Com

o subsequente aumento da temperatura, o polímero torna-se mais flexível, perdendo as características vítreas.

A  $T_g$  é uma das características fundamentais de um material, pois a ela está associada uma mudança no valor do módulo da capacidade térmica a pressão constante ( $C_p$ ) e todas outras propriedades que dela decorrem.

### 2.3.1.2. Temperatura de gelificação ( $T_{gel}$ )<sup>(13, 14, 20)</sup>

O fenômeno da gelificação constitui-se na transição de fase de um estado de sol, para um estado de gel. Na formação de um reticulado polimérico surge, inicialmente, macromoléculas ramificadas, tendo-se aglomerados finitos de macromoléculas. Com o transcorrer da reação, as macromoléculas tornam-se cada vez maiores, chegando a um ponto em que assumem dimensões macroscópicas, estendendo-se de uma extremidade a outra da amostra. Em relação ao conceito molecular usual, essas moléculas são ilimitadas em extensão, sendo infinitas. Ao conjunto de aglomerados finitos de macromoléculas denomina-se de sol; as moléculas infinitas denominam-se de gel (ver figura 8: Reticulado polimérico).

Ao estado sol corresponde um sistema polimérico ramificado independente da concentração no estado gel. As cadeias poliméricas não podem se mover independentemente umas das outras. Esta restrição ao movimento constitui a razão pela qual o gel é incapaz de escoar.

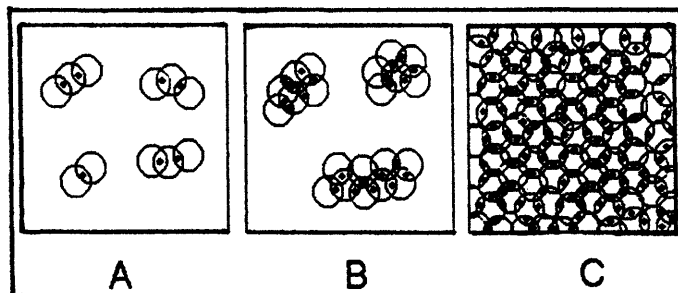


Figura 8: Reticulado Polimérico: (A) Início da Reticulação; (B) Crescimento da Reticulação; (C) Gel.

#### a) Formação do gel

A gelificação pode ocorrer pela polimerização dos monômeros, ou reação de polímeros que possuam sítios reativos, tais como ligações duplas ou ainda por interações de natureza física, sejam intramolecular ou intermolecular. Estes últimos são termorreversíveis, isto é, por aquecimento passam ao estado sol, por resfriamento voltam ao estado gel.

A literatura define géis termorreversíveis típicos como aqueles formados por polímeros na presença de solventes orgânicos, onde a interação intermolecular polímero-solvente contribui grandemente para estabilização do gel.

#### b) Determinação da $T_{gel}$

A técnica DSC é uma possibilidade para caracterização da  $T_{gel}$ . Na figura 9, pode-se ver uma curva típica de DSC com os principais eventos térmicos possíveis de serem caracterizados.

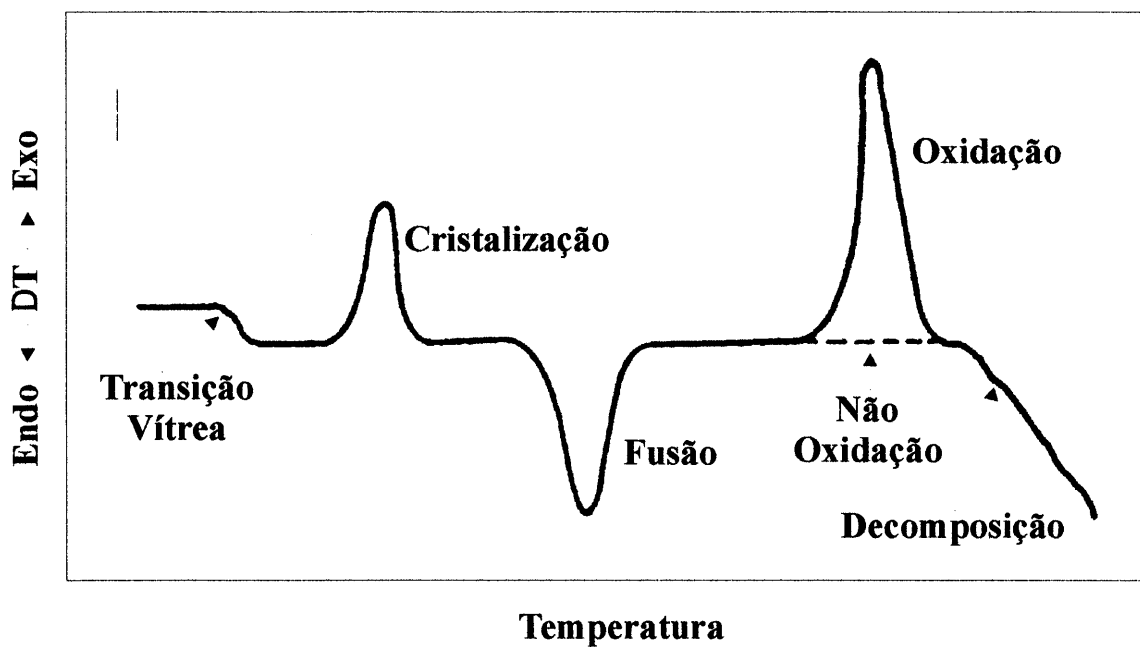


Figura 9 : Curva de DSC

Na figura 10, observam-se eventos térmicos relacionados à  $T_{gel}$  no sistema aPs/CS<sub>2</sub> obtidos por DSC<sup>(10)</sup>.

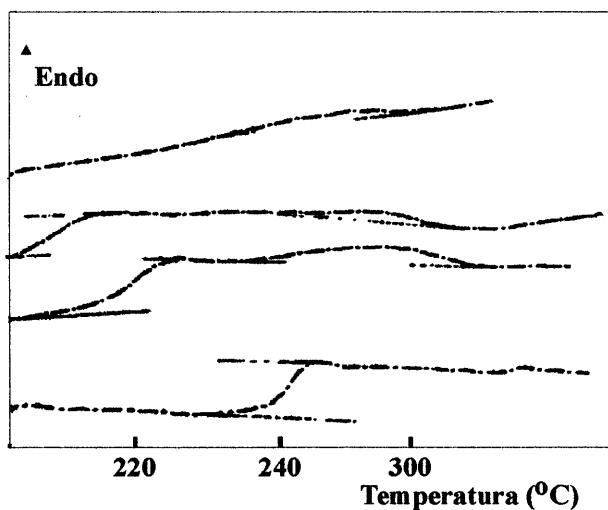


Figura 10: Termogramas de DSC obtidos com o sistema aPs/CS<sub>2</sub>

## 2.4. Reologia<sup>(8, 11)</sup>

Reologia é a ciência que estuda as deformações e fluxos da matéria. O comportamento reológico mais direto é mostrado, de um lado, por fluidos viscosos *newtonianos* e, por outro, por sólidos elásticos *hookeanos*. Materiais que apresentam características intermediárias entre estes dois modelos são chamados viscoelásticos.

O comportamento reológico de sistemas poliméricos reflete não só o comportamento das moléculas individuais, mas, também, as interações molécula-molécula, e molécula-solvente. As moléculas isoladas podem ligar-se por ligações cruzadas covalentes; associar-se por ação de forças de atração de van der Waals ou de dispersão, ou simplesmente por entrelaçamentos.

O comportamento reológico dos polímeros implica vários fenômenos que podem se relacionar em algum grau com diferentes mecanismos moleculares. Estes fenômenos, e seus principais mecanismos associados, são os seguintes:

- a) Fluxo Viscoso: Quando ocorre o deslizamento das cadeias moleculares umas sobre as outras, há uma deformação associada a este deslizamento irreversível;
- b) Elasticidade em borrachas e afins: Neste caso, a liberdade do movimento local está associada aos movimentos de cadeia a pequena escala. Porém estão impedidos os movimentos em grande escala (fluxo), devido à restrição de uma estrutura reticular difusa;

- c) Viscoelasticidade: Neste caso, a deformação do material polimérico é reversível, dependendo do tempo e está associada (como a elasticidade em borrachas) com a distorção das cadeias do polímero a partir de suas conformações de equilíbrio, por um movimento dos segmentos que implicam em rotação ao redor dos enlaces químicos;
- d) Elasticidade de Hooke: Neste caso, o movimento dos segmentos da cadeia está drasticamente restringido e, provavelmente, só implica num maior distanciamento da ligação química e a deformação dos ângulos de ligação. O material se comporta como um cristal.

Estes quatro fenômenos se comportam como base para descrição das propriedades mecânicas dos polímeros amorfos. As propriedades mecânicas dos polímeros semi-cristalinos dependem da natureza restritiva das regiões cristalinas e só em parte podem ser descritas pelo comportamento reológico dos polímeros amorfos. As propriedades mecânicas do polímero cristalino diferem radicalmente do polímero amorfo. Estas propriedades serão melhor descritas utilizando um modelo cristalino.

#### 2.4.1. Viscosidade

Entre os parâmetros das propriedades de transporte dos fluidos, o coeficiente de viscosidade, relacionado ao transporte *momentum*, é particularmente importante, tanto do ponto de vista científico, como do ponto de vista tecnológico.



Considerando o transporte monodimensional de *momentum*, a lei de Newton pode ser escrita:

$$J_z = -\eta \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) \quad (2.2.61)$$

onde  $J_z$  é o fluxo de *momentum* ao longo do eixo  $z$ , e  $\eta$  é o coeficiente de viscosidade. O coeficiente de viscosidade é característico do fluido, a cada temperatura, e a ele estão relacionadas todas as expressões matemáticas referentes aos fenômenos onde ocorrem movimentos de fluidos.

A queda de corpos sólidos em meio fluido é um desses fenômenos e foi estudada por Stokes. Um corpo em queda em meio fluido encontra uma resistência viscosa que é fornecida por:

$$F = f \left( \frac{dx}{dt} \right) \quad (2.2.62)$$

Nesta expressão,  $F$  é a força de resistência viscosa que opõe à queda do corpo,  $f$  é o fator de fricção característico da geometria do corpo, e  $dx/dt$  é a velocidade da queda. O fator de fricção depende da forma geométrica do corpo e do coeficiente de viscosidade do fluido. Para uma esfera de raio  $r$ , o coeficiente de fricção é dado por:

$$F = 6\pi\eta r \quad (2.2.63)$$

Quando uma esfera é abandonada em um meio fluido, ela cai, inicialmente, com o movimento acelerado, e rapidamente atinge um regime de queda estacionária. O regime de queda estacionário se caracteriza por uma velocidade de queda constante, resultante da igualdade entre a força de resistência e o peso aparente da esfera. Nessas condições, a velocidade limite de queda da esfera será dada por:

$$V_{\text{lim}} = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0) g}{9 \eta} \quad (2.2.64)$$

O coeficiente de viscosidade dos fluidos varia com a temperatura, aumentando com a temperatura, no caso dos gases, e diminuindo com o aumento da temperatura, no caso dos líquidos. A teoria cinética dos gases permite chegar a expressões que fornecem a variação do coeficiente de viscosidade em função da temperatura. Para os líquidos, não há uma teoria cinética satisfatória, mas, partindo do modelo de Eyring e através de uma série de aproximações, é possível chegar a equações como a de De Guzmán, que fornece o coeficiente de viscosidade de um líquido em função da temperatura.

$$\eta = A. \exp (E / RT) \quad (2.2.65)$$

### 3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Propriedades Físico-Químicas dos Reagentes Utilizados

##### DISSULFETO DE CARBONO<sup>(22)</sup>

Ponto de Fusão	-112°C
Ponto de Ebulição	46°C
Pressão de Vapor	400 mm Hg à 28,8 °C
Limite Explosão Superior	50,0 atm
Limite Explosão Inferior	1,3 atm
Ponto de Ignição	-33°C
Massa Molecular	76,14 g/mol
Densidade	1,266 g/cm <sup>3</sup>
Índice de Refração (n <sub>D</sub> )	1,6270
Temperatura Auto-ignição	100°C

## ESTIRENO<sup>(22)</sup>

Ponto de Fusão	-31°C
Ponto de Ebulição	145°C - 146°C
Pressão de Vapor	4,3 mm Hg à 15 °C
Massa Molecular	104 g/mol
Densidade	0,9090 g/cm <sup>3</sup>
Índice de Refração( $n_D$ )	1,5463

## POLIESTIRENO<sup>(22)</sup>

Ponto de Fusão	240°C
Temperatura Vítreia	100°C
Densidade	1,040 – 1,065 g/cm <sup>3</sup>
Índice de Refração ( $n_D$ )	1,59 – 1,60 (589 nm)
$dn / dc$ (PS em CS <sub>2</sub> )	-0,03 cm <sup>3</sup> / g

## 3.2. Preparação das Amostras

Para a preparação de amostras do sistema aPS/CS<sub>2</sub> foram necessários alguns cuidados gerais, independentes do experimento ao qual se destinavam, visto que desejávamos que a polimerização ocorresse em presença do CS<sub>2</sub>.

### 3.2.1. Cuidados Gerais

- a) A destilação do estireno deve ocorrer no dia do preparo das amostras. Este procedimento evita o início da polimerização antes do desejado e também evita a presença de água na amostra;
- b) As amostras devem ser, preferencialmente, pesadas. Erros em medidas de volumes são mais frequentes. Além disso, neste caso, deveremos usar os dados de densidades teóricos;
- c) As amostras devem ser congeladas em N<sub>2</sub> líquido e seladas imediatamente após a pesagem, para evitar perdas do solvente (CS<sub>2</sub>-T<sub>e</sub> 46°C);
- d) A polimerização deve ser iniciada a uma temperatura inferior (geralmente 25°C) àquela considerada ideal para polimerização (60-65°C<sup>(12)</sup>). A elevação da temperatura deve ser gradual. Neste trabalho a taxa de aquecimento adotada foi de 5°C ao dia.
- e) As amostras, após alcançarem a temperatura de polimerização, devem permanecer 30 dias em um banho termostático, à temperatura de 65°C. Este sistema mostrou-se mais eficiente na distribuição uniforme de calor do que em estufas. A água é melhor condutora de calor que o ar;

- f) Depois de concluída a polimerização, as amostras não devem sofrer mudanças bruscas de temperatura, para que suas estruturas internas não sofram alterações indesejáveis.

### 3.2.2. Preparação dos Reagentes

#### 3.2.2.1. Destilação do Estireno

Nesta etapa de preparo das amostras foram necessários alguns cuidados especiais. O estireno utilizado foi proveniente do Pólo Petroquímico de Triunfo/RS e continha o estabilizador que evita sua polimerização. Foi necessário, então, destilá-lo duas vezes para a total eliminação do estabilizador. A destilação deve ocorrer à pressão reduzida, pois a temperatura de destilação não deve exceder aos 50°C.

Para evitar a presença de poeira na amostra, após a destilação o estireno é recolhido em frasco limpo e hermeticamente fechado. E, para evitar a polimerização, é recolhido sobre gelo.

Como dito anteriormente, o estireno deve ser destilado no mesmo dia do preparo das amostras. Caso isto não seja possível, deve-se armazená-lo hermeticamente fechado, em geladeira para evitar, a polimerização, bem como contaminação.

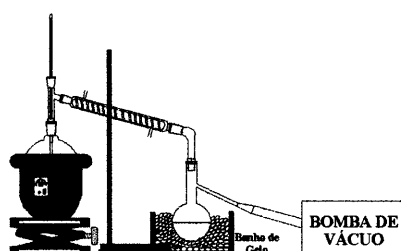


Figura 11: Equipamento Utilizado na Destilação do Estireno

### 3.2.2.2. Preparação do Dissulfeto de Carbono (CS<sub>2</sub>)

O dissulfeto de carbono utilizado foi o de grau espectroscópico, Aldrich Chemical Co., Inc., sempre armazenado em geladeira e adequadamente filtrado quando de sua utilização, esta filtração deve evitar a presença de água e também de poeira.

### 3.2.3. Preparação de Amostras para Experimentos de Reologia

Tendo como objetivo obter as densidades, as viscosidades e as temperaturas de gelificação das amostras, baseado nos fundamentos de reologia, construiu-se o aparato representado na figura 12. Desta forma, obteve-se os dados das três propriedades com a confecção de apenas uma amostra para cada concentração.

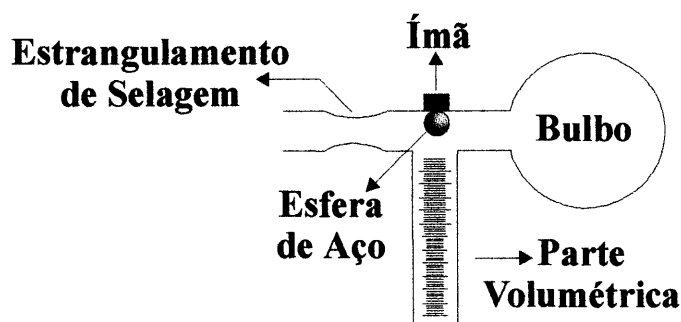


Figura 12: Aparato para o experimento de Reologia

Este aparato é constituído, como se pode observar na figura 19, de um bulbo onde são pesadas as amostras, e congeladas com N<sub>2</sub> (-196°C). Note-se que é necessária a existência deste bulbo, pois de outra forma haveria alteração da parte volumétrica, devido à variação de temperatura durante o congelamento que foi de aproximadamente 225<sup>o</sup>C(-196°C à 30°C).

A parte volumétrica foi aferida da forma usual<sup>(23)</sup>. O aparato foi limpo e seco. Após pesou-se o recipiente vazio, e em seguida foi feita a calibração

utilizando H<sub>2</sub>O destilada a uma temperatura de 25°C. Foram pesadas quantidades de água de 2,0 mL em 2,0 mL até um volume final de 10 mL. Optamos por esta variação de volume, por desejarmos pesar amostras de 8 g, o que corresponde a um volume de aproximadamente 8,0 mL, desta forma obtivemos uma calibração mais precisa. A parte volumétrica do aparato, bem como sua calibração, foram necessárias para que fossem feitas as medidas de densidade das amostras.

Foram preparadas amostras nas concentrações de 40%, 45%, 50%, 55%, 57,5%, 60%, 62%, 64%, 65%, 67,5%, 70%, 73% e 80% em peso de estireno (obtidos na destilação descrita na seção 3.2.2.1) em dissulfeto de carbono (descrito na seção 3.2.2.2). Os dois líquidos foram filtrados utilizando-se um filtro millipore 0,22 µm hidrofóbico, e pesados em balança analítica.

Após a pesagem, o bulbo foi imerso em N<sub>2</sub> líquido (-196°C) para que a amostra congelasse e não houvesse perda do CS<sub>2</sub>. A parte próxima ao estrangulamento foi fixada a uma linha de vácuo dotado de uma bomba difusora capaz de atingir um vácuo de aproximadamente 3,5 x 10<sup>-6</sup> atm. Este vácuo deve permanecer no sistema durante alguns minutos; após, permite-se a entrada de ar na linha de vácuo e procede-se o descongelamento da amostra contida no bulbo.

Deve-se ter o cuidado de efetuar este procedimento de congelamento/vácuo pelo menos três vezes, para evitar a presença de vapores de CS<sub>2</sub> no momento da selagem, pois isto acarretaria risco de explosão da amostra. A seguir, a amostra congelada foi selada sob vácuo com maçarico de GLP/O<sub>2</sub>.



O procedimento para selagem de amostra da reologia é descrito esquematicamente na figura 13.

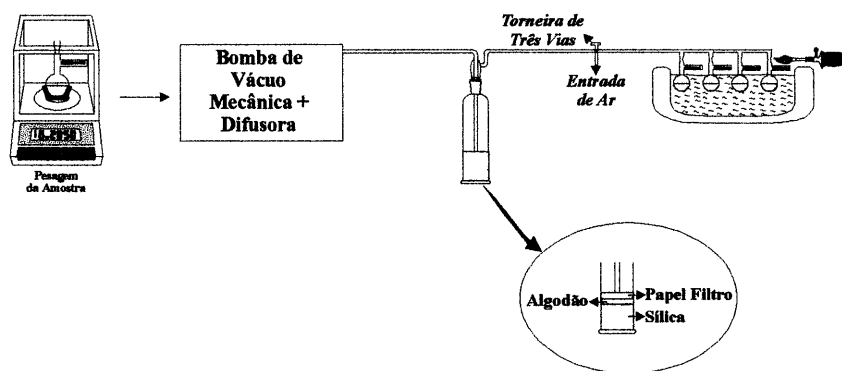


Figura 13: Selagem das Amostras de Reologia.

Após a selagem, aguardou-se o descongelamento das amostras e verteu-se a solução aPS/CS<sub>2</sub> contida no bulbo para a parte volumétrica e procedendo-se a leitura de volume. As amostras seladas foram postas, então, em um banho termostático a 65°C durante 30 dias, para que ocorresse a completa polimerização do estireno em presença do CS<sub>2</sub>. A polimerização do estireno a essa temperatura é bem documentada na literatura.<sup>(11, 12)</sup>

#### 3.2.4. Preparação de Amostras para Espalhamento de Luz Estático (SLS)

Todo o recipiente utilizado no preparo e acondicionamento de amostras a serem analisadas pela técnica de espalhamento de luz deve ser rigorosamente limpo, para evitar a presença de poeira. A limpeza adequada destes recipientes é, sem dúvida, a etapa crucial da preparação das amostras.

Etapas de limpeza das cubetas:

- Lavagem com solvente orgânico (neste caso, tolueno);
- Lavagem com Extran alcalino 5%;
- Lavagem com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50%;
- Lavagem com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25%;
- Lavagem com  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Utilização da fonte de acetona descrita na figura 14.

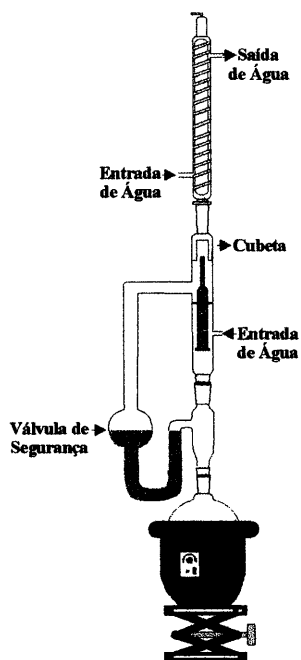


Figura 14: Fonte de Acetona

Como as amostras necessitam ser seladas, devido ao fato do  $\text{CS}_2$  ser extremamente volátil e se desejar acompanhar a polimerização do estireno em presença do solvente, foi necessário fazer uma adaptação da cubeta comum no equipamento de espalhamento de luz, conforme representado na figura 15.

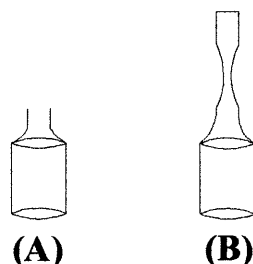


Figura 15: (A) Cubeta Comum; (B) Cubeta Adaptada para Selagem

Todas as técnicas de limpeza das cubetas comuns permanecem inalteradas para a cubeta de selagem.

Prepararam-se três seqüências de amostras de concentração 40%, 45%, 50%, 55%, 57,5%, 60%, 62,6%, 65%, 67,5%, 70%, 73%, 80%, e 100% em peso de aPS, da seguinte forma: pesaram-se os reagentes estireno e dissulfeto de carbono, filtrando-os com filtro millipore  $0,22\mu\text{m}$  hidrofóbico para uma cubeta comum, tendo o cuidado de certificar-se estarem isentos de poeira. Filtrou-se novamente a amostra para a cubeta adaptada para selagem, como mostra o esquema da figura 16. A cubeta foi então mergulhada em  $\text{N}_2$  líquido e adaptada à linha de vácuo descrita na figura 13. Após o congelamento da amostra foi feito vácuo de aproximadamente  $3,5 \times 10^{-6}$  atm com bomba difusora durante alguns minutos. Este procedimento foi repetido por, no mínimo três vezes, e, finalmente, a amostra foi selada utilizando-se maçarico de  $\text{GLP/O}_2$ .

As cubetas foram então mantidas em banho termostatzado à 65°C, durante 30 dias.

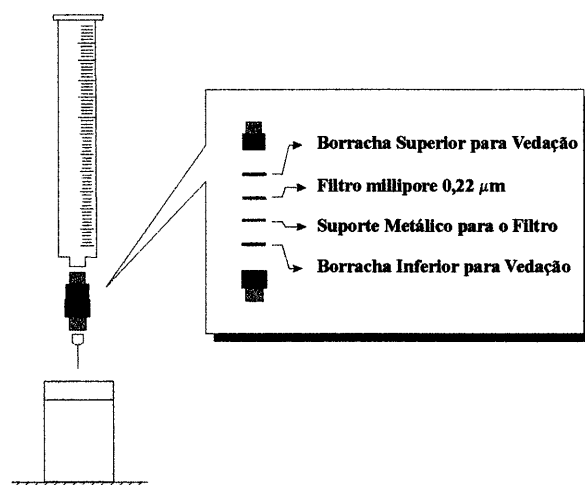


Figura 16: Esquema de Filtração das Amostras.

### 3.2.5. Preparação de Amostras para Análise Térmica (DSC)<sup>(21)</sup>

Em um tubo de ensaio, modificado para selagem, pesaram-se as quantidades necessárias dos reagentes estireno (obtido conforme o descrito anteriormente) e dissulfeto de carbono, para obter-se amostras do sistema nas concentrações 40%, 45%, 50%, 55%, 57,5%, 60%, 62%, 64%, 65%, 67,5%, 70%, 73%, 80% e 100%. A seguir, as amostras foram seladas segundo a técnica descrita para selagem das amostras para o experimento de espalhamento de luz (Seção 3.2.4).

Concluída a polimerização, as amostras foram abertas e pesaram-se amostras de 10 à 40 mg em panelas para análise de DSC; também foi preparada uma panela contendo amostra de dissulfeto de carbono.

### 3.3. Descrição dos Experimentos

#### 3.3.1. Reologia

##### 3.3.1.1. Densidade

Para obter os valores de densidade descritos no quadro 1, anexo 1, procedeu-se da seguinte forma:

Mediu-se o volume de amostra antes e após a polimerização. Como não houve mudança nos valores medidos, fez-se a correção de volume de acordo com a calibração da parte volumétrica do aparato descrito na figura 12. Como as amostras foram pesadas antes de seladas, calculou-se as densidades segundo a fórmula:

$$\rho = \frac{m}{V} [g / mL]$$

Por exemplo, para amostra 40% (w/w) aPS.

Volume final da parte volumétrica: 7,6 mL

Volume final corrigido: 7,7 mL

Massa pesada de amostra: massa estireno + massa do CS<sub>2</sub> = 8,3517 g

Então:

$$\rho = \frac{8,3517 \text{ g}}{7,70 \text{ mL}} = 1,085 \text{ g/mL}$$

Da mesma maneira procedeu-se para as demais concentrações.

### 3.3.1.2. Determinação da Temperatura da Gelificação ( $T_{\text{gel}}$ )

Este experimento conhecido como “experimento de queda da esfera” foi descrito por Takahashi<sup>(7)</sup> e adaptado para o aparato descrito na figura 17. Para tanto, foram inseridas no pescoço do bulbo esferas de aço inoxidável com massa variando de 54 mg à 55 mg e 0,12 cm de raio, fixadas pela parte externa com um ímã para evitar contato com a solução polimérica.

Após 30 dias de polimerização, as amostras a partir da concentração 50% em poliestireno não apresentam praticamente nenhum movimento. Para as determinações de  $T_{\text{gel}}$  foi montado o experimento representado na figura 17.

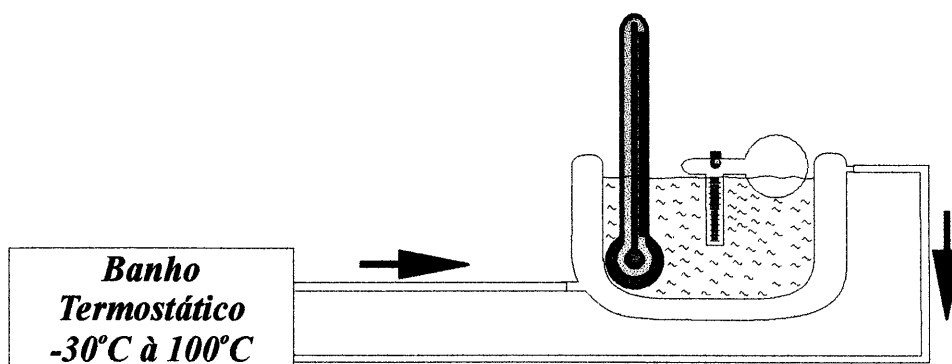


Figura 17: Determinação da Temperatura de Gelificação

O termostato utilizado funciona com uma mistura de metanol/gelo seco (CO<sub>2</sub>) para temperaturas de -30°C até 0°C, e com uma mistura metanol/água para temperaturas de 0°C à 100°C. A circulação é feita para um recipiente termicamente isolado contendo o aparato com a amostra e um termômetro adequado (-60°C até 100°C), imerso num banho termostatizado.

Procedeu-se o resfriamento do sistema atingindo a temperatura mínima possível (-30°C), mergulhando-se em seguida as amostras em nitrogênio líquido. Após seu congelamento as mesmas são colocadas no banho termostatizado e são deixadas em repouso até que atinjam equilíbrio térmico com o banho. Quando este foi atingido, solta-se a esfera do ímã permitindo que esta caia sobre a amostra. Neste instante, a esfera permanece sobre a superfície da amostra, não apresentando movimento. A temperatura é então elevada gradativamente até que a esfera apresente-se uma leve movimentação, penetrando na amostra. Neste instante é lida a temperatura no termômetro do banho, e determinada  $T_{gel}$  como sendo a temperatura em que ocorre a primeira movimentação da esfera.

As temperaturas de gelificação foram determinadas para as amostras nas concentrações de 45%, 50%, 55%, 57,5%, 60%, 62,64%, 65%, 67,5%, 70% (w/w) aPS e encontram-se listadas no quadro do Anexo 1.

Observou-se que nas amostras a partir da concentração 70% (w/w) aPS não foi possível determinar  $T_{gel}$ , pois estas não formam gel, são vítreas. Somente próximo à temperatura de transição vítrea do aPS (90°C<sup>(11)</sup> ou 100°C<sup>(22)</sup>) é que a esfera começa a movimentar-se.

Na amostra de concentração 40% não foi possível determinar  $T_{gel}$ , uma vez que esta transição ocorre, certamente, abaixo de  $-30^{\circ}\text{C}$ , ao soltar a esfera esta penetra imediatamente na amostra.

#### 3.3.1.3. Determinação da Viscosidade

Com o mesmo equipamento utilizado no experimento de determinação da temperatura de gelificação, mediu-se o coeficiente de viscosidade apresentado no quadro 1, do Anexo 1.

Em banho termostatizado a  $25^{\circ}\text{C}$  colocou-se a amostra e reteve-se a esfera com o imã. Deixou-se a esfera cair cuidadosamente no centro do cilindro que continha a amostra e cronometrou-se o tempo necessário para que a mesma percorresse uma distância determinada entre duas marcações de volume. Teve-se o cuidado de não utilizar os primeiros centímetros do percurso para os quais a esfera poderia ter movimento acelerado. Foram realizadas 20 medidas do tempo de escoamento, e os valores mostraram-se reprodutíveis.

Para determinar o coeficiente de viscosidade utilizou-se a equação (2.2.64.).

#### 3.3.1.4. Determinação da temperatura de turbidez

Em um banho termostatizado, descrito na figura 18, inicialmente em  $70^{\circ}\text{C}$ , foram colocadas as amostras seladas nas concentrações de 40 a 100% de aPS/CS<sub>2</sub> (w/w), e procedeu-se o abaixamento da temperatura gradativamente.



te até 0°C e foi observado a olho nu o início da turbidez nas amostras em termos de sua temperatura. Após procedeu-se o inverso, colocaram-se as amostras a 0°C e elevou-se a temperatura gradativamente até 70°C e anotou-se a temperatura em que a turbidez desaparecia nas amostras.

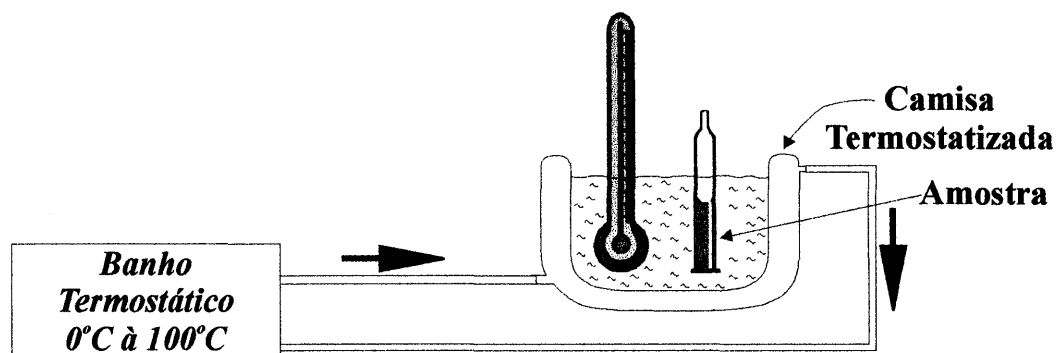


Figura 18: Equipamento Utilizado para Determinação da Temperatura de Turbidez

### 3.3.2. Experimentos de Espalhamento de Luz Estático

Todos os experimentos de espalhamento de luz citados a seguir foram realizados com o auxílio de um laser He-Ne Spectra Physics (modelo 127), com  $\lambda=632,8$  nm, potência 35mW, acoplado a um goniômetro Brookhaven Instruments B1200M e um sistema de detecção B19863, com polarizador de luz. A cuba foi termostaticada com precisão de  $\pm 2^\circ\text{C}$ , utilizando decalina como líquido de imersão. Todos experimentos foram realizados com controle de temperatura com o auxílio de um banho termostaticado. A temperatura da amostra dentro da cuba foi monitorada, utilizando um multímetro Minipa (modelo ET2081) dotado de um modo para temperatura e um termopar cromel-alumel. Este equipamento está representado na figura 19.

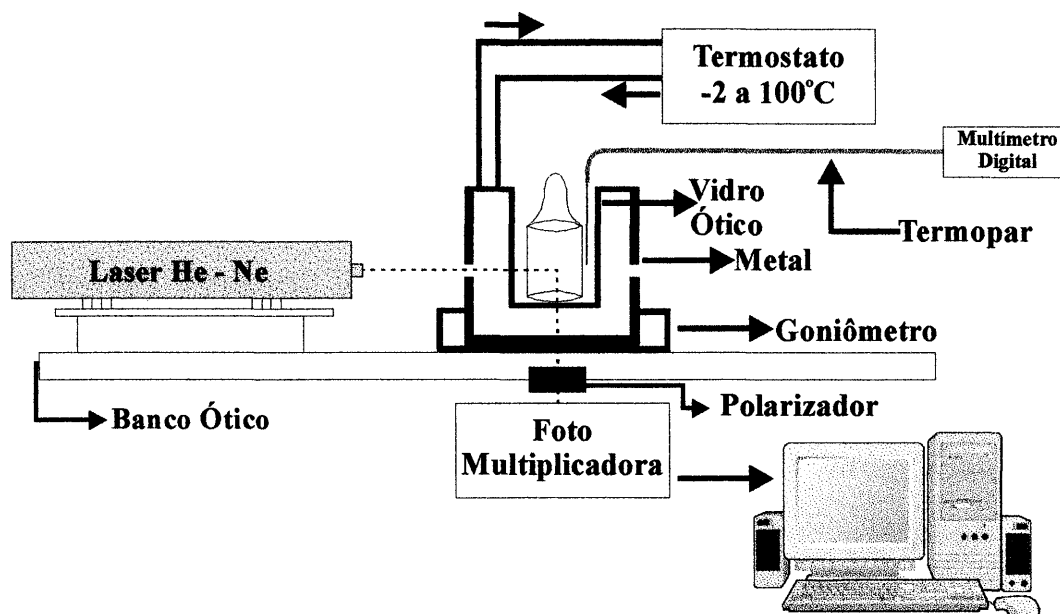


Figura 19: Equipamento para Experimentos de Espalhamento de Luz

### 3.3.2.1. Varredura de Ângulos

Este experimento tem como objetivo determinar a dependência angular da intensidade de luz espalhada pelas amostras, em duas temperaturas, isto porque o aumento da intensidade de luz espalhada, principalmente em polarização  $V_h$  (nesse trabalho,  $I_{V_h}$  é igual a  $I_{aniso}$ ), pode estar associado ao processo de formação das estruturas responsáveis pelo gel.

Utilizando o equipamento descrito na seção 3.3.2 com uma janela de 400nm e as amostras preparadas para espalhamento de luz, procedeu-se da seguinte forma:

Fixou-se a temperatura em  $60^\circ\text{C}$  e mediu-se para cada concentração de amostra (40%, 45%, 50%, 55%, 57,5%, 60%, 62%, 64%, 65%, 67,5%, 70%,

73%, 80%, 100% (w/w) ) a intensidade de luz espalhada verticalmente ( $I_{Vv}$ ) e a intensidade de luz espalhada horizontalmente ( $I_{Vh}$ ) nos seguintes ângulos: 25°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°, 105°, 120°, 135°, 145°. Para cada amostra, para cada ângulo na temperatura indicada foram tomadas 10 medidas de  $I_{Vv}$  de 1 segundo cada, e também 10 medidas de  $I_{Vh}$  de 1 segundo cada.

Após, fixou-se a temperatura em 35°C, temperatura mais próxima de  $T_{gel}$ , e procedeu-se da mesma forma descrita anteriormente.

Para ajustar o polarizador utilizou-se benzeno e dissulfeto de carbono, os valores encontrados para o coeficiente de despolarização da luz espalhada ( $\rho = I_{Vh}/I_{Vv}$ ) para o benzeno e dissulfeto de carbono a  $\theta=90^\circ$  e 25°C foram 0,266 e 0,45 respectivamente. Estes valores reproduzem aqueles da literatura<sup>(19)</sup>, demonstrando que o equipamento foi devidamente ajustado para obtenção das intensidades  $I_{Vv}$  e  $I_{Vh}$ .

Todas as medidas foram feitas tomando-se o cuidado de colocar na entrada da fotomultiplicadora um filtro interferométrico de banda estreita para evitar a entrada de luz do ambiente no sistema detector de sinal.

### 3.3.2.2. Varredura de Temperatura

Este experimento teve três objetivos. O primeiro deles consistiu em determinar a  $T_{gel}$  nas amostras em que havíamos determinado esta temperatura pelos experimentos de reologia. O segundo objetivo foi acompanhar o aparecimento da turbidez em todas as concentrações das amostras, através do aumento da intensidade de luz espalhada em polarização Vh ( $I_{aniso}$ ). E finalmen-

te o terceiro objetivo constitui em estabelecer uma técnica de varredura de temperatura para avaliar a turbidez e/ou formação de gel em amostras, onde aparecem estas estruturas.

Com o equipamento citado na seção 3.3.2 e o polarizador ajustado para captar somente a intensidade de luz espalhada em  $V_h$  ( $I_{\text{aniso}}$ ), num ângulo de  $90^\circ$ , devido ao fato das intensidades serem menores neste ângulo, bem como a geometria na qual tem-se o menor volume de espalhamento, procedeu-se as medidas. Ajustou-se o termostato em  $70^\circ\text{C}$ , medida esta verificada pelo multímetro com um termopar cromel-alumel. Após, procedeu-se a diminuição gradativa de temperatura e tomou-se a média de 10 medidas de  $I_{V_h}$ , obtendo-se um ponto a cada intervalo de um minuto, o que correspondeu ao abaixamento de  $1^\circ\text{C}$  a  $2^\circ\text{C}$ .

Foram feitas medidas de intensidade de  $70^\circ\text{C}$  até  $0^\circ\text{C}$ . Eventualmente um maior abaixamento de temperatura foi necessário, como na amostra 60% (w/w) em que a temperatura chegou a  $-2^\circ\text{C}$ .

Após o resfriamento, elevou-se gradativamente a temperatura até aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ , numa taxa de aquecimento similar a do resfriamento, ou seja, de  $1^\circ\text{C}$  ou  $2^\circ\text{C}$  a cada minuto. Os valores de  $I_{V_h}$  foram então obtidos com varredura de temperatura.

Este procedimento experimental foi realizado para todas as amostras preparadas para espalhamento de luz, inclusive para o poliestireno (PS100% (w/w)).

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1. Discussão dos Resultados Obtidos no Experimento de Reologia

#### 4.1.1. Análise das Densidades do Sistema aPS/CS<sub>2</sub>

Os valores de densidade, obtidos pela técnica descrita na seção 3.3.1.1, estão listados no quadro 1, anexo 1. Na figura 20, temos o gráfico densidade  $\times$  fração molar do poliestireno (fração molar referente a massa da unidade monomérica do poliestireno: 104 g/mol), obtidos a 25°C.

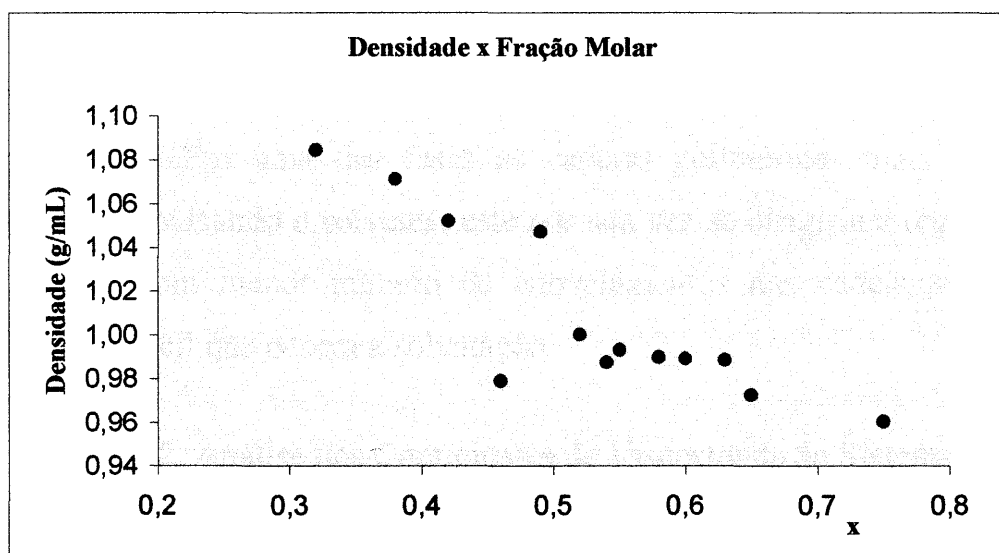


Figura 20: Gráfico Densidade  $\times$  Fração Molar do Poliestireno (25°C)

Constata-se, observando os valores absolutos de densidade, que existe uma faixa de concentração de  $X = 0,46$  a  $X = 0,58$  em que ocorre uma modificação na tendência observada até  $X = 0,46$ . A densidade do CS<sub>2</sub> é de 1,266 g/mL e a do poliestireno é de 0,909 g/mL (valor obtido no presente trabalho). Como era de se esperar, com o acréscimo da concentração do

polímero a densidade do sistema deveria ir diminuindo. De fato, esta é a tendência evidenciada. Porém, na referida faixa de concentração ( $X = 0,46$  a  $X = 0,58$ ) ocorre uma constância entre os valores de densidade, como se a variação de concentração do polímero ou do solvente não influenciasse a estrutura formada em nível molecular. Após a concentração  $X = 0,58$  o sistema retoma a tendência geral. É possível que as estruturas formadas até esta faixa de concentração cheguem ao seu maior número onde a relação 1:1 se evidencie. É possível que isto ocorra devido ao fato de haver nesta faixa de concentração uma maior interação solvente/polímero, o que acarretaria um arranjo molecular diferenciado. Esta estrutura formada seria facilitada nesta faixa de concentração onde a relação polímero/solvente situa-se em torno de 1:1. Nestas circunstâncias haveria uma compactação maior do sistema, talvez originada pela distribuição das cadeias poliméricas e do solvente em duas fases distintas. Em uma das fases as cadeias poliméricas mais enoveladas acabariam expulsando o solvente, este por sua vez se dirigiria a regiões menos compactas, com menor número de enovelamentos nas cadeias, sendo desta forma mais fácil que ocorra a solvatação.

#### 4.1.2. Análise dos Coeficientes de Viscosidade do Sistema aPS/CS<sub>2</sub>

Foi possível determinar pelo método descrito na seção 3.3.1.3 os valores do coeficiente de viscosidade do sistema (a 25°C) até a concentração  $X = 0,52$ , os quais estão listados no quadro 1, anexo 1 e representados no gráfico da figura 21, em função de  $X$ .

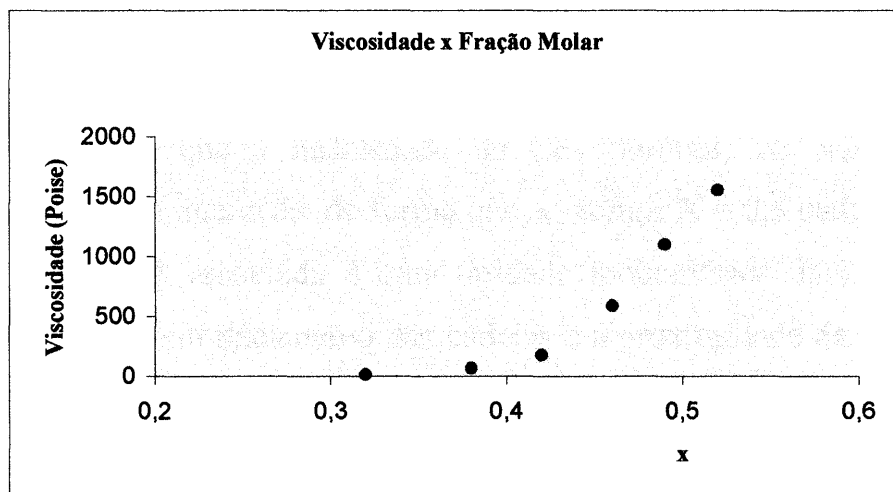


Figura 21: Gráfico Viscosidade x Fração Molar do Poliestireno (a 25°C)

Observa-se que a tendência geral é o coeficiente de viscosidade aumentar de uma forma exponencial. O coeficiente de viscosidade do CS<sub>2</sub> a 25°C é de  $3,5 \cdot 10^{-3}$  poise. Já o poliestireno apresenta um comportamento vítreo. Percebe-se que o aumento da concentração do polímero, como era de se esperar devido ao aumento de entrelaçamento da cadeia polimérica, faz com que a viscosidade tenda ao estado vítreo do poliestireno. Notamos, porém, que o aumento mais significativo de  $\eta$  ocorre na fração molar  $X = 0,52$ . A partir desta concentração, não é mais possível determinar valores de  $\eta$ , pois o fluxo viscoso diminui bruscamente. Este fato pode estar relacionado ao entrelaçamento das cadeias poliméricas, pois nestas concentrações o sistema é considerado como superconcentrado. Neste caso, os sistemas envolvendo soluções de polímeros costumam ser tratados como uma rede, com cavidades irregulares, formadas pelas cadeias. Quando a concentração aumenta o tamanho das cavidades diminui, restringindo a presença do solvente nas cavidades e conferindo uma menor mobilidade ao sistema.

No caso do sistema aPS/CS<sub>2</sub>, considerando-se as hipóteses de haver uma interação entre o polímero e o solvente (provavelmente do tipo van der Waals), a medida que a quantidade de CS<sub>2</sub> diminui, vai aumentando a probabilidade desta interação, de forma que ao atingir X = 0,5 cada unidade de solvente deve estar associada a uma unidade monomérica. Isto acarretaria, juntamente com o entrelaçamento das cadeias e a proximidade da temperatura de gelificação (as medidas de viscosidade foram realizadas a 25°C) uma imobilidade no sistema, caracterizada pelo aumento do coeficiente de viscosidade. Todos os fatores citados podem originar uma reestruturação molecular do sistema onde a interação polímero/solvente se modifica fundamentalmente. Sendo o CS<sub>2</sub> um bom solvente, deveríamos obter valores de  $\eta$  até concentrações mais elevadas das que foram determinadas. Este fato sugere que ocorre uma estruturação maior do sistema em concentrações menores.

#### 4.1.3. Análise da T<sub>gel</sub> do Sistema de aPS/CS<sub>2</sub>

Utilizando o método da “queda da esfera” descrito na seção 3.3.1.2, foi possível determinar valores de T<sub>gel</sub> entre as concentrações X = 0,38 a X = 0,65. Estes estão listados no quadro 1, anexo 1 e encontram-se representados na figura 22.



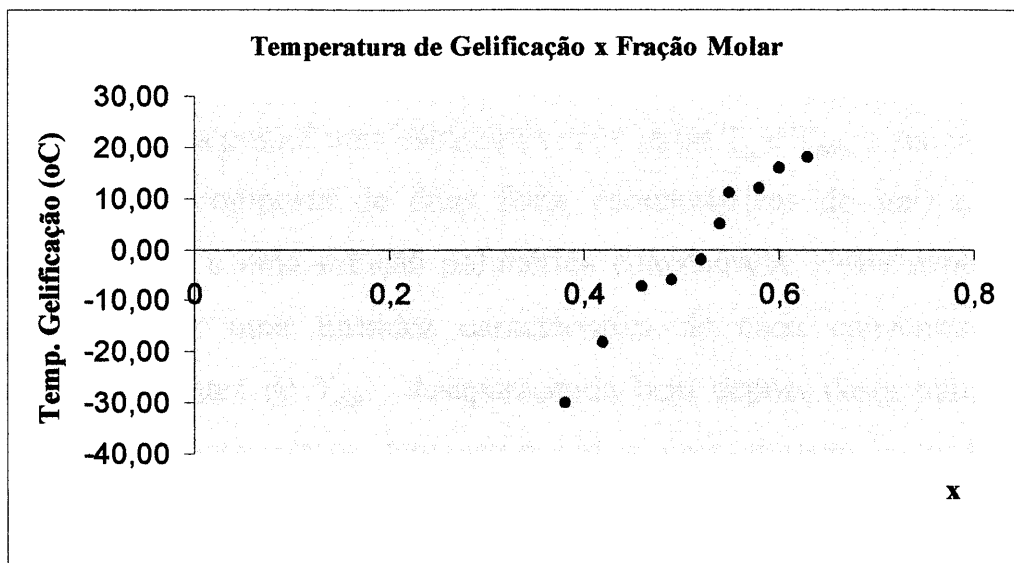


Figura 22: Gráfico Temperatura de Gelificação x Fração Molar do Poliestireno

Não foi possível a determinação da temperatura de gelificação para concentrações abaixo de  $X = 0,38$  pela falta do equipamento necessário ao abaixamento de temperatura. Para concentrações acima de  $X = 0,65$  não ocorre a formação de géis, e as soluções possuem uma estrutura vítrea. O valor de  $T_{gel}$  determinado neste trabalho para concentração  $X = 0,38$  é o mesmo citado na literatura<sup>(7)</sup>. Para as demais concentrações, ainda não existem referências.

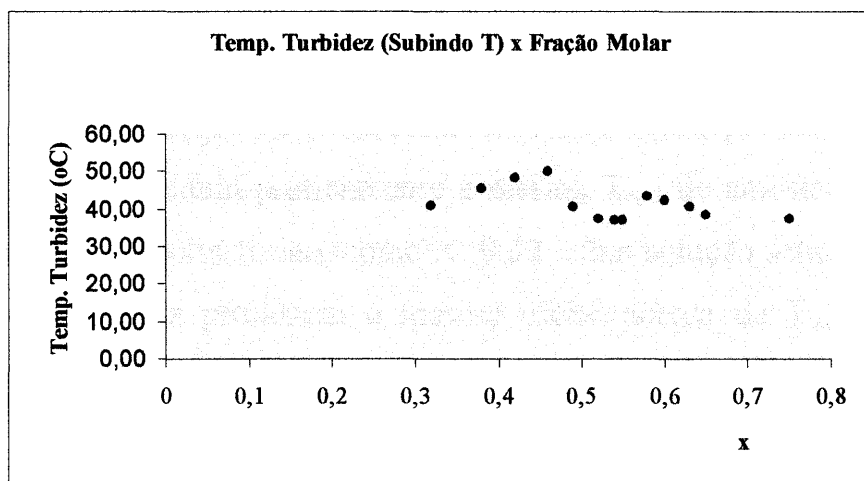
Observa-se que  $T_{gel}$  apresenta um comportamento linear nas três primeiras concentrações. Sendo que para concentrações onde  $X > 0,49$  o comportamento também é linear. Porém, entre  $X = 0,49$  e  $0,58$ , há uma mudança na declividade da reta. Novamente, acredita-se que possa ter ocorrido, nesta faixa de concentração, uma reestruturação do sistema em nível molecular. As soluções do sistema aPS/apresentam como característica que a

temperatura de transição vítrea é menor do que a temperatura de gelificação<sup>(12)</sup>, ou seja,  $T_g < T_{gel}$ . Quando ocorre o abaixamento da temperatura ( $T < T_g$ ), o sistema possui uma estrutura vítrea, entre  $T_g$  e  $T_{gel}$ , o sistema é uma macroestrutura (composta de duas fases características do gel) e quando  $T > T_{gel}$  o sistema é uma solução polimérica concentrada. Neste experimento, pode-se observar uma turbidez característica de cada concentração que aparece muito antes de  $T_{gel}$ , desaparecendo bem depois desta temperatura. Este comportamento parece demonstrar que o aparecimento da turbidez no sistema não é função de  $T_{gel}$ , parecendo estar associada ao aparecimento de duas fases que se encontram em equilíbrio termodinâmico durante uma longa faixa de temperatura (que passa por  $T_{gel}$ ) e conserva-se inalterada quando a temperatura mantém-se abaixo de  $T_{gel}$ .

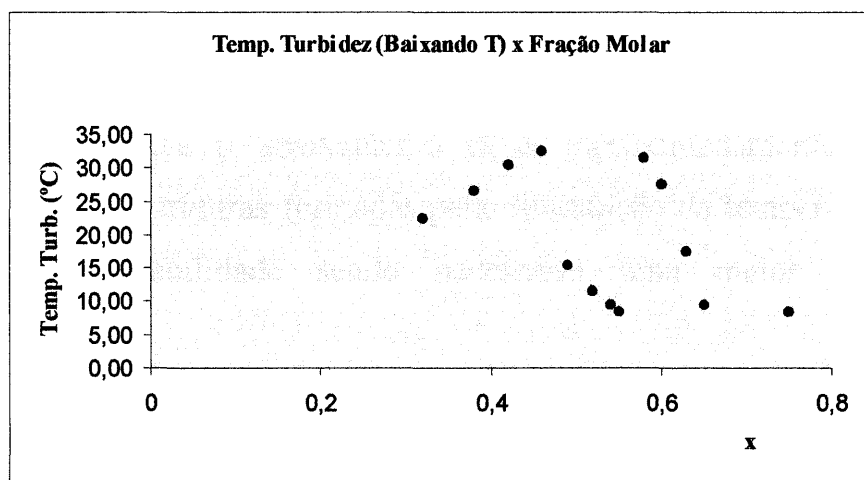
Torna-se evidente que a presença de  $T_{gel}$  no sistema o caracteriza como um gel, entretanto é necessário explorar o fato deste gel apresentar características diferenciadas do modelo teórico da figura 8, onde são apresentados pontos de reticulação. No sistema aPS/CS<sub>2</sub>, tudo indica que ocorram duas fases, uma rica em polímero e outra rica em solvente, e que os pontos de reticulação clássicos sejam substituídos por outras estruturas com características diferenciadas, próprias deste sistema.

#### 4.1.4. Análise da Temperatura de Turbidez do Sistema aPS/CS<sub>2</sub>

A temperatura de turbidez foi determinada utilizando-se o método descrito na seção 3.3.1.4, e os dados referentes à temperatura de turbidez encontram-se no quadro 1, anexo 1, e estão representados nos gráficos (A) e (B) da figura 23, em função de X.



(A)



(B)

Figura 23: Gráfico Temperatura de Turbidez  $x$  Fração Molar de Poliestireno: (A) Baixando T; (B) Subindo T

Ao analisarmos estes gráficos percebemos que ambos possuem a mesma tendência geral, ou seja, a variação da  $T_{\text{turb}}$  deve estar associada à formação de, supostas estruturas suportadas pela interação polímero-solvente não à formação do gel. Este fato explica que a temperatura de turbidez ( $T_{\text{turb}}$ ) cresce

da concentração  $X=0,32$  até  $X=0,46$ . A partir desta concentração ocorre um abaixamento brusco da  $T_{\text{turb}}$  na faixa de concentração  $X=0,49$  a  $X=0,55$ . A partir da concentração  $X=0,58$  até  $X=0,75$  corre uma pequena diminuição da mesma. Observa-se que concentrações elevadas, como por exemplo  $X=0,63$  ou  $X=0,75$ , apresentam praticamente a mesma  $T_{\text{turb}}$  de amostras com baixas concentrações em poliestireno, como  $X=0,32$ . Uma solução semidiluída e uma solução concentrada produzem o mesmo efeito acerca da  $T_{\text{turb}}$ . Ou seja, o sistema só apresenta uma diferenciação quando a faixa de concentração está em torno de  $X=0,50$ . Pois nesta faixa, solvente e polímero (relação 1:1) estão ligados de modo a formar macroestruturas em solução de uma forma otimizada, devido provavelmente a presença do solvente.

É interessante salientar que, ao se elevar a temperatura, a turbidez desaparece em uma temperatura maior (aproximadamente  $38^{\circ}\text{C}$ ) do que quando se promove o abaixamento desta (aproximadamente  $10^{\circ}\text{C}$ ). Isso significa que as estruturas formadas pela diminuição da temperatura possuem uma grande estabilidade sendo necessário uma maior energia para desestruturá-las.

A análise dos gráficos da figura 23 permite ainda algumas considerações. O aparecimento da turbidez, em muitos sistemas, é característica do aparecimento de duas fases. Em sistemas como fenol – água, por exemplo, é possível determinar-se a temperatura consoluta, que é definida como a temperatura acima ou abaixo da qual o sistema é miscível (uma fase) em qualquer proporção. Esse tipo de comportamento é conhecido como miscibilidade parcial e pode ser evidenciado em soluções poliméricas.

É possível que no sistema aPS/CS<sub>2</sub> a presença da turbidez esteja relacionada com a formação de duas fases. Em nível molecular a turbidez pode corresponder a presença de uma fase rica em poliestireno e outra rica em CS<sub>2</sub>. Considerando-se que a concentração do menor componente é alta o suficiente, a morfologia consistirá de duas fases contínuas, interconectadas, separadas por uma distância característica.

No estágio inicial da formação das fases serão mantidas distâncias interfaciais características, enquanto as fases divergem a sua composição com o passar do tempo. Se uma das fases é rica em polímero, a morfologia congelará, tão logo a concentração em polímero cresça o suficiente para que  $T_g$  da fase esteja abaixo da temperatura de separação de fases. Macroscopicamente, o sistema terá aparência gelatinosa, devido a baixa mobilidade da fase rica em polímero.

Quando a mobilidade de um sistema é suficientemente baixa e a solução sofre rápido abaixamento de temperatura (abaixo da linha espinodal), evita-se nucleação de estruturas isoladas e a solução pode sofrer separação de fase por um mecanismo espinodal.

No sistema aPS/CS<sub>2</sub>, ocorre uma transição turvo claro (que corresponde a uma separação de fases, provavelmente espinodal). Esta transição é reversível e ocorre a uma temperatura superior à temperatura de gelificação.

Uma possível estrutura que leva em consideração as observações já feitas para o sistema pode ser vista como formada por duas fases, uma rica em cadeias poliméricas, associada em equilíbrio termodinâmico a outra fase rica em solvente. Esse tipo de macroestrutura composta de um lado por uma fase

formada por um maior entrelaçamento das cadeias poliméricas que acarretam a expulsão do  $\text{CS}_2$  que, por sua vez, forma uma outra fase onde existem cadeias poliméricas, porém, associadas ao solvente, parece ser o modelo de gel para o sistema.

## 4.2. Análise dos Resultados Obtidos no Experimento de Espalhamento de Luz

### 4.2.1. Varredura de Temperatura

Os resultados deste experimento aparecem no gráfico da figura 24, para as amostras 45% ( $X = 0,38$ ), 62% ( $X = 0,54$ ) e 80% ( $X = 0,75$ ). As amostras com  $X = 0,38$  e  $X = 0,54$  formam gel a temperaturas de  $-30^\circ\text{C}$  e  $5^\circ\text{C}$ , respectivamente.

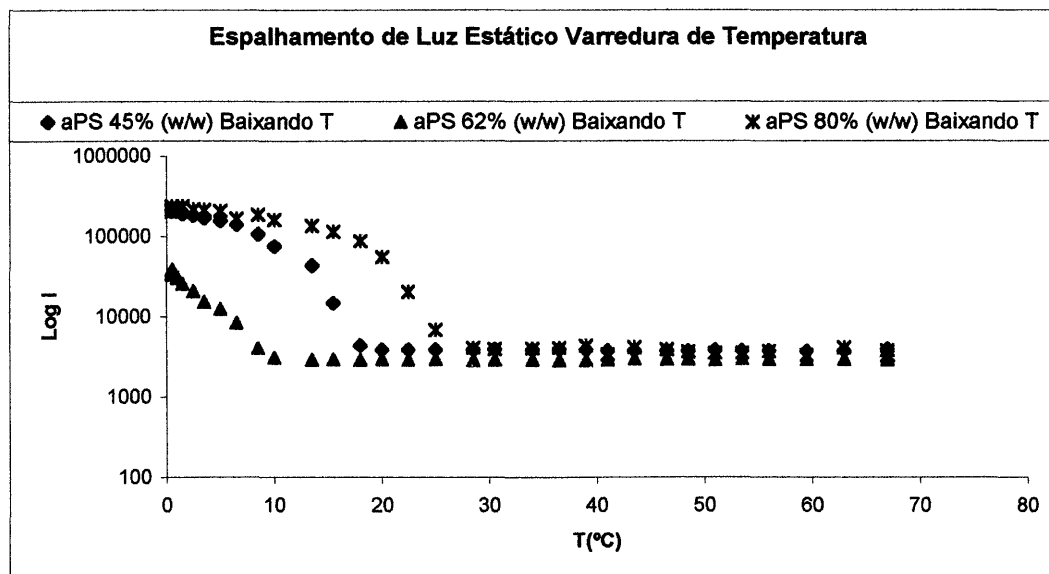


Figura 24: Espalhamento de Luz Estático Varredura de Temperatura

Observando-se o gráfico na figura 24, pode-se concluir que a turbidez aparece muito antes de  $T_{gel}$ . Este fato pôde ser evidenciado devido ao aumento da intensidade de luz espalhada. E, mesmo no caso de amostras em que não há o aparecimento do gel ( $X = 0,75$ ), este efeito pode ser observado.

Nas amostras em que foi possível medir  $T_{gel}$  pelo método da queda da esfera por exemplo  $X = 0,54$  (64% (w/w)), aparece claramente um patamar em torno de  $T_{gel}$  (neste caso, 5°C). Desta forma seria possível determinar  $T_{gel}$  a partir de Varredura de Temperatura, mesmo que o efeito da turbidez se mostre sobreposto ao efeito de gelificação do sistema. A turbidez aparece quando ocorre a separação de fases, onde em uma das fases um maior ordenamento do sistema pode ser considerado. Este ordenamento se deve provavelmente à presença de estruturas formadas com auxílio do solvente, denominadas estereosequências por Lehsaini<sup>(4)</sup>. Acredita-se que as chamadas estereosequências sejam, em boa parte, responsáveis pela estabilidade do gel no sistema.

Logo, enquanto a turbidez pode ser associada com a separação de fases no sistema, o que ocorre em todas as amostras, a presença de um determinado número de estereosequências, com um determinado tamanho, formadas pela solvatação de partes das cadeias poliméricas originando uma estrutura ordenada, pode ser associada à facilidade com a qual a amostra forma o gel.

Numa faixa determinada de concentração ( $X = 0,49$  a  $X = 0,58$ ), onde a relação polímero/solvente é  $\approx 1:1$ , forma-se um maior número de estereosequências, mais longas, que conferem maior estabilidade à rede polimérica e facilitam a formação e estabilização do gel a temperaturas mais

elevadas do que as esperadas para estas concentrações. A estruturação que ocorre em nível molecular (o ordenamento acarreta uma diminuição da intensidade de luz espalhada), bem como em nível macroscópico (propriedades como viscosidade e densidade são afetadas nestas concentrações) justifica o comportamento do sistema em relação a facilidade de formação do gel e parece explicar as tendências observadas nas propriedades estudadas na faixa de concentração entre  $X = 0,49$  e  $0,58$ .

O aparecimento da turbidez não parece ser ocasionado pela formação de gel, em nenhuma das concentrações estudadas, e sim uma característica do sistema, presente sempre que o abaixamento da temperatura diminui a energia cinética das cadeias e oportuniza um ordenamento na forma de estereosequências. Quando a concentração do solvente é adequada, torna-se possível a formação do gel.

Com base nestas constatações, procurou-se estabelecer um modelo para o processo de formação do gel no sistema aPS/CS<sub>2</sub>, representado esquematicamente na figura 25.

Na situação (A), tem-se as cadeias do poliestireno em solução com o CS<sub>2</sub>. Por abaixamento da temperatura do sistema, ocorre o aparecimento da turbidez, provocado pela separação de fases. Acredita-se que nesse processo, devido ao abaixamento de T, ocorra um rearranjo estrutural das cadeias poliméricas, que tendem a enovelar-se mais, diminuindo a presença do solvente nas regiões enoveladas. O solvente, por sua vez, por apresentar afinidade pelas fenilas do PS, ao dirigir-se para fora dos novelos, procura ainda assim associar-se a este. Ao encontrar regiões de menor enovelamento, solvata estas regiões, dando origem às chamadas estereosequências, esta



situação está representada em (B). Desta forma, pode-se propor que as estereosequências funcionem como pontos de reticulação na mistura. No entanto, em (B), toda a estrutura, e principalmente as estereosequências, ainda apresentam uma certa mobilidade. Ao abaixarmos ainda mais a temperatura, produz-se a imobilização do sistema como um todo, na forma de uma rede tridimensional, caracterizada como um gel. Nessa situação, não há mais mobilidade que possa ser determinada macroscopicamente.

De acordo com os resultados obtidos nesta investigação, pode-se afirmar que em todas as concentrações estudadas, o sistema apresenta turbidez. Entretanto, nem todas as amostras formam gel. Portanto todas as amostras apresentam estereosequências. Mas quando a concentração em polímero torna-se elevada ( $X > 0,59$ ), o número dessas seqüências não é suficiente para dar características de gel ao sistema resfriado. Ou seja, o número de reticulações é inferior ao necessário para dar suporte ao gel, devido a baixa concentração do solvente.

Acredita-se que na faixa de concentração  $0,49 < X < 0,58$ , onde  $T > T_{\text{turb}}$ , em média ao longo da estrutura em solução, cada fenila está associada a uma molécula de  $\text{CS}_2$ , através de forças de van der Waals. Pelo abaixamento da temperatura, a separação de fases origina um número de estereosequências que corresponde ao maior número possível de ser estruturado neste sistema. Isso se deve ao fato de que a existência de um determinado número de estereosequências depende, por um lado da quantidade de solvente e, por outro lado, da quantidade de polímero disponível. Nesta faixa de concentrações não existe solvente em excesso, de modo que a formação de “bolsões” de  $\text{CS}_2$  está impedida, mas existe solvente suficiente para a

solvatação de grandes porções de PS disponível ou estruturado para tal. Também não há excesso de polímero no sentido de impedir apenas a existência de um número muito pequeno de pontos de reticulação.

Isto poderia explicar o comportamento anômalo das propriedades do sistema na faixa de concentração  $0,49 < X < 0,58$ . Como o número de estereosequências é o maior possível, conferindo um grau de ordem ao sistema, e garantindo uma maior compactação ao nível molecular, o que se reflete nos resultados de densidade. A viscosidade possivelmente aumenta devido ao maior enovelamento das cadeias poliméricas, afetado sensivelmente pela proximidade de  $T_{gel}$  nas amostras, bem como pelo aumento das estereosequências devido à proximidade de  $T_{turb}$ .

A  $T_{turb}$ , na referida faixa de concentração, diminui porque é conferida ao sistema uma maior ordem, principalmente pelo enovelamento polimérico, que ao aproximar as cadeias possibilita a formação de estereosequências.

**Representação Esquemática do  
Processo de Formação do Gel**

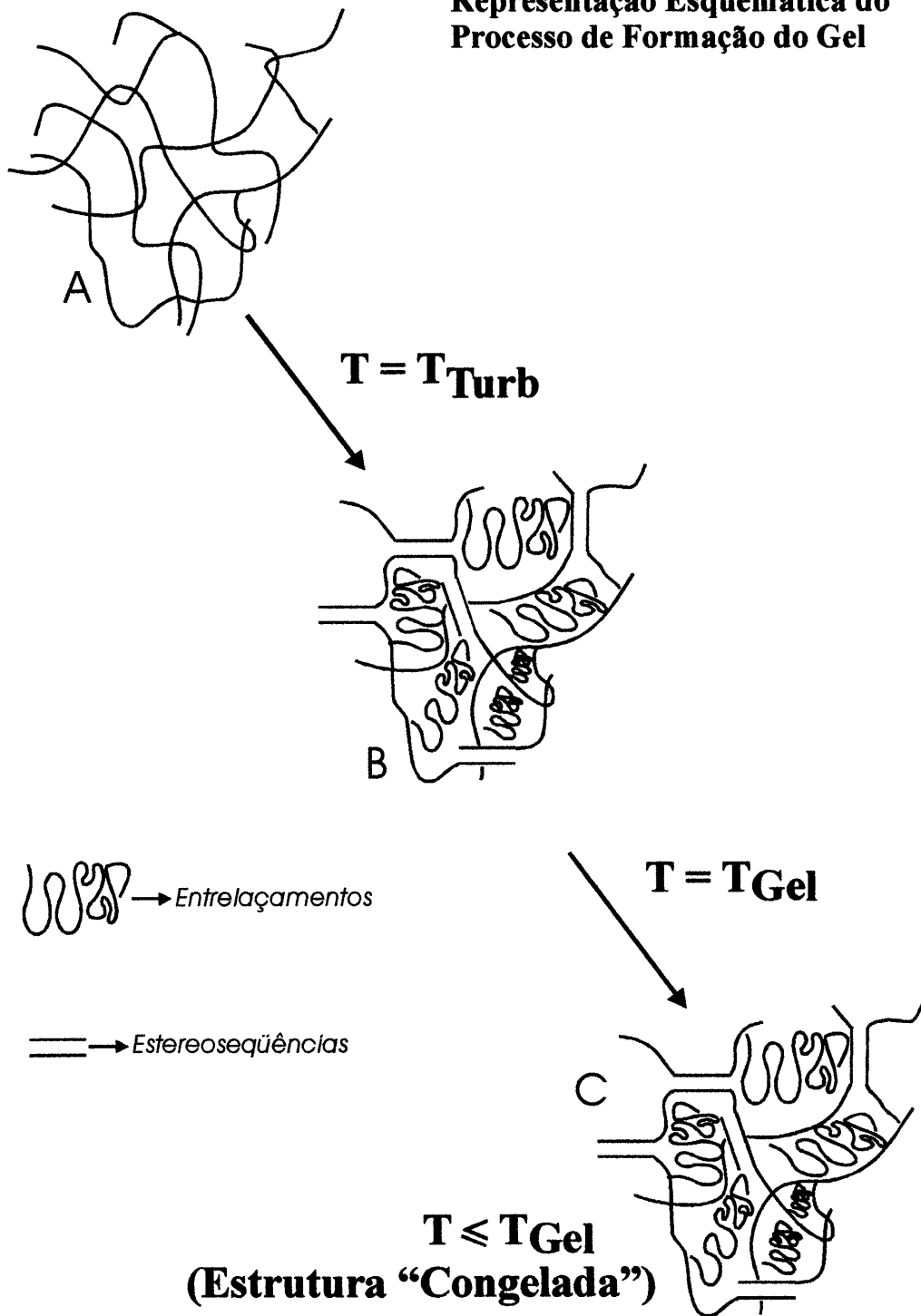


Figura 25: Processo de Gelificação do Sistema aPS/CS<sub>2</sub> proposto neste trabalho: (A) Polímero Polidisperso; (B) Cadeias Poliméricas; (C) Gel

#### 4.2.2. Análise do Coeficiente de Despolarização da Luz Espalhada

Este experimento foi levado a cabo a partir dos resultados apresentados anteriormente, e das conclusões feitas a partir destes.

Desde que o grau de despolarização da luz espalhada é sensível a anisotropia do sistema, o seu comportamento deve ser um indicativo do grau de ordem do mesmo. Como em concentrações entre  $0,49 < X < 0,58$  acredita-se que a distribuição das moléculas do solvente deve ser homogêneas, desde que a interação entre o polímero e o solvente ocorra, a ordem no sistema deve ser maior, o que deve se refletir nos valores do coeficiente de despolarização.

Os resultados deste experimento estão listados no quadro 1 do anexo 1 e apresentados no gráfico da figura 26.

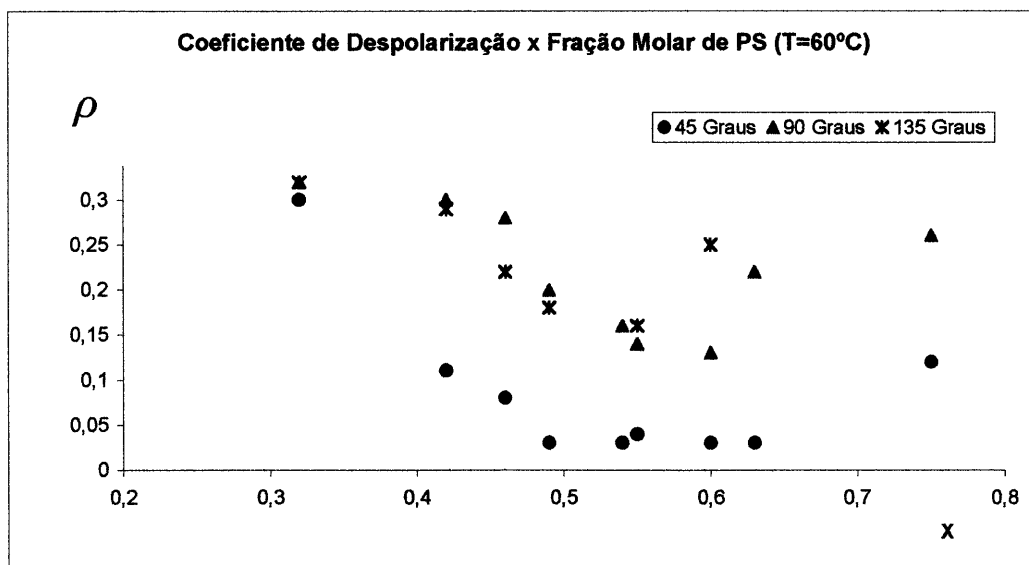


Figura 26: Coeficiente de Despolarização do Sistema aPS/CS<sub>2</sub> para os Ângulos 45°, 90° e 135°, à temperatura de 60°C, em função da Fração Molar.

Este coeficiente permitiu ainda avaliar em parte a dependência angular do sistema.

Sabemos que  $\rho = I_{Vh} / I_{Vv}$ , e que este valor para o  $\text{CCl}_4$  é aproximadamente 0,0001. Ou seja, a molécula do tetracloreto de carbono é totalmente simétrica (esférica), espalhando luz da mesma forma, em todas as direções.

Tendo em vista o gráfico, percebe-se que a tendência geral é mantida nos diferentes ângulos observados. Ou seja, ocorre uma diminuição de  $\rho$  até a faixa de concentração onde  $0,49 < X < 0,58$  e após há novamente uma elevação nos valores. Este fato demonstra que há uma maior ordem no sistema na referida faixa, o que acarreta a diminuição de  $\rho$ .

Dois fatos são relevantes ainda neste experimento: a temperatura e os valores de  $\theta$ .

Quanto à temperatura, espera-se que  $T = 35^\circ\text{C}$  ofereça um melhor quadro para observação. Isto por situar-se abaixo de  $T = 46^\circ\text{C}$ , temperatura de ebulição do  $\text{CS}_2$ , no qual este estaria mais “ligado” ao PS. Isto não ocorre, as melhores observações foram realizadas a  $T = 60^\circ\text{C}$ , pois a  $T = 35^\circ\text{C}$  já se evidenciam traços de turbidez no sistema. A  $T = 60^\circ\text{C}$ , apesar de situar-se acima da temperatura de ebulição do  $\text{CS}_2$ , não afeta a análise e pode-se concluir que o sistema aPS/ $\text{CS}_2$  comporta-se como um sistema uniforme em nível molecular.

Quanto aos ângulos é de salientar que se obtém uma análise melhor do comportamento do sistema a baixo ângulo, pois a  $\theta = 45^\circ$  temos uma visão

mais ampla do sistema evidenciando estruturas, que a  $\theta = 90^\circ$  não são percebidas. Para  $\theta = 135^\circ$  temos um comportamento similar ao observado no ângulo de  $45^\circ$ . O fato da dependência angular da luz espalhada, e portanto de  $\rho$ , ser praticamente a mesma para baixos e altos ângulos, evidencia que o sistema, na faixa de concentração estudada, pode ter sua estrutura molecular ao nível microscópico associada a uma superestrutura. Nesta, as dimensões que originam a luz espalhada reproduzem-se homoganeamente em todas as direções e caracterizam-se por um comprimento de correlação que tem dimensões maiores do que os vetores de onda disponíveis para análise, entre os ângulos de  $15^\circ$  a  $155^\circ$ .

### 4.3. Resultados da Análise Térmica

Na figura 27 são apresentados alguns termogramas obtidos por DSC.

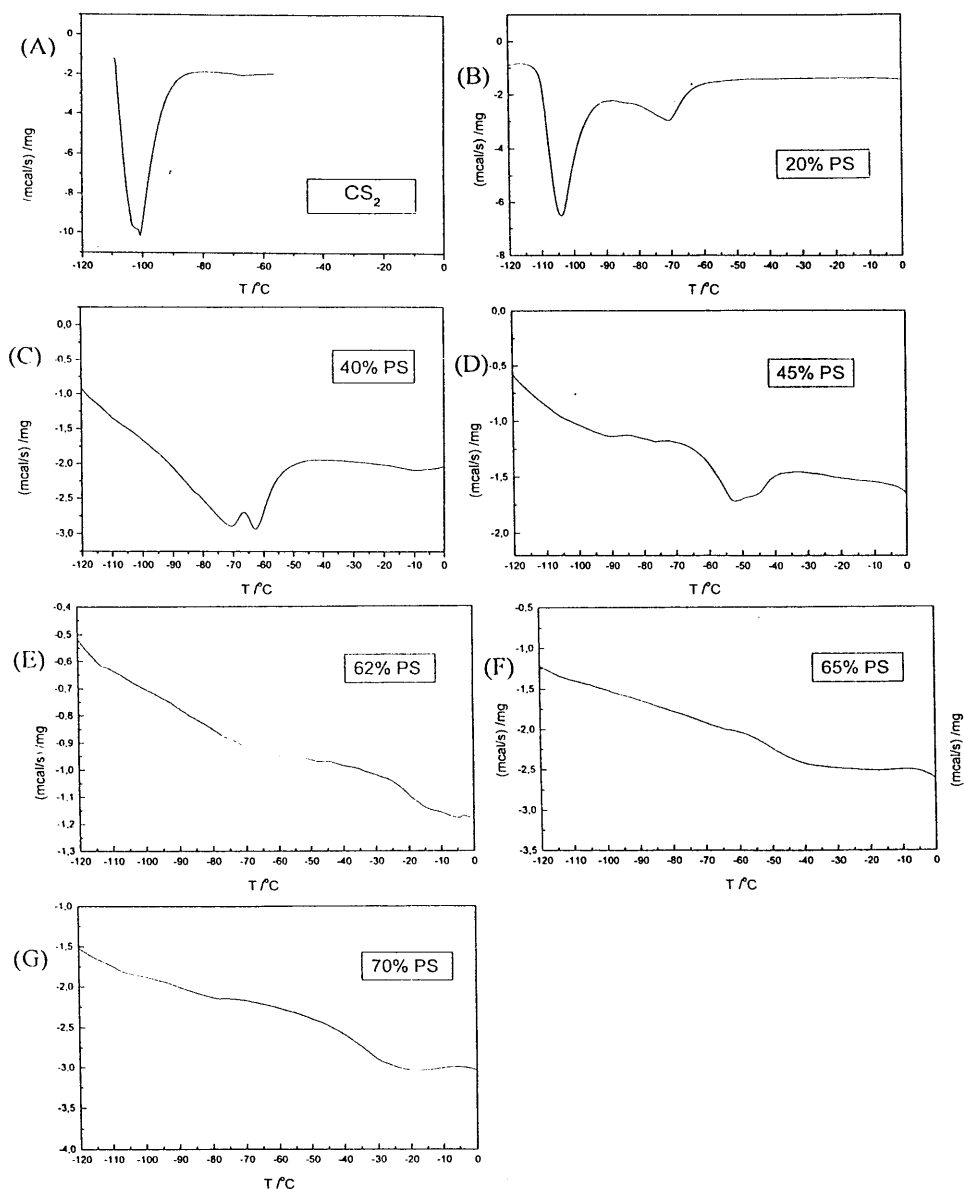


Figura 27: Termogramas Obtidos no DSC. (A) CS<sub>2</sub>; (B) PS 20% (w/w); (C) PS 40% (w/w); (D) PS 45% (w/w); (E) PS 62% (w/w); (F) PS 65% (w/w); (G) PS 70% (w/w).

Procurou-se através desta análise, verificar a participação do solvente no processo de polimerização, bem como na estruturação do sistema aPS/CS<sub>2</sub>. No item A, pode-se ver o termograma do CS<sub>2</sub>. Na faixa de temperatura observada, ocorre a fusão do solvente (T=-100°C). No item B, tem-se o termograma de uma amostra com  $x = 0,16$  (PS 20% (w/w)). Analisando-se os eventos térmicos presentes, concluiu-se que a partir desta concentração já evidencia-se a presença de dois tipos de comportamento do solvente no sistema, um “livre” (com  $T_f = -100^\circ\text{C}$ ) e outro associado as cadeias do polímero (com  $T_f = -70^\circ\text{C}$ ). No item C, percebe-se um aumento significativo do ponto de fusão do solvente e também a diminuição da distância entre os picos do solvente livre (agora  $T_f = -70^\circ\text{C}$ ) e associado (agora  $T_f = -62,5^\circ\text{C}$ ). No item D, pode-se observar que o pico característico da fusão do CS<sub>2</sub> desaparece, não sendo apenas diminuído ou integrado ao sinal do polímero, mas efetivamente não é mais observado. A consequência deste fato é que o sistema aPS/CS<sub>2</sub> adquire um comportamento típico durante a análise térmica, ou seja, antes da concentração  $X = 0,52$  (PS 60% (w/w)), os eventos térmicos relevantes dizem respeito ao CS<sub>2</sub>. A partir desta concentração, os eventos térmicos característicos do sistema referem-se ao aPS. Na faixa de concentração  $X = 0,54$  (PS 62% (w/w)) pode-se observar a temperatura de transição vítrea do sistema.  $T_g$  em  $X = 0,54$  (PS 62% (w/w))  $T=-20^\circ\text{C}$ , em  $X = 0,55$  (PS 64% (w/w))  $T=-50^\circ\text{C}$ , em  $X = 0,65$  (PS 70% w/w))  $T=-38^\circ\text{C}$ . Optou-se por não definir o valor exato de  $T_g$ , pois não é o objetivo deste trabalho, apenas demonstramos que os valores de  $T_g$  situam-se abaixo dos valores de  $T_{gel}$ . Porém a presença de tal evento térmico é característica de um sistema onde as cadeias poliméricas são predominantes.

No que diz respeito aos eventos térmicos relacionados com o processo de gelificação do sistema, pouco se pode concluir, somente o fato que o



solvente participa de uma forma fundamental na estabilização das estruturas formadas pelas cadeias poliméricas pôde ser evidenciado.

A análise térmica de sistemas poliméricos constitui ferramenta poderosa para a elucidação de processos de formação de estruturas, porém no presente trabalho não foi utilizada em todas as suas potencialidades, sendo necessário utilizar técnicas de análise térmica mais sensíveis para tal.

## 5. CONCLUSÕES

A investigação do sistema aPS/CS<sub>2</sub> sob o ponto de vista da formação de géis, nas concentrações estudadas, mostrou-se de grande interesse teórico. Além disso, permite a aplicação de várias técnicas experimentais, algumas descritas no presente trabalho. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

O processo e o grau de polimerização não afetam as propriedades do sistema.

Foram determinadas propriedades macroscópicas do sistema através da reologia, tais como: densidade, viscosidade, temperaturas de turbidez e gelificação.

A análise térmica permitiu concluir que o dissulfeto de carbono interage com o polímero de forma característica e essencial à formação do gel.

A partir do experimento de espalhamento de luz estático, utilizando-se a técnica de varredura de temperatura, determinou-se fundamentalmente a temperatura de turbidez, a qual está associada à separação de fases. O aparecimento de duas fases fornece indicativos a estruturação molecular necessária a estabilização da macroestrutura característica do gel.

Analisando os coeficientes de despolarização da luz espalhada, indicaram a existência de uma maior ordem no sistema com  $X_{PS} \cong 0,5$ .

A partir de todos os resultados obtidos, propõe-se um modelo molecular envolvendo o solvente, responsável pela existência de géis no sistema aPS/CS<sub>2</sub>.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. S.J. Chen; G. C. Berry and Plazek, *Macromolecules*, **28**, (1995) ,6539-6550.
2. H.M. Tan; A. Moet; A. Hiltner and J-M. Guenet, *Macromolecules*, **16**, (1983), 28.
3. J. François; J.Y.S. Gan and J-M. Guenet, *Macromolecules*, **19**, (1986), 2755.
4. N. Lehsaini; J. François and G. Weill, *Macromolecules*, **26**, (1993), 7333.
5. M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, 1998.
6. M.J. Richardson, *Thermal Methods*, p. 867-909, 1986.
7. A. Takahashi; M. Sakai and T. Kato, *Polymer Journal*, **12**, 5, (1980), 335-341.
8. D.J. Shaw, *Introdução à Química dos Colóides e Superfícies*, Ed. Edgard Blücher, S. Paulo, 1975.
9. N.P. Silveira; R. Freibel; D. Samios and Th. Dorf Müller, *J.Chem.Phys*, (1997)
10. N.P. Silveira, *Tese de Doutorado*, Universidade de Bielefeld, Alemanha (1994).
11. Billmeyer, JR; Fred W. *Ciência de Los Polímeros* Editorial Reverté, S.A.(1975)
12. Mano, Eloisa Biasotto *Introdução a Polímeros* Editora Edgard Blücher LTDA(1985)

13. Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers, vol 1, Pergamon Press, Thermal Methods and Thermal Analysis, cap 36., 1989.
14. P.C. Hiemenz, Polymer Chemistry, Marcel Dekker, 1984.
15. R. H. Boyd and P. J. Phillips, The Science of Polymer Molecules, Cambridge University Press (1996).
16. B.J. Berne and R. Pecora, Dynamic Light Scattering, Wiley & Sons, NY, 1976
17. B. Chu, Laser Scattering, Academic Press, NY, 1974.
18. B. Chu, Laser Light Scattering, Wiley & Sons, NY, 1976.
19. Bodor, Géza – Structural Investigation of Polymers – Ellis Horwood Limited (1991)
20. P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
21. Manual de Instruções do PL-DSC para Laboratório de Polímeros, Polymer Laboratories LTDA, Thermal Science Division, Surrey Business Park, Kiln Epsom Surrey KT17 1 JF, OK.
22. The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data, Edition II, vols. I and II, Sigma Aldrich Corp., 1998.
23. O.A. Ohlweiller, Química Analítica Quantitativa, vol 1, 1978.
24. N.P. Silveira; A. Bombardelli; F. Vargas; F. Rodembusch and D. Samios, *Phase Transitions in Polymer Mixture by Differential Scanning*

- Calorimetry*, International Macromolecular Colloquium, Gramado – RS, 1996.
- 25.N.P. Silveira; F. Vargas; F. Rodembusch, D. Samios and P. Livotto, SBQT, 1997
- 26.M.P. Stevens, *Polymer Chemistry; an Introduction*, Oxford University Press, 1990.
- 27.A. Einseberg, *Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, 1993.
- 28.D. Stauffer; A. Coniglio and M. Adam, *Adv.Polym.Science*, **44**, (1982), 103.
- 29.B. Vollmert, *Grundniss der Makromolekularen Chemie*, B. I, II, III e IV, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1979.
- 30.J. Gapinski; G. Fytas and G. Floudas, *J.Chem.Phys.*, **96**, 8, (1992), 6311.
- 31.D.T. Landin, *ACS Polym. Preprints*, **23**, (1982), 65.
- 32.Y.S. Gran; J. François; J-M. Guenet; B. Gauthier-Manuel and C. Allain, *Makromol. Chem.Rapid Commun.*, **6**, (1986), 173.
- 33.*Rheology – Theory and Applications*, Ed. F.R. Eirich, 4v, Academic Press, 1956-67
- 34.G.D. Patterson; J.P. Jarry and C.P. Lindsey, *Macromolecules*, **13**, (1980), 668.
- 35.W. Brow and R. Johnsen, *Macromolecules*, **19**, (1986), 2002.
- 36.W. Brown and P. Stěpánek, *Macromolecules*, **21**, (1988), 1791.

37. T. Nicolai; W. Brown; R.M. Johnsen and P. Stěpánek, *Macromolecules*, **23**, (1990), 1165.
38. T. Nicolai and W. Brown, *Macromolecules*, **23**, (1990), 3150.
39. T. Nicolai; W. Brown; S. Hvidt and K. Heller, *Macromolecules*, **23**, (1990), 5088.
40. T. Hino and D. S. Soane, *J. Appl. Phys.*, **70**, 12, (1991), 7295.
41. W. Brown; R.M. Johnsen; C. Konak and L. Dvoranek, *J.Chem.Phys.*, **95**, 11, (1991), 8568.
42. G. Floudas; G. Fytas and E.W. Fischer, *Macromolecules*, **24**, (1991), 1955.
43. Y.S. Gan; J. François and J-M. Guenet, *Makrom.Chem. rapid. Commun.*, **6**, (1985), 225.
44. B. Koltisko; A. Keller; M. Litt; E. Baer and A. Hiltner, *Macromolecules*, **19**, (1986), 1207.
45. Y.S.J. Gan; R. Nuffer; J-M. Guenet and J. François, *Polym.Commun.*, **27**, (1986), 233.
46. J. François; J. Gan; D. Sarazin and J-M. Guenet, *Polym.*, **29**, (1988), 898.
47. J.C. Clark; W.G. Miller and S.T. Wellinghoff, *Polym.Commun.*, **29**, (1988), 220.
48. J-M. Guenet; M. Klein and A. Menelle, *Macromolecules*, **22**, (1989), 493.
49. X.M. Xie; A. Tanioka and K. Miyasaka, *Polym.*, **31**, (1990), 281.

50. Y. Izumi; S. Katano; S. Funahashi; M. Furusaka and M. Arai, *Phys. B*, **180**, (1992), 539.
51. N.P. Silveira; H. Stassen and Th. Dorfmueller, *J. Chem. Phys.*, **101**, (1994), 9370.
52. D.E. Koppel, *J. Chem. Phys.*, **57**, (1972), 4814.
53. G.D.J. Phillies, *J. Chem. Phys.*, **89**, (1988), 91.
54. E. Gulari and B. Chu, *Polymer*, **20**, (1982), 649.
55. S.W. Provencher, *Computer Phys. Commun.*, **27**, (1982), 213.
56. R. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.*, **12**, (1847), 393.
57. G. Williams and D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, (1971), 80.
58. J.U. Hagenah; G. Meier; G. Fytas and E. Fischer, *Polymer J.*, **19**, (1987), 441.
59. G. D. Patterson; J.P. Jarry and C. P. Lindley, *Macromolecules*, **13**, (1980), 668.
60. J. Gapinski; G. Fytas and G. Floudas, *J. Chem. Phys.*, **96**, 8, (1992), 6311.

## 7. ANEXOS

## ANEXO 1

Quadro 1: Propriedades do Sistema aPS/CS<sub>2</sub>

	% Massa aPS	Fração Volume	Conc. (g/mL)	Fração Molar	$\rho$ (g/mL)	$\eta$ (poise)	T Gel. (°C)	T Turb.	
								Baix. T	Sub. T
40	39.4	0.47	0.43	0.32	1.0846	13.43	-	22.5	41
45	44.8	0.53	0.48	0.38	1.0711	65.5	-30	26.5	45.5
50	49.6	0.58	0.52	0.42	1.0520	176.6	-18	30.5	48.5
55	53.8	0.62	0.53	0.46	0.9790	588.6	-7	32.5	50
57.5	57.1	0.65	0.59	0.49	1.0470	1098	-6	15.5	40.5
60	59.4	0.67	0.60	0.52	1.000	1553	-2	11.5	37.5
62	62.0	0.69	0.61	0.54	0.9872	-	5	9.5	37
64	62.9	0.70	0.62	0.55	0.9903	-	11	8.5	37
65	65.0	0.73	0.65	0.58	0.9895	-	12	31.5	43.5
67.5	67.3	0.74	0.67	0.60	0.9890	-	16	27.5	42.5
70	69.7	0.76	0.68	0.63	0.9884	-	18	17.5	40.5
73	72.4	0.78	0.70	0.65	0.9724	-	Não forma gel	9.5	38.5
80	80.0	0.85	0.77	0.75	0.9604	-	Não forma gel (vidro)	8.5	37.5
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-