

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
TESE DE DOUTORADO

**Bioblendas de PLLA e HIPS compatibilizadas por copolímero  
PS-*b*-PLA obtido via ATRP**

Vinícius Galhard Grassi

Porto Alegre, 05 de setembro de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
TESE DE DOUTORADO

Vinícius Galhard Grassi

**Bioblendas de PLLA e HIPS compatibilizadas por copolímero  
PS-*b*-PLA obtido via ATRP**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold  
Orientador

Porto Alegre, 05 de setembro de 2013.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Cesar Petzhold, pela orientação qualificada e relacionamento cortês, por criar todas as condições para realização do estudo, e pelo inestimável apoio na realização dos estudos complementares no Max Planck Institute na Alemanha.

Ao Marcus Dal Pizzol, gerente de Tecnologia & Desenvolvimento da Innova, por acreditar na minha capacidade, apoiar a realização deste estudo, e tanto contribuir na minha formação profissional.

À Andréia Ossig, pelo incansável apoio na realização dos ensaios e discussão dos resultados.

À Kelly Fu pelo apoio experimental nas reações de ATRP, e aos colegas do laboratório K 215.

Ao Augusto Peres e ao João Manoel, colegas e pesquisadores da Petrobras, por acreditar e investir neste projeto, e pela contribuição na minha formação como pesquisador.

Ao Cristiano Zago e Tiago Morais, amigos e colegas da Innova, pelo apoio na caracterização dos polímeros e experimentos de polimerização.

À UFRGS, que através dos competentes professores do Instituto de Química, contribuiu decisivamente para aumentar o pouco do que sei sobre polímeros e química.

À Innova, pela liberação para acompanhar as aulas na UFRGS e a realização de estudos complementares no Max Planck Institute.

Às minhas filhas Luísa e Valentina, e esposa Fabiana, minha família amada, com quem gosto de vibrar com as vitórias da vida, e posso recuperar o fôlego para encarar um novo desafio.

E aos meus pais, que sempre valorizaram a educação, e assim me inspiram e incentivam a sempre seguir estudando.

## PUBLICAÇÕES

Publicações relacionadas com a tese de doutorado:

- Grassi, V.G.; Dal Pizzol, M.F.; Peres, A.; da Costa, J.M.; Ossig, A.; Petzhold, C.L.; Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130139653, data de depósito: 03/06/2013, título: "Blendas de Poliestireno e Poli Ácido Lático" , Instituição de registro:INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
- Fu, K.; Grassi, V.G.; Petzhold, C. L.; Influence of reaction conditions on the synthesis of funcionalized polystyrene by ARGET ATRP. XII International Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado.
- Fu, K.; Grassi, V.G.; Petzhold, C. L.; Polimerização radicalar controlada ATRP-ARGET do estireno. 10 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu.

## ÍNDICE GERAL

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO: .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: .....</b>	<b>3</b>
2.1 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP).....	3
2.1.1 ATRP do estireno.....	8
2.2 COPOLÍMEROS EM BLOCO PS E PLA .....	11
2.3 HIPS (POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO).....	12
2.4 POLI (ÁCIDO LÁTICO).....	14
2.5 BLENDS POLIMÉRICAS .....	16
2.5.1 Bioblendas de PLA com PS e ABS .....	19
<b>3 OBJETIVOS: .....</b>	<b>23</b>
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL:.....</b>	<b>24</b>
4.1 PREPARO DE REAGENTES E MATERIAIS .....	24
4.1.1 Ligante tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me <sub>6</sub> TREN).....	24
4.1.2 2-Bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI) .....	25
4.1.3 Poli (ácido lático).....	26
4.2 POLIMERIZAÇÃO ATRP-ARGET E ATRP CONVENCIONAL .....	27
4.2.1 Extensão de cadeia.....	28
4.2.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	28
4.3 ALTERAÇÃO DA FUNCIONALIDADE DE PS-Br.....	29
4.4 OBTENÇÃO DE COPOLÍMERO PS- <i>B</i> -PLA .....	30
4.4.1 VIA ACOPLAMENTO .....	30
4.4.2 VIA ABERTURA DE ANEL DO LACTÍDEO POR OH-PS-Br .....	30
4.4.3 VIA ATRP DO ESTIRENO POR PLA-Br .....	32
4.5 OBTENÇÃO DE BIOBLENDS ENTRE HIPS E PLLA.....	33

4.5.1	Polimerização <i>in situ</i> .....	33
4.5.2	Via estado fundido .....	33
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS .....	33
4.6.1	Massa molar e polidispersidade .....	33
4.6.2	Análise térmica: TGA (análise termogravimétrica) e DSC (calorimetria exploratória diferencial).....	34
4.6.3	Análise de morfologia por imagem .....	34
4.6.3.1	Microscopia Ótica (MO): .....	34
4.6.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
4.6.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	35
4.6.3.4	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	37
4.6.4	Outras técnicas .....	37
4.6.5	Resumo da estratégia experimental.....	37
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO:.....</b>	<b>39</b>
5.1	OBTENÇÃO DE PS FUNCIONALIZADO VIA ATRP .....	39
5.1.1	OBTENÇÃO DE PS-Br VIA ATRP-ARGET COM INICIADOR EBIB:.....	39
5.1.1.1	Influência das condições reacionais na ATRP-ARGET do estireno com EBiB 43	
5.1.1.2	Caracterização da funcionalidade terminal do PS-Br .....	51
5.1.2	OBTENÇÃO DE OH-PS-Br COM INICIADOR OH-FUNCIONALIZADO .....	54
5.1.2.1	Experimentos com 2-bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI) .....	54
5.1.2.2	Experimentos com 2,2,2 tribromoetanol.....	56
5.1.3	OBTENÇÃO DE PS-OH A PARTIR DE PS-Br .....	57
5.1.3.1	Substituição nucleofílica do bromo com etanolamina.....	58
5.1.3.2	Adição de álcool alílico .....	59
5.1.3.3	Solvólise do PS bromado.....	60
5.2	OBTENÇÃO DE COPOLÍMERO PS- <i>B</i> -PLA .....	61
5.2.1	Reações de acoplamento PS-Br ou OH-PS-Br com PLA .....	62
5.2.2	OH-PS-Br como iniciador da polimerização por abertura de anel de lactídeo ...	65
5.2.3	PLA-Br como macroiniciador para ATRP do estireno.....	70
5.3	BLENDAS DE PLLA E HIPS .....	71
5.3.1	Mistura de PLLA:HIPS via fundido em extrusora.....	71
5.3.2	Mistura de HIPS em PLLA via fundido em câmara de mistura .....	74
5.3.2.1	Bioblenda PLLA-HIPS 60:40.....	76
5.3.2.2	Bioblenda PLLA:HIPS 40:60.....	99
5.3.2.3	Blenda PLLA-HIPS 10:90 .....	109

5.3.2.4	Transições térmicas do PLLA nas blendas .....	113
5.3.3	Incorporação de PLLA em HIPS por polimerização <i>in situ</i> .....	114
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>121</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>124</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS</b> .....	<b>125</b>
<b>9</b>	<b>BIBLIOGRAFIA:</b> .....	<b>126</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Possibilidades de obtenção de polímeros via ATRP com diversidade de composição, topologia e funcionalidade .....	3
Figura 2: Esquema do mecanismo básico da ATRP.....	4
Figura 3: Constante $K_{atrp}$ de vários ligantes nitrogenados com o iniciador EtBriB na presença de CuBr em MeCN a 22°C <sup>15</sup> .....	5
Figura 4: Constantes de ativação de vários iniciadores para o sistema Cu(I)X/PMDETA (X sendo Br ou Cl) em MeCN a 35°C.....	6
Figura 5: Mecanismo de regeneração do ativador por transferência de elétrons, ATRP-ARGET <sup>40</sup> .....	7
Figura 6: Publicações sobre ATRP do estireno entre 1995 e 2012.....	10
Figura 7: Publicações por autor sobre ATRP do estireno entre 1995 e 2012 <sup>66</sup> .....	10
Figura 8: Publicações por país sobre ATRP do estireno entre 1995 e 2012 <sup>66</sup> .....	10
Figura 9: Obtenção de OH-PS-Br via ATRP usando o iniciador 2,2,2-tribromoetanol <sup>57</sup> .....	11
Figura 10: Obtenção de copolímero PS- <i>b</i> -PLA via polimerização por abertura de anel de lactídeo por OH-PS-Br <sup>67</sup> .....	11
Figura 11: Esquema de formação do copolímero grafitzado PB-PS, onde R = radical formado no meio reacional .....	13
Figura 12: Imagem MET de HIPS produzido por polimerização em massa/solução, morfologia tipo <i>salami</i> .....	14
Figura 13: Síntese do PLA via polimerização por abertura de anel do lactídeo e via policondensação .....	15
Figura 14: Estruturas químicas dos isômeros de ácido láctico e lactídeo .....	16
Figura 15: Principais tipos de morfologias para blendas poliméricas imiscíveis <sup>106</sup> .....	17
Figura 16: Esquema da formação da morfologia do tipo dispersa em blendas, conforme Macosko <sup>106</sup> .....	18
Figura 17: Imagens de MEV sobre a ação do copolímero PS- <i>b</i> -PLLA sobre a morfologia de blendas 50/50 PLLA/PS <sup>128</sup> .....	20
Figura 18: Imagem de MET de blenda com 70% PLLA/30% ABS não compatibilizada (a) e 70% PLLA/30% ABS compatibilizada por 5% de SAN-GMA <sup>132</sup> .....	21
Figura 19: Síntese do ligante Me <sub>6</sub> TREN .....	25
Figura 20: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Me <sub>6</sub> TREN (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	25
Figura 21: Estrutura do 2-bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI) .....	25
Figura 22: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do HEBI (CDCl <sub>3</sub> , 300MHz) .....	26
Figura 23: Esquema de reação para a obtenção de PLA por policondensação .....	26

Figura 24: Espectro RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) do PS sintetizado via ATRP mostrando os sinais dos hidrogênios empregados para a determinação da conversão.....	28
Figura 25: Espectro RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) do PS sintetizado via ATRP-ARGET mostrando os sinais dos hidrogênios empregados na determinação da funcionalidade .....	29
Figura 26: Estrutura do PLA mostrando o H11, hidrogênio metínico empregado para a determinação da composição.....	31
Figura 27: Espectro RMN <sup>1</sup> H (250MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do PS-PLA 10, mostrando os sinais dos hidrogênios empregados na determinação de conversão de lactídeo em PLA.....	32
Figura 28: ATRP do estireno iniciada por PLA-Br, com obtenção de copolímero PLA- <i>b</i> -PS.....	32
Figura 29: Micrografias de MEV obtidas por diferentes métodos de preparo a) superfície de fratura em N <sub>2</sub> líquido recoberta com Platina e b) cortes de 1 micron obtidos no ultramicrotomo .....	35
Figura 30: Micrografias de MET obtidas por diferentes métodos de corte e manchamento: a) 60 nm crio ultramicrotomo e manchamento com RuO <sub>4</sub> , b) 60 nm, 48h em OsO <sub>4</sub> e c) 90 nm, 48h em OsO <sub>4</sub> .....	36
Figura 31: Resumo da estratégia experimental .....	38
Figura 32: Estudo cinético (ln[M <sub>0</sub> ]/[M] x tempo) da reação de ATRP-ARGET para PS-Br 1C .....	40
Figura 33: Gráfico (massa molar x conversão) da reação de ATRP-ARGET para PS-Br 1C.....	40
Figura 34: Estrutura química do anisol (à esquerda) e do etilbenzeno (à direita).....	41
Figura 35: Evolução da massa molar e PDI para PS-Br 9A.....	42
Figura 36: Evolução da massa molar e PDI para PS-Br 10 .....	43
Figura 37: Cromatogramas da ATRP-ARGET do PS a 90°C (PS-Br 14, em vermelho), 95°C (PS-Br 15, em azul) e 100°C (PS-Br 16, em preto).....	45
Figura 38: Cromatogramas da ATRP-ARGET do PS a 90°C em atmosfera inerte (PS-Br 14, em vermelho) e ar (PS-Br 17, em preto).....	46
Figura 39: Cromatogramas da ATRP-ARGET do PS a 90°C em anisol (PS-Br 18, em preto) e em EB (PS-Br 19, em vermelho) .....	47
Figura 40: Cromatogramas da ATRP-ARGET do PS a 90°C sem inibidor (PS-Br 18, em vermelho) e com inibidor (PS-Br 20, em preto).....	48
Figura 41: Evolução do Mn com o tempo para ATRP-ARGET do estireno com diferentes concentrações de TBC .....	50
Figura 42: Cromatogramas da extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroiniciador o PS-Br 14, obtido a 90°C. ....	52
Figura 43: Cromatogramas da extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroiniciador o PS-Br 15, obtido a 95°C. ....	53

Figura 44: Cromatogramas da extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroniciador o PS-Br 16, obtido a 100°C.....	54
Figura 45: PS com funcionalidade OH e Br em cada terminal: HO-PS-Br .....	55
Figura 46: Cromatogramas da ATRP-ARGET (a) OH-PS-Br 1 em massa (b) OH-PS-Br 2 em EB (75% em massa) .....	55
Figura 47: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do oligômero PS-Br 32 (CDCl <sub>3</sub> , 300MHz).....	57
Figura 48: Esquema de reação de PS-Br 32 com etanolamina para obtenção de PS-OH....	58
Figura 49: Espectro de FTIR da reação de substituição nucleofílica do bromo com etanolamina no PS-Br 32 (filme em KBr).....	58
Figura 50: Espectro de RMN <sup>1</sup> H da reação de substituição nucleofílica do bromo no PS-Br 32 (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz).....	59
Figura 51: Esquema de reação de PS-Br 32 com álcool alílico para obtenção de PS-OH....	59
Figura 52: Região ampliada de 2,5 – 4,5 ppm do espectro de RMN <sup>1</sup> H do PS-Br reagido com álcool alílico sobreposto com o polímero de partida (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) .....	60
Figura 53: Espectro de FTIR da reação de PS-Br 32 com álcool alílico (filme em KBr). .....	60
Figura 54: Esquema da solvólise de PS-Br .....	61
Figura 55: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do produto da solvólise (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) .....	61
Figura 56: Esquema de reação entre PLA e PS-Br (rota 1) e OH-PS-Br (rota 2) para obtenção de PS-PLA (produto mostrado somente para rota 2) .....	62
Figura 57: Cromatogramas de GPC do OH-PS-Br 2 de partida e bloco PS-PLA 3.....	63
Figura 58: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do bloco PS-PLA 3 (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz).....	63
Figura 59: Cromatogramas de GPC dos homopolímeros PS-Br 33 e PLA C de partida e bloco PS-PLA 4.....	64
Figura 60: Cromatogramas de GPC dos homopolímeros PS-Br 33 e PLA D de partida e bloco PS-PLA 5.....	65
Figura 61: Termograma de TGA do PS-PLA 9 (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	67
Figura 62: Termograma de TGA do PS-PLA 10 (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	67
Figura 63: Termograma de DSC dos copolímeros PS-PLA 9 e 10 (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	68
Figura 64: Micrografia de MET do copolímero a) PS-PLA 9 e b) PS-PLA 10.....	68
Figura 65: Micrografia de MET de mistura 1:1 de OH-PS-Br + copolímero PS-PLA 9 .....	69
Figura 66: Cromatograma de GPC do PLA- <i>b</i> -PS e do PLA-Br .....	70
Figura 67: Copos termoformados com diferentes percentuais de PLLA:HIPS .....	71
Figura 68: Copos termoformados com diferentes percentuais de PLLA:HIPS após teste com água a 80°C durante 2 minutos .....	72
Figura 69: Micrografias de MEV da bioblenda 60:40: a) superfície de fratura e b) superfície polida e atacada com NaOH .....	73

Figura 70: Imagens de MO (aumento 1000x) das bioblendas 1) 60:40 e 2) 10:90 após extrusão a 180°C a) e extrusão + injeção a 210°C b).....	74
Figura 71: Resumo dos experimentos com bioblendas na câmara de mistura e suas variáveis.....	75
Figura 72: Imagens de MO (aumento 600x) da bioblenda 60:40 (a) e suas versões compatibilizadas com (b) 10% PS-PLA 9 (c) 10% PS-PLA 10, obtidas a 180°C.....	76
Figura 73: Curva de a) torque e b) temperatura x tempo da bioblenda 60:40, suas versões compatibilizadas, PLLA e HIPS, obtidas a 180°C.....	77
Figura 74: Micrografias de AFM da bioblenda 60:40 (a), da sua versão compatibilizada (b) 10% de PS-PLA 9 (c) 10% de PS-PLA 10 e d) HIPS, obtidas a 180°C.....	79
Figura 75: Micrografias de MET da a) bioblenda 60:40 e das suas versões compatibilizadas com (b) 10% de PS-PLA 9 e (c) 10% de PS-PLA 10, obtidas a 180°C.....	80
Figura 76: Micrografias de MEV da a) bioblenda 60:40 e das suas versões compatibilizadas com (b) 10% de PS-PLA 9 e (c) 10% de PS-PLA 10, obtidas a 180°C.....	81
Figura 77: Micrografias binarizadas de MEV da a) bioblenda 60:40 e da sua versão compatibilizada com (b) 10% de PS-PLA 9 e (c) 10% de PS-PLA 10, obtidas a 180°C.....	82
Figura 78: Distribuição do número de partículas de HIPS da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, obtidas a 180°C.....	83
Figura 79: Micrografias de a) MET e b) MEV da bioblenda 60:40 + 10% de PS-PLA 10 .....	83
Figura 80: Termograma de TGA da bioblenda 60:40, obtida a 180°C (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	84
Figura 81: Termograma de TGA da bioblenda 60:40 compatibilizada com 10% de PS-PLA 9, obtida a 180°C (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	85
Figura 82: Termograma de TGA da bioblenda 60:40 compatibilizada com 10% de PS-PLA 10, obtida a 180°C (10°C/min, N <sub>2</sub> ) .....	85
Figura 83: Termograma de TGA do PLLA e do HIPS (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	86
Figura 84: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, obtidas a 180°C (10°C/min, N <sub>2</sub> ) .....	87
Figura 85: Termograma de DSC do PLLA e do HIPS (10°C/min, N <sub>2</sub> ) .....	87
Figura 86: Tempo de resfriamento com água e com ar, a partir de 180 e 210°C.....	88
Figura 87: Imagens de MO da a) bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada com b) 10% de PS-PLA 9 e c) 10% de PS-PLA 10, após simulação de processamento.....	89
Figura 88: Micrografias de MEV da a) bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada com b) 10% de PS- <i>b</i> -PLA 9 e c) 10% de PS- <i>b</i> -PLA 10, após simulação de processamento .....	90
Figura 89: Micrografia de MEV da bioblenda 60:40+10% PS-PLA 9, após simulação de processamento.....	90
Figura 90: Micrografias de MET da a) bioblenda 60:40 e com b) 10% de PS-PLA 9 e c) 10% de PS-PLA 10, após simulação de processamento.....	91

Figura 91: Termograma de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, após simulação de processamento (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	92
Figura 92: Sobreposição de termogramas de TGA da bioblenda 60:40 e sua versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, após simulação de processamento (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	93
Figura 93: Imagens de MO da a) bioblenda 60:40 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C .....	95
Figura 94: Curva de a) torque x tempo e b) temperatura x tempo da bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada, PLLA e HIPS, obtidas a 210°C .....	95
Figura 95: Micrografias de MET da a) bioblenda 60:40 e (b) sua versão com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C .....	96
Figura 96: Micrografias de MEV da a) bioblenda 60:40 e (b) sua versão com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C .....	97
Figura 97: Sobreposição de termogramas de TGA das bioblendas 60:40 compatibilizadas com 10% de PS-PLA, obtidas a 180°C e 210°C (10°C/min, N <sub>2</sub> ) .....	97
Figura 98: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C (10°C/min, N <sub>2</sub> ).....	98
Figura 99: Imagens de MO da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 180 e 210°C .....	100
Figura 100: Curva de a) torque e b) temperatura x tempo da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada, PLLA e HIPS, obtidas a 210°C.....	100
Figura 101: Micrografias de MET da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 180 e 210°C .....	102
Figura 102: Micrografias de MEV da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 180 e 210°C .....	103
Figura 103: Sobreposição de termogramas de TGA da bioblenda 40:60 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA, obtidas a 180°C e 210°C (10°C/min, N <sub>2</sub> ) .....	104
Figura 104: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 40:60 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA, obtidas a 180°C e 210°C (10°C/min, N <sub>2</sub> ) .....	104
Figura 105: Imagens de MO da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento.....	106
Figura 106: Micrografias de MET da a) bioblenda 40:60 e b) da sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento .....	106
Figura 107: Micrografias de MEV da a) bioblenda 40:60 e b) da sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento .....	107

Figura 108: Termograma de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento (10°C/min, N <sub>2</sub> )	107
Figura 109: Sobreposição de termogramas de TGA da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada com 10% de PS- <i>b</i> -PLA, após simulação de processamento (10°C/min, N <sub>2</sub> )	108
Figura 110: Imagens de MO da bioblenda 40:60 com adição de a) 5% OH-PS-Br, b) 5% de PLA baixo Mn e c) 5% OH-PS-Br + 5% PLA baixo Mn, obtidas a 210°C	109
Figura 111: Imagens de MO da a) blenda 10:90 e b) sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas a 210°C via fundido	110
Figura 112: Curva de a) torque e b) temperatura x tempo da blenda 10:90 e sua versão compatibilizada, PLLA e HIPS, obtidas a 210°C	110
Figura 113: Micrografias de MET da a) blenda 10:90 e b) da sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas a 210°C	111
Figura 114: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) da blenda 10:90 e sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas a 210°C via fundido (10°C/min, N <sub>2</sub> )	112
Figura 115: Sobreposição de termogramas de TGA da blenda 10:90 e sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas a 210°C via fundido (10°C/min, N <sub>2</sub> )	112
Figura 116: % PLLA na bioblenda com HIPS x temperatura do pico de fusão do PLLA	114
Figura 117: Imagens de MO de PS com a) 3% e b) 10% de PLLA (1000x)	115
Figura 118: Micrografias de MEV de PS com 3% de PLLA: a) superfície de fratura + extração com NaOH (3000x) e, b) superfície polida em ultramicrotomo + extração com NaOH (8000x)	116
Figura 119: Imagens de MO de HIPS com (a) 3% de PLLA e (b) 3% de PLA de baixa massa molar (1000x)	116
Figura 120: Micrografia de MEV da superfície de fratura sob N <sub>2</sub> líquido de PLLA:HIPS 3:97 <i>in situ</i> (8000x)	117
Figura 121: Imagens de MO das composições a) 10:90 <i>in situ</i> e b) 10:90 + 3% PS-PLA <i>in situ</i>	117
Figura 122: Micrografias de MET das composições a) 10:90 <i>in situ</i> e b) 10:90 + 3% PS-PLA <i>in situ</i>	118
Figura 123: Micrografia de MEV da composição 10:90 + 3% PS-PLA <i>in situ</i>	118
Figura 124: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) das blendas 10:90 + 3% de PS-PLA, obtidas <i>in situ</i> e via fundido a 210°C (10°C/min, N <sub>2</sub> )	119
Figura 125: Termogramas de TGA das blendas 10:90 + 3% de PS-PLA, obtidas <i>in situ</i> e via fundido a 210°C (10°C/min, N <sub>2</sub> )	119

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Resumo das reações de ATRP-ARGET do estireno em massa: fase exploratória	39
Tabela II: Resumo das reações de ATRP-ARGET do estireno em solução: fase exploratória	41
Tabela III: Influência da temperatura na ATRP-ARGET do estireno	44
Tabela IV: Evolução da massa molar e PDI da ATRP-ARGET do PS a 100°C	44
Tabela V: Influência da atmosfera na ATRP-ARGET do PS a 90°C	45
Tabela VI: Influência do solvente na ATRP-ARGET do PS a 90°C	47
Tabela VII: Influência do inibidor TBC na ATRP-ARGET do PS a 90°C	48
Tabela VIII: Influência do inibidor na ATRP-ARGET do estireno a 90°C em anisol	49
Tabela IX: Extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroiniciador o PS-Br 14, obtido a 90°C	51
Tabela X: Extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroniciador o PS-Br 15, obtido a 95°C	52
Tabela XI: Extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroiniciador o PS-Br 16, obtido a 100°C	53
Tabela XII: Resultados da ATRP-ARGET usando HEBI não purificado como iniciador	56
Tabela XIII: Massa molar e composição dos copolímeros PS-PLA 6 a 10	66
Tabela XIV: Massa molar e composição dos copolímeros PS-PLLA e PS-PDLA	69
Tabela XV: Propriedades mecânicas da bioblenda PLLA-HIPS 60:40, PLLA e HIPS	72
Tabela XVI: Propriedades de bioblendas 60:40 após prensagem a 180°C, com resfriamento lento ao ar	94
Tabela XVII: Propriedades de bioblendas 60:40 obtidas a 210° por prensagem com resfriamento com água	99
Tabela XVIII: Propriedades de blendas 40:60 obtidas a 210° por prensagem com resfriamento com água	105
Tabela XIX: Propriedades de blendas 10:90 obtidas a 210° por prensagem com resfriamento rápido com água	113
Tabela XX: Principais transições térmicas da fase PLLA nas blendas obtidas via fundido a 180 e 210°C	113
Tabela XXI: Principais características de HIPS contendo 3% de PLA de baixa massa molar, 3 e 10% de PLLA e sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidos <i>in situ</i>	120

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABS: poli (acrilonitrila butadieno estireno)  
AFM: Microscopia de força atômica  
ATRC: acoplamento radicalar por transferência de átomo  
ATRP: polimerização radicalar por transferência de átomo  
ATRP-ARGET: polimerização radicalar por transferência de átomo via regeneração de ativadores por transferência de elétrons  
Bpy: 2,2'-bipiridina  
DMF: dimetilformamida  
DSC: calorimetria exploratória diferencial  
EB: etilbenzeno  
EtBriB ou EBiB: isobutirato de 2-bromoetila  
FTIR: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier  
GPC: cromatografia de permeação em gel  
HEBI: 2-bromoisobutirato de hidroxietila  
HEBrB: 2-hidroxietil 2'-bromobutirato  
HIPS: Poliestireno de alto impacto  
ISET: transferência de elétron por esfera interna  
Me<sub>6</sub>TREN: tris[2-(dimetilamino)etil]amina  
MET: microscopia eletrônica de transmissão  
MEV: microscopia eletrônica de varredura  
MO: microscopia ótica  
Mn: massa molar numérica média  
Mw: massa molar ponderal média  
OH-PS-Br: Poliestireno com terminação hidroxila obtido por ATRP  
PB: Polibutadieno  
PDI: índice de polidispersidade  
PHB: poli (3-hidroxibutirato)  
PLA: Poli (ácido lático)  
PLLA: poli-L-lactídeo  
PMDETA: pentametildietilenotriamina  
PS: Poliestireno  
PS-*b*-PLA: copolímero em bloco entre PS e PLA  
PS-OH: Poliestireno com terminação hidroxila  
RMN<sup>1</sup>H: Ressonância nuclear magnética de hidrogênio

Sn(EH)<sub>2</sub>: 2-etilexanoato de estanho (II)

Tg: temperatura de transição vítrea

TGA: Análise termogravimétrica

THF: tetrahidrofurano

TMO: poli óxido de trimetileno

TREN: tris[2-(amino)etil]amina

## RESUMO

Este estudo descreve a obtenção e caracterização de bioblendas de PLLA/HIPS de diferentes composições, compatibilizadas por copolímero em bloco PS-*b*-PLA. Além de mistura via fundido a 180 e 210°C, uma nova estratégia de preparação de bioblendas PS/HIPS e PLLA foi desenvolvida via método *in situ*, através da polimerização de estireno na presença do PLA. O copolímero em bloco PS-*b*-PLA foi eficiente como compatibilizante interfacial e permitiu controle da morfologia em bioblendas de PLLA e HIPS em determinadas condições de mistura, fato comprovado por análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura. Copolímeros PS-*b*-PLA de diferentes composições foram obtidos a partir de PS com terminação hidroxila (OH-PS-Br) como macroiniciador da polimerização por abertura de anel de lactídeo. A rota inversa, empregando o PLA funcionalizado com 2,2,2 tribromoetanol (PLA-Br) como macroiniciador da ATRP do estireno, também se mostrou uma rota sintética eficiente para obtenção do copolímero. O OH-PS-Br foi sintetizado via polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) convencional e via regeneração de ativadores por transferência de elétrons (ATRP-ARGET). A simplificação e aumento da taxa de reação da ATRP-ARGET do estireno foram explorados através da alteração das variáveis de reação. O aumento da temperatura de reação de 90°C para 100°C praticamente dobrou a taxa de polimerização do estireno. De forma controlada, a reação foi conduzida sob atmosfera oxidativa, sem purificação adicional para retirada do inibidor do estireno, e usando etilbenzeno como solvente.

## ABSTRACT

This study describes the preparation and characterization of PLLA/HIPS bioblends of various compositions which were compatibilized by PS-*b*-PLA block copolymer. Bioblends were obtained by melt mixing at 180 and 210 °C, and also by a new way to prepare PLLA/HIPS compositions via in situ polymerization of styrene in the presence of PLA. The PS-*b*-PLA block copolymer was effective as a compatibilizer and allowed some control over PLLA/HIPS bioblends morphology in some mixing conditions, which was confirmed by transmission and scanning electron microscopy. PLA-*b*-PS copolymers of different compositions were obtained from hydroxyl-terminated PS (OH-PS-Br) as a macroinitiator for the ring opening polymerization of lactide. The reverse route using 2,2,2-tribromoethanol functionalized PLA (PLA-Br) as macroinitiator for ATRP of styrene also was an efficient synthetic strategy to obtain the copolymer. The OH-PS-Br was synthesized via conventional atom transfer radical polymerization (ATRP) and by activators regenerated by electron transfer (ATRP-ARGET). The influence of the main reaction parameters of the ATRP-ARGET of styrene was studied aiming for reaction rate increase and simplification. Increasing the reaction temperature from 90°C to 100°C almost doubled the rate of styrene polymerization. The reaction was also successfully conducted under oxidative atmosphere, without additional purification for styrene inhibitor removal, and by using ethylbenzene as solvent.

# 1 INTRODUÇÃO:

Há atualmente um forte apelo no desenvolvimento e utilização de materiais obtidos parcial ou totalmente a partir de matérias-primas renováveis, alinhados com políticas de sustentabilidade. Neste cenário, vários polímeros obtidos a partir de fontes renováveis têm se apresentado como alternativas viáveis para a substituição dos polímeros convencionais de fonte fóssil, com destaque para o poli (ácido láctico) (PLA).

A baixa escala de produção, propriedades térmicas e mecânicas insuficientes, e o ainda elevado custo dos materiais de fonte renovável configuram forte empecilho para o seu sucesso comercial. Uma maneira de superar esta barreira de entrada no mercado é através de blendas de polímeros de fonte renovável com polímeros de origem petroquímica (fonte nafta), permitindo uma diminuição de custo e aperfeiçoamento de propriedades. Esta estratégia de desenvolvimento de polímeros híbridos, em relação a sua fonte, pode ser um caminho eficaz em direção às práticas de sustentabilidade.

O Poliestireno (PS) é um polímero amorfo largamente usado em embalagens rígidas e peças internas de refrigeradores, entre várias outras aplicações, sendo obtido industrialmente por polimerização radicalar em solução. O PS apresenta baixa resistência ao impacto, por isso é importante a adição de polibutadieno (PB) na polimerização do estireno para obter o PS de Alto Impacto (HIPS – *high impact polystyrene*), um polímero opaco, com boa tenacidade e custo competitivo. O PS e o HIPS, entretanto, apresentam uma baixa compatibilidade com outros polímeros convencionais, o que limita a possibilidade de alterar suas propriedades através de blendas. Assim como a grande parte dos polímeros termoplásticos, o PS é derivado da nafta do petróleo, uma fonte não renovável.

No caso do PLA, a adição de um determinado percentual de HIPS permitiria uma importante redução de custo, melhoria da resistência térmica e maior facilidade de processamento, mas os materiais são termodinamicamente incompatíveis e geram blendas com propriedades mecânicas insuficientes e morfologia não controlada. Entretanto, sabe-se que os copolímeros em bloco são eficientes compatibilizantes e poderiam ser aplicados para aperfeiçoar as propriedades de blendas de PLA com HIPS.

Assim, este trabalho descreve a obtenção de bioblendas de HIPS e PLLA e sua compatibilização com copolímero em bloco PS-*b*-PLA.

A primeira etapa experimental deste estudo envolveu a obtenção de PS funcionalizado via polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) convencional e via regeneração de ativadores por transferência de elétrons (ATRP-ARGET). O PS funcionalizado com grupo terminal hidroxila (OH) foi usado para iniciar a polimerização por abertura de anel do lactídeo, gerando o copolímero em bloco PS-*b*-PLA. A ATRP é uma das

técnicas mais importantes de polimerização radicalar controlada/viva, e tem se mostrado como uma rota sintética adequada e relativamente simples para obter polímeros com arquiteturas complexas, assim como materiais híbridos orgânicos ou bioconjugados. Além disso, possibilita a fácil incorporação de grupos funcionais no terminal ou ao longo da cadeia polimérica. Esta funcionalização terminal obtida por ATRP, entre diversas possibilidades, permite a obtenção de copolímeros em bloco que, como é o caso deste estudo, podem ser usados como compatibilizantes em blendas poliméricas, além de outras aplicações.

Diferentes estratégias para obter PS funcionalizado foram estudadas via ATRP e ATRP-ARGET: 1) com terminação bromada decorrente do processo de desativação da cadeia, conforme mecanismo da ATRP (produto identificado como PS-Br), 2) funcionalização empregando iniciador contendo grupo OH e manutenção da funcionalidade bromada terminal da cadeia (produto identificado como OH-PS-Br), e 3) introdução de grupo hidroxila (OH) no terminal da cadeia (produto identificado como PS-OH).

Também foi avaliada a influência das principais variáveis da ATRP-ARGET na obtenção do PS funcionalizado, tendo em vista as necessidades de aumento da taxa de reação e simplificação da técnica para que se aproxime das práticas industriais.

A segunda etapa experimental envolveu a obtenção do copolímero PS-*b*-PLA, que foi investigada através de 1) reação de acoplamento entre cadeias de PS-Br ou OH-PS-Br com PLA de baixa massa molar obtido por policondensação, 2) reação de polimerização por abertura de anel de lactídeo, usando OH-PS-Br como iniciador da reação e 3) reação de ATRP do estireno usando como macroiniciador o PLA funcionalizado com 2,2,2-tribromoetanol, formando copolímero PLA-*b*-PS.

Por fim, a obtenção de bioblendas de HIPS e PLLA com diferentes composições e suas versões compatibilizadas com copolímero PS-*b*-PLA foi realizada através da polimerização de estireno com PLLA *in situ*, e por mistura via fundido em câmara de mistura a diferentes temperaturas. As bioblendas foram caracterizadas com relação a sua morfologia e principais propriedades mecânicas e térmicas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

### 2.1 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP)

A polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) é uma das técnicas mais importantes de polimerização radicalar controlada/viva. Foi desenvolvida em 1995 pelos grupos dos professores Matyjaszewski<sup>1</sup> e Sawamoto<sup>2</sup>, tendo grande impacto na síntese de macromoléculas por ser uma rota sintética muito simples e adequada para obter polímeros com arquiteturas complexas, assim como materiais híbridos orgânicos ou bioconjugados<sup>3</sup>. Além disso, possibilita a fácil incorporação de grupos funcionais no terminal ou ao longo da cadeia polimérica<sup>4,5,6</sup>. É atribuído à ATRP<sup>7</sup> a possibilidade obter polímeros com diversidade de composição/microestrutura, topologia e funcionalidade, exemplificadas no esquema da Figura 1.

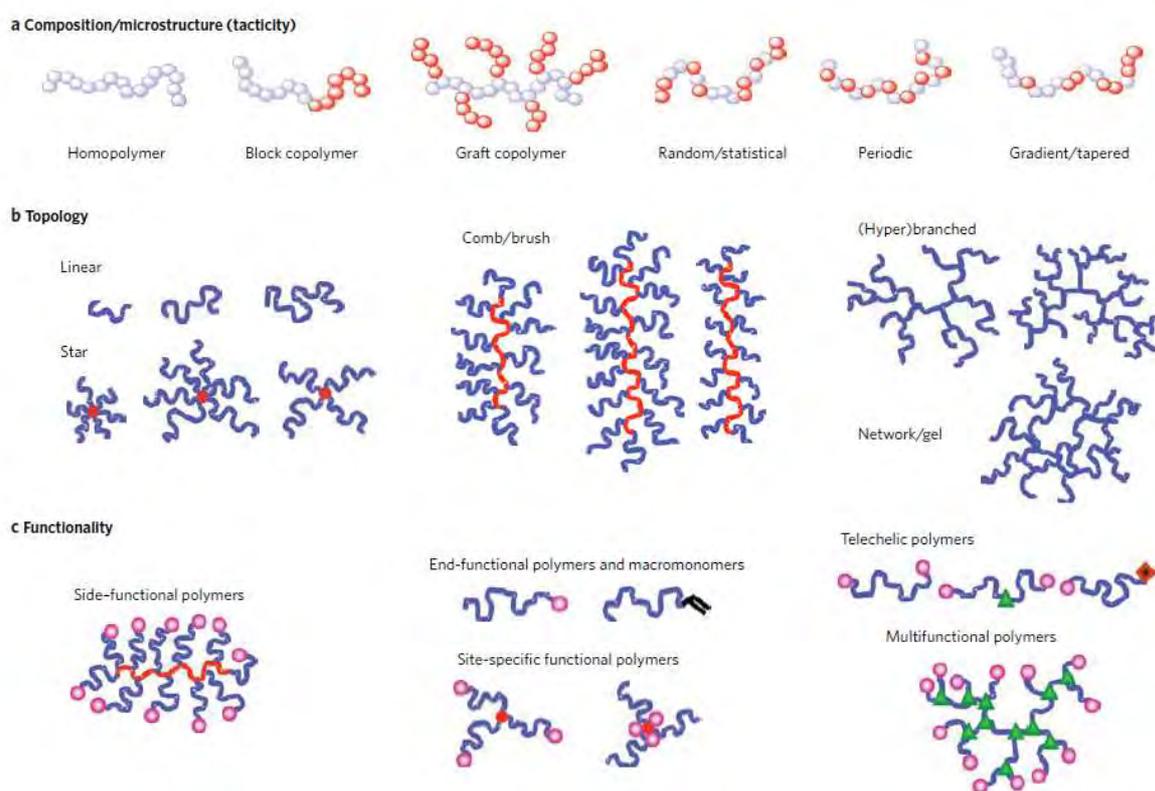


Figura 1: Possibilidades de obtenção de polímeros via ATRP com diversidade de composição, topologia e funcionalidade<sup>8</sup>

Na ATRP, um complexo de metal de transição é usado como mediador para a geração intermitente de radicais livres ( $R\bullet$ ) que se propagam a partir da clivagem homolítica da ligação R-X, onde X = halogênio (Figura 2). O ligante  $Mt^Z L_n$  é oxidado a  $Mt^{Z+1} L_n$  pela transferência de um átomo de halogênio a partir de espécies dormentes com terminação

halogenada (R-X), formando reversivelmente radicais ativos (R•). A propagação ocorre por inserção de monômero (M) às cadeias ativas<sup>9</sup>.

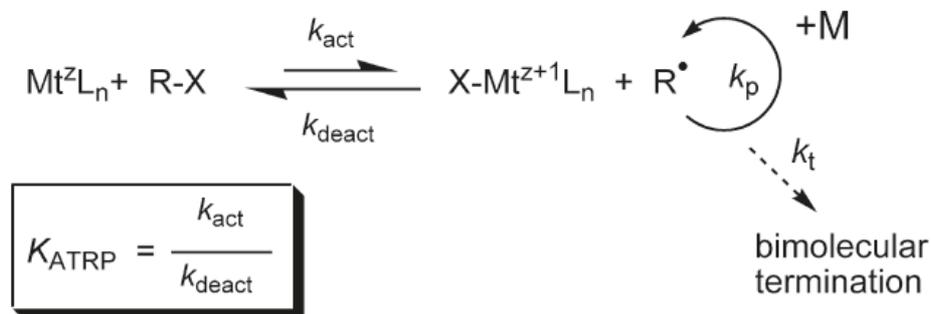


Figura 2: Esquema do mecanismo básico da ATRP<sup>10</sup>

A transferência de átomo ocorre via um mecanismo reversível de transferência de elétron por esfera interna (ISET, do inglês *inner sphere electron transfer*)<sup>11,12</sup>. Em função do efeito do radical persistente<sup>13</sup>, o equilíbrio dinâmico estabelecido se desloca no sentido das espécies dormentes, garantindo uma baixa concentração de radicais. Este efeito permite o crescimento das cadeias poliméricas ( $k_p$ ) e ainda diminui a terminação bimolecular ( $k_t$ ). A polimerização resultante possui um caráter controlado.

O controle na ATRP depende do equilíbrio entre o processo de ativação (geração dos radicais,  $k_{\text{act}}$ ) e o processo de desativação (formação de haletos de alquila,  $k_{\text{deact}}$ ). A taxa destas constantes e sua relação ( $K_{\text{atrp}} = k_{\text{act}} / k_{\text{deact}}$ ) determinam a concentração dos radicais e, conseqüentemente, as taxas de polimerização e terminação, além da polidispersidade. Os valores de  $K_{\text{atrp}}$ ,  $k_{\text{act}}$  e  $k_{\text{deact}}$  dependem do catalisador, estrutura do iniciador e do monômero, do tipo de solvente<sup>14</sup> e das condições de reação. Em uma ATRP típica,  $K_{\text{atrp}}$  deve ser suficientemente pequena ( $\sim 10^{-9}$  a  $\sim 10^{-4}$ )<sup>15</sup> para manter a baixa concentração de radicais e assim minimizar as reações de terminação.

Um grande número de iniciadores<sup>16,17</sup>, complexos catalíticos<sup>18,19,20</sup> e condições reacionais foram reportados para a ATRP de diferentes monômeros<sup>21,22</sup>. Os complexos catalíticos mais estudados são os de cobre com ligante PMDETA (pentametildietilenotriamina)<sup>23,24</sup>, 2,2'-bipiridina (bpy)<sup>25</sup> e tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me<sub>6</sub>TREN)<sup>26,27</sup>. O ferro, entre outros vários metais, também tem sido reportado como um metal eficiente e de baixo custo para ATRP<sup>28,29,30,31,32,33</sup>.

Uma das desvantagens da ATRP reside principalmente na necessidade de remoção do complexo de metal de transição (sistema catalítico), sendo um dos fatores limitantes até o momento para a sua aplicação em maior escala. Um problema adicional de relevância industrial envolve o uso de catalisadores altamente reativos (i.e., muito redutores), o que

exige técnicas de manuseio especiais para remoção total de oxigênio e outros oxidantes durante o processo.

Vários métodos incluindo adsorção, extração ou imobilização<sup>34</sup> têm sido descritos com o objetivo de reduzir a quantidade de metal de transição no produto final, incluindo a redução do metal com zinco<sup>35</sup>. Entretanto, o resultado mais promissor tem sido a simples redução da quantidade de metal de transição necessária para que a polimerização ocorra mantendo ainda suas características em relação a reatividade e ao controle da massa molar<sup>36</sup>. Complexos de CuBr/Me<sub>6</sub>TREN são 10.000 vezes mais reativos que os complexos originais de CuBr/bpy e permitem não somente que a polimerização ATRP seja realizada à temperatura ambiente<sup>37</sup> mas também com uma menor quantidade de cobre. A Figura 3 mostra a constante K<sub>atrp</sub> de vários ligantes nitrogenados, incluindo o Me<sub>6</sub>TREN e bpy, com o iniciador EtBriB (etil 2-bromoisobutirato, também identificado como EBiB) na presença de CuBr em MeCN a 22°C. Os ligantes de maior atividade estão situados à direita.

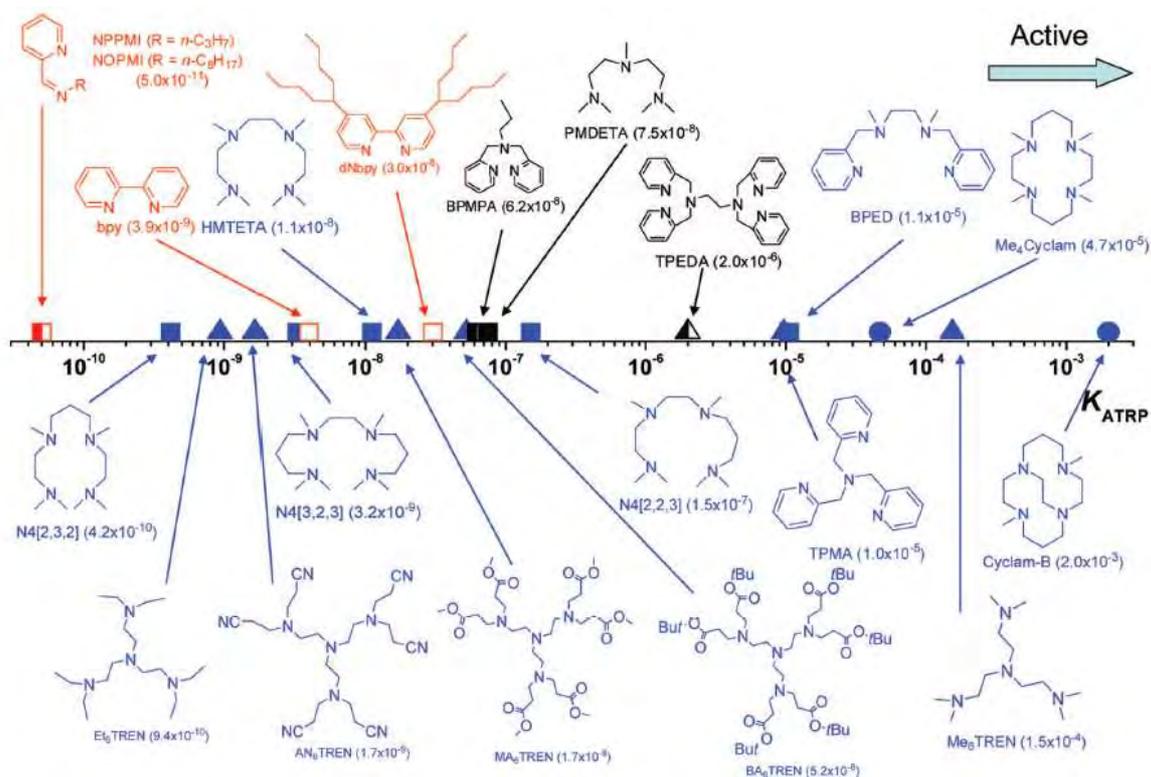


Figura 3: Constante K<sub>atrp</sub> de vários ligantes nitrogenados com o iniciador EtBriB na presença de CuBr em MeCN a 22°C<sup>15</sup>

O EtBriB (ou EBiB), comumente usado para a ATRP do estireno, é considerado um iniciador de elevada atividade, conforme a Figura 4, que mostra as constantes de ativação de vários iniciadores para o sistema Cu(I)X/PMDETA (X = Br ou Cl) em MeCN a 35°C.

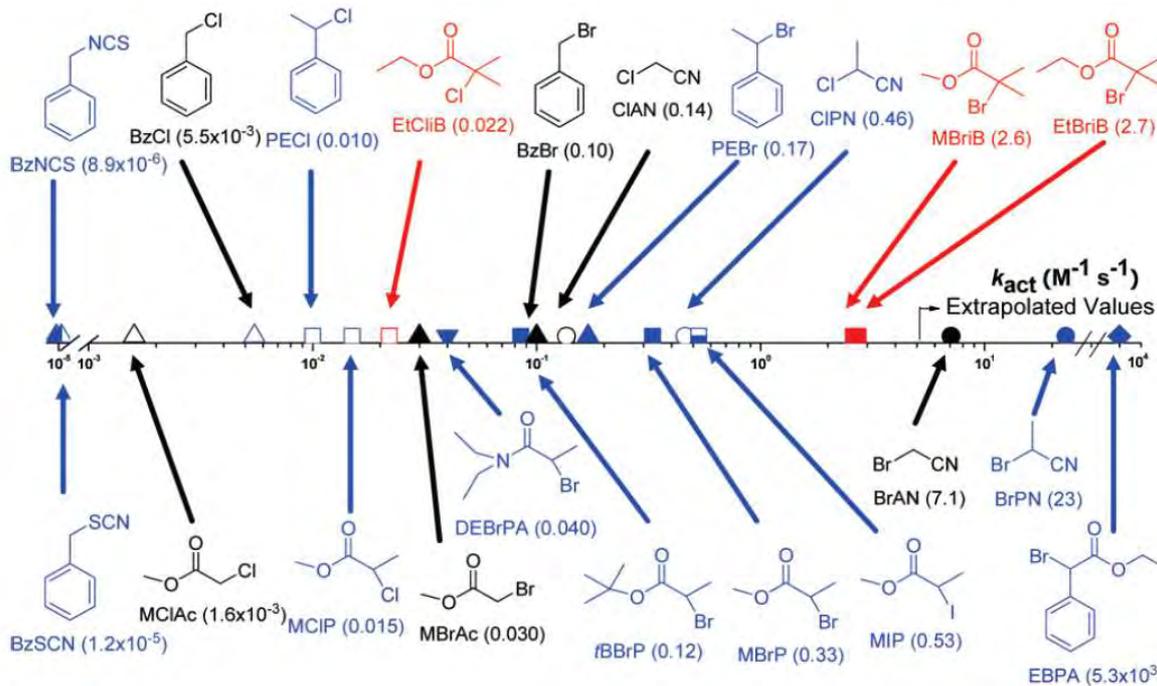


Figura 4: Constantes de ativação de vários iniciadores para o sistema Cu(I)X/PMDETA (X sendo Br ou Cl) em MeCN a 35°C<sup>38</sup>

Em princípio a quantidade absoluta de metal de transição (cobre) em processos ATRP pode ser reduzida sem afetar a taxa de polimerização, a qual é governada essencialmente pela razão da concentração das espécies Cu (I) e Cu (II) de acordo com a equação:

$$R_p = k_p [M][P \cdot] = k_p [M] K_{eq} [I]_0 \frac{[Cu^I]}{[X - Cu^{II}]}$$

Na realidade, a terminação radicalar é minimizada no processo ATRP, e continua ocorrendo, porém em menor escala. Desta forma, a espécie desativadora Cu (II) acumula-se como um radical persistente<sup>13</sup>. Nas condições normais de ATRP, cerca de 1-10% das cadeias poliméricas terminam espontaneamente. Considerando que 10 % das cadeias terminam, para uma polimerização ATRP de estireno com um DP teórico = 100, a polimerização não alcançará uma conversão total a menos que a concentração total de catalisador exceda uma parte por mil a de monômero (~1000 ppm). Entretanto, uma situação especial ocorre na polimerização do estireno, na qual a iniciação térmica gera radicais livres que podem reduzir a quantidade de Cu (II) desativador acumulada.

Com base nessa observação desenvolveu-se um novo método eficiente e conveniente de iniciar a polimerização ATRP, onde os ativadores são gerados por transferência de elétrons (AGET)<sup>39</sup>. Neste sistema, complexos ativados de Cu (I) são gerados *in situ* a partir de espécies Cu (II) oxidativamente estáveis, empregando agentes

redutores tais como 2-etilexanoato de estanho II ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ) ou ácido ascórbico. Esse processo redox ocorre sem a formação de radicais livres e, portanto, permite a obtenção de copolímeros com diferentes arquiteturas (bloco, estrela, etc..) a partir de complexos catalíticos de Cu (II).

Em 2006, Jakubowski e demais autores publicaram o desenvolvimento de uma nova técnica para ATRP baseada na regeneração de ativadores por transferência de elétrons (ARGET)<sup>40</sup>. Esse método permite o controle contínuo da polimerização, associado a uma redução significativa da quantidade de complexo catalítico de cobre (< 10ppm) devido a constante regeneração da espécie ativada de Cu (I) por agentes redutores ecologicamente corretos e aprovados para contato com alimentos, compensando, assim, a perda de Cu (I) através das reações de terminação (Figura 5). Por exemplo, estireno foi polimerizado com 10 ppm de  $\text{CuCl}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$  e 100 ppm de  $\text{Sn}(\text{EH})_2$  resultando em um polímero com massa molar numérica média de 64.000 g/mol e polidispersidade (PDI) de 1,17. O ácido ascórbico também foi usado como agente redutor na ATRP-ARGET do estireno a  $90^\circ\text{C}$ <sup>41</sup>.

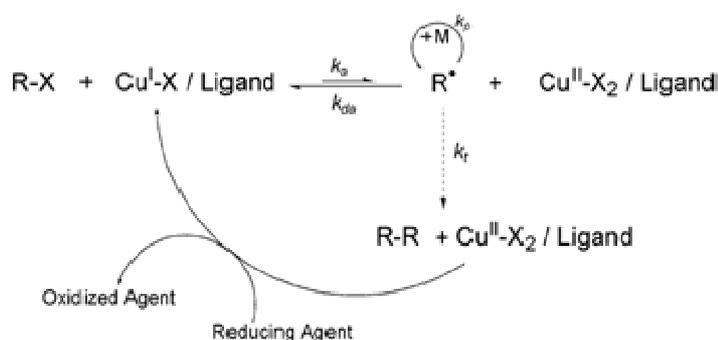


Figura 5: Mecanismo de regeneração do ativador por transferência de elétrons, ATRP-ARGET<sup>40</sup>

O potencial de aplicação industrial da técnica de ATRP tem sido explorado especialmente para obtenção de polímeros à base de estireno e acrilatos. Fu e demais autores<sup>42</sup> realizaram ATRP do estireno em batelada e semi-batelada e observaram que a eficiência do iniciador foi menor na operação em semi-batelada. As polimerizações foram feitas a  $110^\circ\text{C}$  em tolueno, em uma razão molar de 50:1:1:1 [estireno]:[metil-2-bromopropionato-MBrP]:[CuBr]:[PMDETA], para obtenção de um polímero com massa molar de 5200 g/mol e conversão de 100%). Fu e demais autores<sup>43</sup>, por ATRP a  $80^\circ\text{C}$  em batelada e semi-batelada, também obtiveram com sucesso copolímeros de estireno e acrilato de butila.

Chan e demais autores<sup>44</sup> fizeram experimentos de ATRP-ARGET de acrilatos em solução em sistema de batelada, semi-batelada e contínuo em reatores do tipo tanque agitado. O objetivo de aplicar a ARGET foi superar as dificuldades reportadas anteriormente por Yao Fu e demais autores em relação à solubilização do cobre. Foram obtidos

poliacrilatos praticamente sem a coloração esverdeada típica da ATRP, em função dos resíduos de Cu (II). Foram usados 50 ppm de Cu como catalisador e PMDETA como ligante, com bom controle de massa molar dos polímeros formados. As possibilidades de aplicações industrial da ATRP e de outros métodos de polimerização radicalar controlada foram revisadas e discutidas por Destarac<sup>45</sup>. São citadas diversas empresas produtoras de polímeros que estão investindo na pesquisa de ATRP para novos produtos, o que traz uma perspectiva de sua aplicação industrial. A empresa japonesa Kaneka é citada como a primeira a produzir poliacrilatos em larga escala usando a ATRP<sup>46,47</sup>.

De fato o desenvolvimento do sistema catalítico ATRP-ARGET foi um passo decisivo no desenvolvimento de um processo industrial economicamente viável, devido ao uso de uma quantidade drasticamente reduzida de cobre (na sua forma oxidativamente estável) e sem necessidade de remoção posterior, através do emprego de agentes redutores considerados ecologicamente corretos.

### 2.1.1 ATRP do estireno

A polimerização do estireno via ATRP ocorre normalmente através da reação do monômero de estireno com iniciador etil-2-bromoisobutirato (EBiB, também identificado como EtBriB), empregando Cu (I) como ativador e ligante amina terciária<sup>15</sup>.

Além da funcionalização terminal halogenada obtida com a ATRP, outras terminações via ATRP têm sido reportadas para cadeias de PS<sup>48</sup>. A principal rota tem sido o uso de iniciadores com terminação funcionalizada e/ou a modificação química do grupamento terminal.

Yurteri e demais autores<sup>49</sup> sintetizaram iniciadores para ATRP com diferentes funcionalidades (aldeído, hidroxil aromático e dimetilamino). Usando estes iniciadores para ATRP do estireno, foram pioneiros em usar o acoplamento radicalar por transferência de átomo (ATRC) para gerar cadeias de PS com dupla funcionalidade (*telechelic polymers*). Em seguida, Otazaghine e demais autores<sup>50</sup> também aplicaram ATRC para obter cadeias de PS com dupla funcionalidade. No processo de ATRC<sup>51</sup> os macrorradicais gerados por ATRP participam de reações de terminação por acoplamento, de forma controlada, na presença de agentes redutores como Cu<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Sn(EH)<sub>2</sub> ou ácido ascórbico<sup>52</sup>. Em função do acoplamento, a massa molar da cadeia duplica.

Sarbu e demais autores<sup>53</sup> obtiveram cadeias de PS com dupla terminação bromada (Br-PS-Br) via ATRC. Em seguida<sup>54</sup>, os mesmos autores usaram iniciador com funcionalidade OH, obtendo cadeias de PS com dois tipos diferentes de terminação (OH-PS-Br). Estas cadeias foram então submetidas à ATRC, gerando uma cadeia de PS com duas terminações do tipo OH (OH-PS-OH). ATRC também foi aplicada para PS obtido por

polimerização radicalar mediada por radicais nitroxil<sup>55</sup>. Iniciadores contendo grupamento ftaloimida foram usados por Postma e demais autores<sup>56</sup> para obtenção de PS com tal terminação.

O primeiro registro de uso de 2,2,2-tribromoetanol como iniciador ATRP do estireno foi descrito por Dyran e demais autores<sup>57</sup>, obtendo um Br-PS-OH que foi usado para iniciar a polimerização por abertura de anel de lactídeo. O uso de 2-bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI) como iniciador funcionalizado (OH) da ATRP do estireno foi reportado por Tarek Antoun<sup>58</sup>, Gorzolnik B.<sup>59</sup> e Grande<sup>60</sup>.

Outra rota usada para obtenção de cadeias de PS com terminação funcionalizada tem sido a modificação química do grupo terminal<sup>61</sup>. O trabalho pioneiro de Coessens<sup>62</sup> descreve a substituição de Br terminal de PS por solvólise, etanolamina e álcool alílico, além do uso de 2-hidroxietil-2-bromopropionato como iniciador para obtenção de Br-PS-OH.

O grupo terminal OH do 2-hidroxietil-2-bromoisobutirato usado como iniciador ATRP para PS foi convertido para grupo azida<sup>63</sup>, para posterior reação do tipo “click” e obtenção de copolímeros. Wang e demais autores<sup>64</sup> sintetizaram um PS com dupla terminação funcionalizada usando  $\epsilon$ -caprolactona, combinando ATRP com iniciador funcionalizado e modificação química de grupo terminal.

A obtenção de dendrímeros através da ATRP do estireno também foi reportada<sup>65</sup>. As cadeias de PS obtidas por ATRP foram funcionalizadas com 1,4-benzoquinona para incorporar pontos de ramificação e grupos capazes de iniciar a polimerização ATRP, e assim, formar os dendrímeros de PS.

O número de publicações sobre ATRP do estireno apresentou um importante crescimento entre 1995 e 2006, e desde então se mantém com certa constância em torno de 100 publicações por ano (Figura 6). A pesquisa sobre as publicações foi realizada no *site* Scopus ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)), com os seguintes parâmetros: TITLE-ABS-KEY(atrp AND styrene) AND SUBJAREA(mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys OR mult OR arts OR busi OR deci OR econ OR psyc OR soci), abrangendo dados até 2012.



Figura 6: Publicações sobre ATRP do estireno entre 1995 e 2012<sup>66</sup>

O principal autor das publicações é o professor Krzysztof Matyjaszewski da Carnegie Mellon University (Figura 7), considerado o principal responsável pelo desenvolvimento da ATRP<sup>1</sup>. A China e os Estados Unidos (Figura 8) são os países com maior número de publicações no período. Apenas uma publicação foi atribuída ao Brasil para este período.

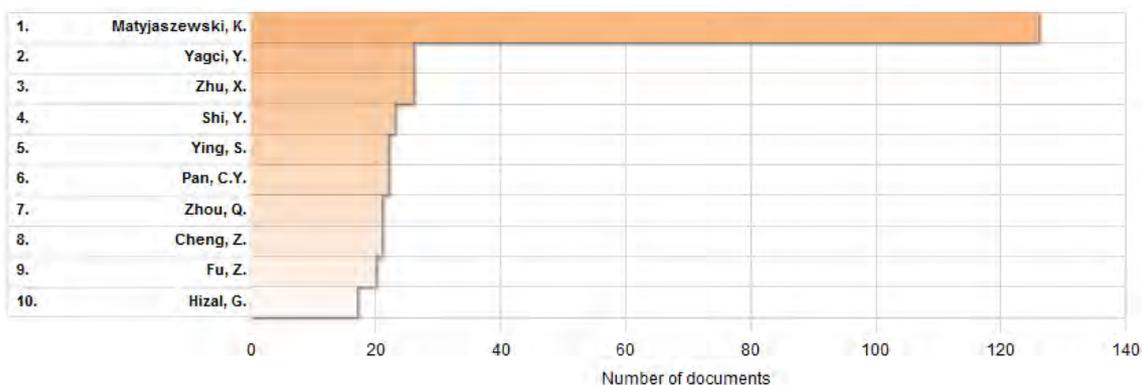


Figura 7: Publicações por autor sobre ATRP do estireno entre 1995 e 2012<sup>66</sup>

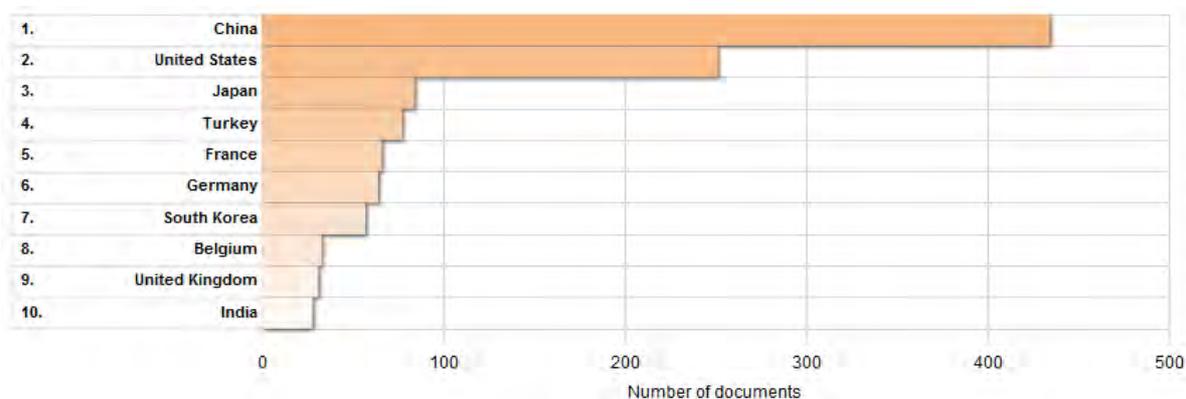


Figura 8: Publicações por país sobre ATRP do estireno entre 1995 e 2012<sup>66</sup>

## 2.2 COPOLÍMEROS EM BLOCO PS E PLA

A obtenção de copolímeros em bloco de baixa massa molar entre PS e PLA foi pioneiramente reportada por Dirany e demais autores<sup>57,67</sup>, tendo como primeiro passo a obtenção do PS com terminação OH via ATRP a partir do iniciador 2,2,2-tribromoetanol (Figura 9).

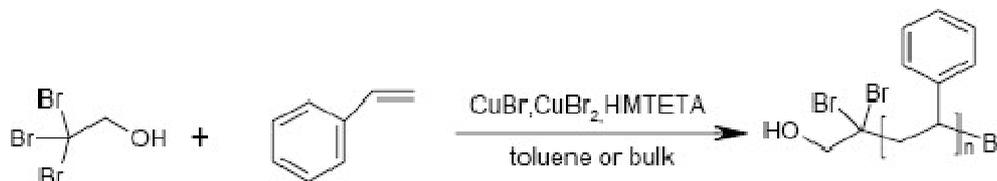


Figura 9: Obtenção de OH-PS-Br via ATRP usando o iniciador 2,2,2-tribromoetanol<sup>67</sup>

PS com terminação OH foi usado como macroiniciador para a formação do copolímero com PLA via polimerização por abertura de anel do lactídeo D,L (Figura 10).

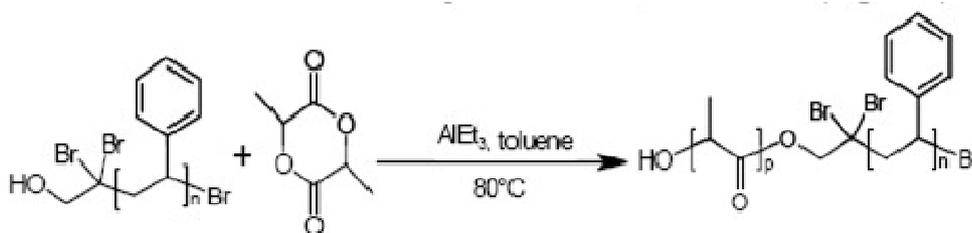


Figura 10: Obtenção de copolímero PS-*b*-PLA via polimerização por abertura de anel de lactídeo por OH-PS-Br<sup>67</sup>

A obtenção e caracterização de copolímero PS-*b*-PLA foi também reportada por Antoun<sup>58</sup>, Gorzolik B.<sup>59</sup> e Grande<sup>60</sup>, usando o 2-bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI) como iniciador funcionalizado (OH) da ATRP do estireno. O produto final da síntese é um copolímero dibloco PS-PLA e o objetivo destes estudos segue a linha previamente proposta por Zalusky<sup>68</sup> e Olayo-Valles<sup>69</sup>, que ao invés da ATRP aplicaram a polimerização aniônica para obter os blocos de PS, geralmente funcionalizados com óxido de etileno. O foco foi a obtenção de nanoestruturas porosas ordenadas à base de PS após a degradação controlada dos blocos PLA, com possível aplicação em nanolitografia e em suporte de catalisadores, entre outros citados. Mao e demais autores<sup>70,71</sup> também apresentaram resultados com estratégia de síntese semelhante. Outros autores relataram a preparação de copolímero em bloco PS-PLLA através da obtenção do bloco funcionalizado de PS via polimerização radicalar mediada por radical nitroxil<sup>72,73</sup> e ATRP<sup>74</sup>, com o bloco PLLA sendo formado através de polimerização por abertura de anel do lactídeo.

Cadeias de PS com terminação OH produzidas por ATRP também foram usadas como agente de transferência de cadeia para produzir copolímeros PS-DOP usando o 2-bromobutirato de 2-hidroxietila (HEBrB) como iniciador da ATRP<sup>75</sup>, e como iniciador da

polimerização por abertura de anel para produzir copolímeros com poli(óxido de trimetileno) (TMO), usando o 2-bromoisobutirato de hidroxietila como iniciador da ATRP<sup>76</sup>.

A síntese e caracterização de copolímeros di e tribloco de PLLA e PS com elevada massa molar ( $M_n$  de 54000 a 112000 g/mol) foi reportada por Dorff e colaboradores<sup>77,78</sup>. A rota sintética se baseia no uso de PS com funcionalidade OH como macroiniciador da abertura de anel de lactídeo. Para preparação do copolímero di-bloco PS-PLLA, o macroiniciador de PS com funcionalidade OH foi obtido usando 2-mercaptoetanol como agente de transferência de cadeia. Para obtenção do copolímero tribloco PLLA-PS-PLLA, o bloco de PS bifuncional foi obtido via polimerização RAFT (*radical addition fragmentation chain transfer reaction*), uma técnica de polimerização radicalar controlada. Os copolímeros contendo de 10 a 30% de PS apresentaram propriedades mecânicas e térmicas superiores ao PLLA.

Também foi reportada a síntese de copolímero dibloco PS-policaprolactona e tribloco PS-policaprolactona-PLLA, usando o PS-OH (terminação álcool benzílico) como iniciador da polimerização por abertura de anel da  $\epsilon$ -caprolactona<sup>79</sup>.

Zhao<sup>80</sup> e Rzayev<sup>81</sup> reportaram a síntese e caracterização de copolímero PS-PLA em forma de “escova” (*bottlebrush*), com foco no estudo das propriedades interfaciais entre água e ar. A obtenção e caracterização de propriedades térmicas de copolímero PS-*b*-PDLA são reportadas por Xiaodong e demais autores<sup>82</sup>.

Uma estratégia inovadora reportada por Majdoub e demais autores<sup>83</sup> para sintetizar copolímero PS-PLA foi a de funcionalizar o PLA com um iniciador ATRP para o estireno, e fazer o bloco de PS crescer a partir do bloco de PLA (macroiniciador), produzindo um copolímero PLA-*b*-PS. Este procedimento reacional também foi aplicado por Kipping e demais autores<sup>84</sup> para obter copolímero PLLA-poli(acrilato de solketal), usando o HEBI como iniciador da polimerização por abertura de anel do L-lactídeo.

### 2.3 HIPS (POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO)

O HIPS é um poliestireno tenacificado com PB e/ou copolímero estireno-butadieno. Foi desenvolvido para dar maior resistência ao impacto ao PS, ampliando, assim, a gama de aplicações do PS<sup>85</sup>. É usado atualmente para produção de embalagens rígidas em geral, gabinetes e peças internas de refrigeradores, carcaças de eletroeletrônicos, entre várias outras aplicações. É obtido industrialmente por polimerização radicalar em massa/solução do estireno em uma solução com PB, iniciada termicamente ou por peróxido.

Durante a polimerização do estireno parte das cadeias de PS em crescimento pode abstrair o hidrogênio alílico do PB e formar um copolímero graftizado, conforme esquema da Figura 11. O copolímero formado aloca-se na interface entre as partículas de PB e a matriz, gerando uma ligação física entre as fases rígida (PS) e flexível (PB)<sup>86</sup>. Na parte final de

produção, o material é devolatilizado para remover o estireno não reagido e promover o entrecruzamento parcial do PB.

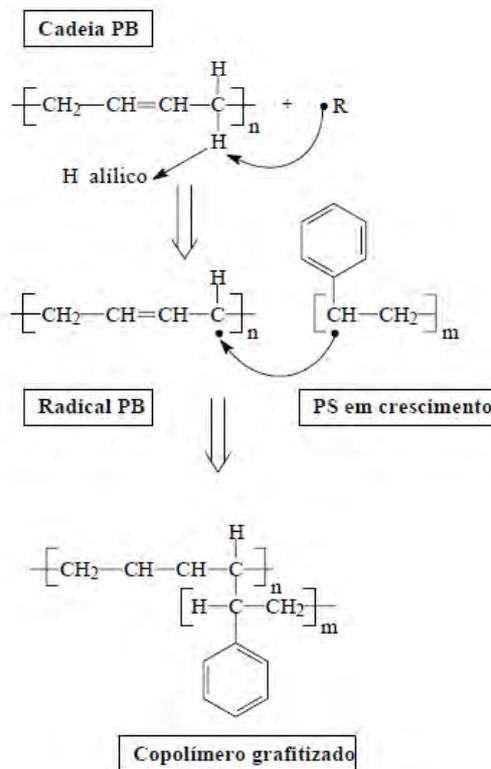


Figura 11: Esquema de formação do copolímero grafitzado PB-PS, onde R = radical formado no meio reacional<sup>87</sup>

O produto resultante apresenta domínios de polibutadieno dispersos em uma matriz de PS, com uma determinada distribuição de tamanhos de partícula, conforme mostra a micrografia de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da Figura 12, sendo que as partículas de PB contêm oclusões de PS que aumentam o volume efetivo da fase tenacificadora<sup>88</sup>. Esta morfologia é conhecida como *salami*, a parte escura (fase dispersa) identifica o PB e a parte clara (fase contínua e oclusões), o PS.

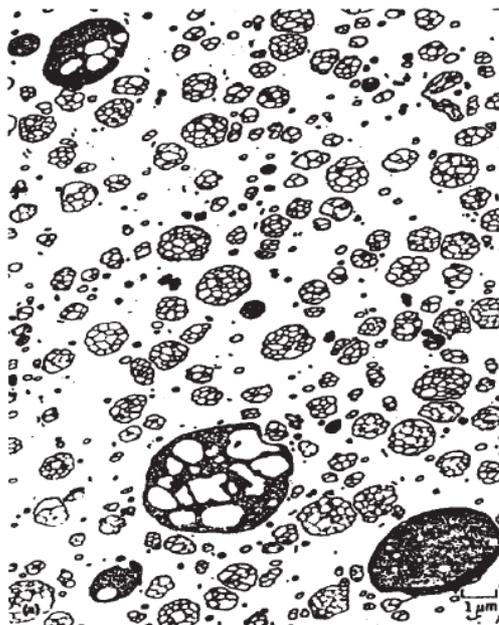


Figura 12: Imagem MET de HIPS produzido por polimerização em massa/solução, morfologia tipo *salami*<sup>89</sup>

As propriedades do HIPS são determinadas pelo teor e microestrutura<sup>90</sup> da borracha, tipo de morfologia<sup>85,91</sup>, tamanho e distribuição de tamanhos de partícula de borracha<sup>92</sup>, massa molar da fase PS, nível de graftização e entrecruzamento<sup>93</sup>, presença de aditivos, entre outros fatores. Em função de sua baixa miscibilidade com outros polímeros, blendas contendo HIPS são pouco comuns. Os únicos casos de sucesso comercial são as blendas de HIPS com PPO (poli(óxido de fenileno))<sup>94</sup>, conhecida sob a marca de Noryl®, e de HIPS com PE (polietileno) compatibilizada por copolímero SBS<sup>95</sup>, conhecida sob a marca de Styroblend®.

## 2.4 POLI (ÁCIDO LÁTICO)

O PLA é um poliéster alifático de fonte renovável, biodegradável e biocompatível, com diversas aplicações em embalagens e fibras. É de fonte renovável porque o monômero ácido lático pode ser obtido por fermentação do amido e açúcares (glicose, sacarose ou lactose), sendo o amido geralmente extraído do milho, no caso dos processos industriais de grande escala<sup>96</sup>.

O PLA é comumente sintetizado por dois métodos<sup>97,98</sup> conforme Figura 13: (1) polimerização via abertura de anel do lactídeo (dímero cíclico do ácido lático)<sup>99,100</sup> e (2) e via policondensação do ácido lático<sup>101,102</sup>, que pode ser conduzida em massa ou solução.

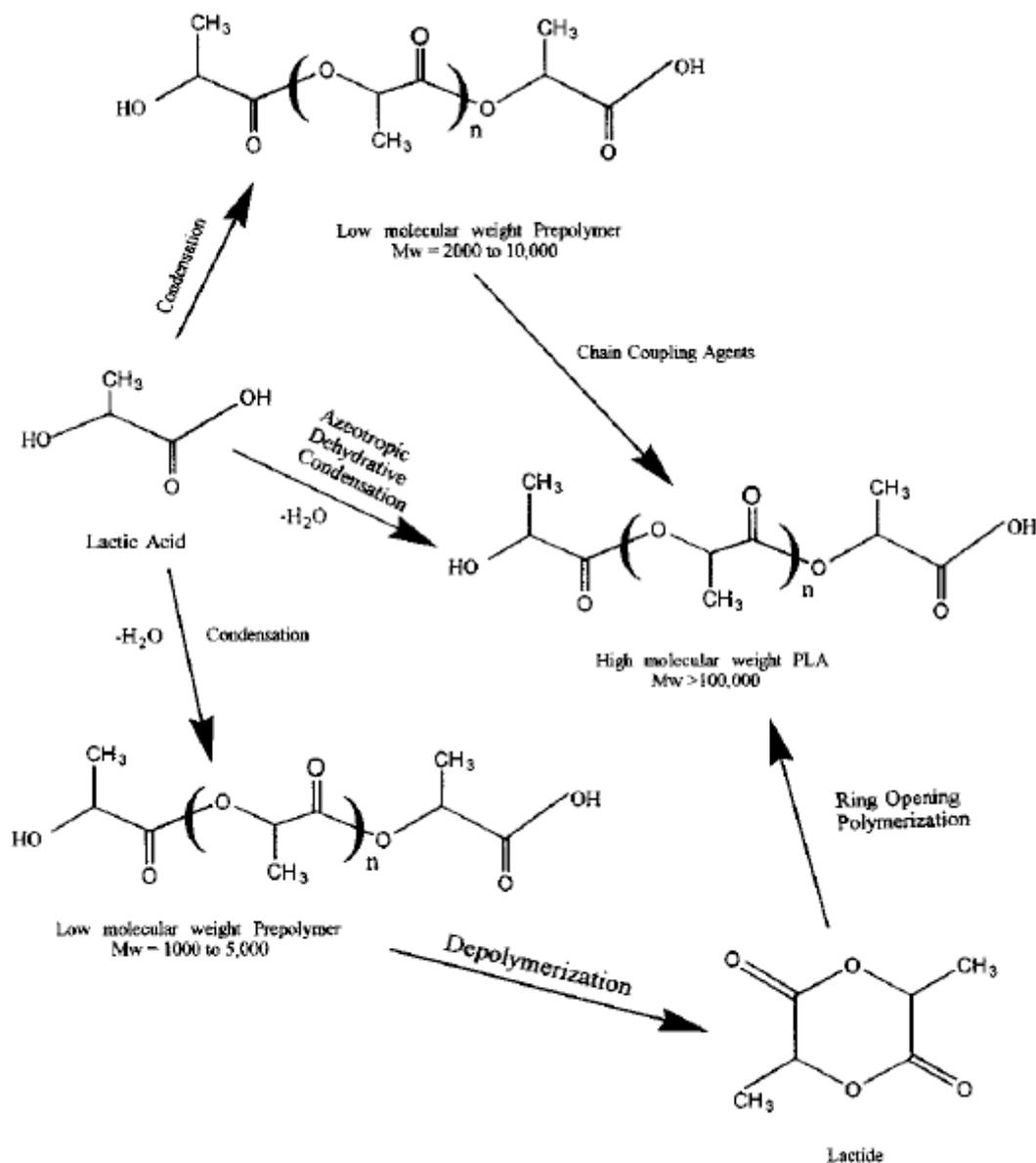


Figura 13: Síntese do PLA via polimerização por abertura de anel do lactídeo e via policondensação<sup>103</sup>

A síntese do PLA a partir do lactídeo é o método usado para obtenção industrial, geralmente catalisada por  $\text{Sn}(\text{EH})_2$ <sup>104</sup>. A policondensação direta do ácido láctico não é aplicada em grande escala. Em função da liberação de  $\text{H}_2\text{O}$ , há uma reação competitiva de degradação do polímero (hidrólise) que está sendo formado, levando geralmente à formação de massas molares menores, ainda que seja possível obter massas elevadas<sup>105</sup>. Para fins de pesquisa, a obtenção de PLA por policondensação é bastante aplicada, em função da simplicidade de reação e menor custo dos reagentes. No caso da síntese a partir do dímero cíclico, a água é removida antes da polimerização propriamente dita, durante a formação do lactídeo.

A polimerização da mistura racêmica L- e D-ácido láctico ou lactídeo produz o poli-DL-ácido láctico (PDLLA). O isômero L gera o PLLA e o isômero D gera o PDLA, ambos semicristalinos. A razão entre os enantiômeros D e L na cadeia do PLA pode ser manipulada, com a geração de polímeros com distintos níveis de cristalinidade e, portanto, propriedades diferenciadas. As estruturas químicas dos isômeros de ácido láctico e lactídeo são mostradas na Figura 14.

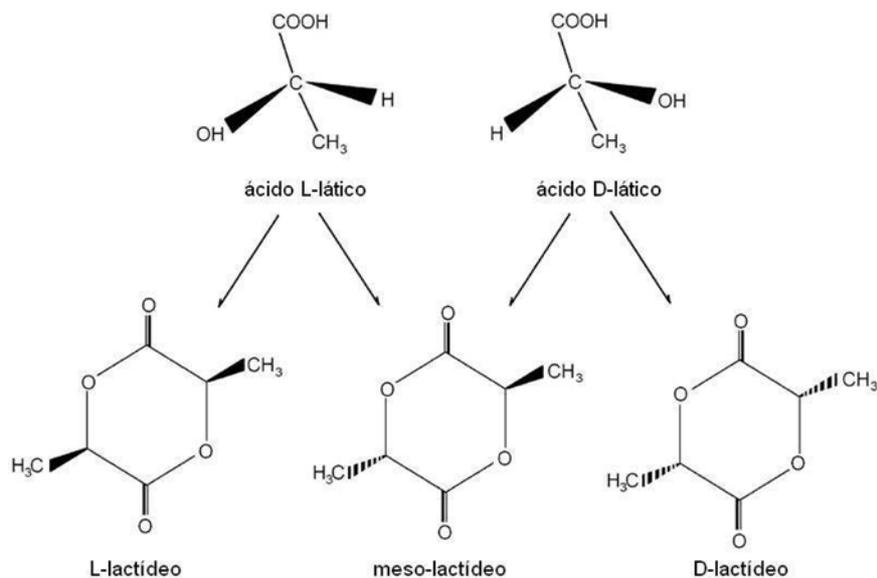


Figura 14: Estruturas químicas dos isômeros de ácido láctico e lactídeo

## 2.5 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas representam uma importante classe de materiais, com grande importância industrial e comercial. A mistura de polímeros permite a otimização de propriedades que não poderiam ser obtidas, ou teriam maior custo, no caso da utilização de um único polímero. Algumas blendas poliméricas são formadas por polímeros solúveis entre si, mas a grande parte das blendas é formada por polímeros imiscíveis<sup>106</sup>.

Na maioria dos casos, para a produção de uma blenda polimérica, os componentes são adicionados em temperatura ambiente à extrusora. Eles são aquecidos, amolecidos ou fundidos, e a temperatura próxima a qual o fluxo viscoso inicia é a temperatura de fusão de polímeros semicristalinos e a temperatura de transição vítrea de polímeros amorfos. Durante a fusão e o amolecimento, entretanto, haverá uma ampla distribuição de temperatura, tensão e deformação na amostra. No início deste processo algumas partes do material serão expostas a altas temperaturas e serão deformadas, enquanto outras partes sofrerão pouca ou nenhuma deformação<sup>107</sup>. Desta forma, a característica de cada polímero é decisiva na formação da morfologia desde a sua fusão até seu resfriamento.

Os dois principais tipos de morfologias encontrados para blendas poliméricas imiscíveis são a (i) morfologia dispersa, geralmente formada quando a composição é altamente assimétrica (1:9, por exemplo), e a (ii) morfologia co-contínua<sup>108</sup>, formada quando a composição é simétrica ou se aproxima da simetria (1:1)<sup>109</sup>, sendo formada em uma janela de fração volumétrica, e não na forma de um ponto de inversão de fases<sup>110</sup>. Morfologias do tipo fibra e do tipo lamela também são comuns às blendas poliméricas. Um esquema das principais morfologias é mostrado na Figura 15.

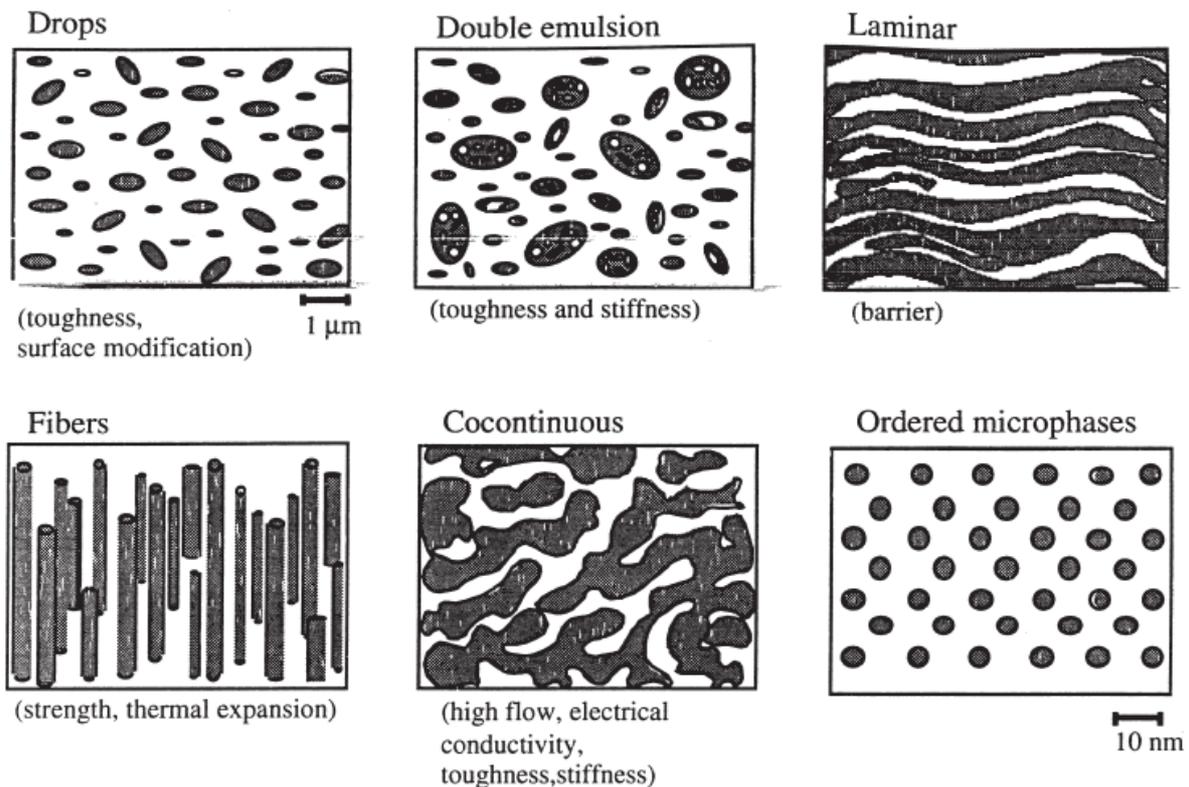


Figura 15: Principais tipos de morfologias para blendas poliméricas imiscíveis<sup>106</sup>

A morfologia em blendas poliméricas imiscíveis dependerá de fatores interfaciais<sup>111</sup>, da taxa e tempo de cisalhamento da mistura, da temperatura de mistura, e da relação de viscosidade entre os componentes. Resumidamente (Figura 16), a formação da morfologia do tipo dispersa em blendas é explicada da seguinte forma: o material de menor quantidade na blenda amolece ou funde, sendo então estirado na forma de camadas, que se rompem para formar fibras ou gotas (domínios dispersos). Estas gotas possuem tamanho definido por um equilíbrio entre coalescência e quebra, definido a forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos da fase discreta.

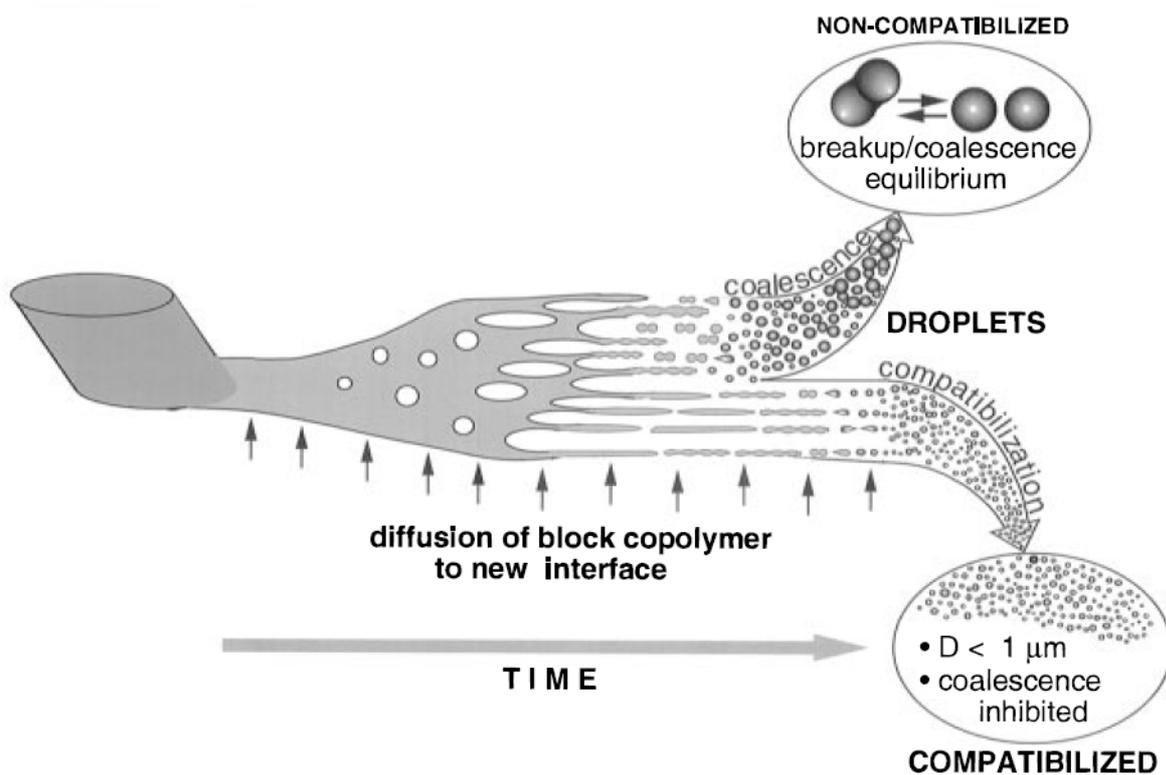


Figura 16: Esquema da formação da morfologia do tipo dispersa em blendas, conforme Macosko<sup>106</sup>

A presença de compatibilizante em blendas de polímeros imiscíveis, especialmente de copolímeros di-bloco, pode alterar a morfologia, reduzindo o tamanho da fase dispersa, aumentando a estabilidade e adesão interfacial, e aperfeiçoando as propriedades mecânicas<sup>112</sup>. O compatibilizante atua de forma a evitar a coalescência e crescimento desordenado dos domínios<sup>113,114</sup>. Os copolímeros podem ser adicionados à blenda<sup>115</sup> ou ainda serem formados *in situ*<sup>116</sup>. Quando o copolímero é adicionado como um terceiro componente, grande parte acaba formando sua própria micela, não se alocando na interface. Copolímeros de maior massa molar tem menor difusão e, por isso, tendem a permanecer nas micelas<sup>117</sup>. Copolímeros randômicos não formam micelas e rapidamente vão para a interface, mas não apresentam boa ancoragem<sup>118</sup>. A formação de copolímero *in situ*, por sua vez, ocorre somente na interface entre os polímeros sendo uma forma bastante eficiente de compatibilização<sup>119</sup>.

Em blendas compatibilizadas por copolímeros em bloco, Sundararaj e Macosko<sup>120</sup> explicaram a redução da coalescência através da interação estérica entre gotas (domínios), que resultam da compressão entre as camadas de copolímeros em bloco que estão aderidas às interfaces. Propõem que a redução da coalescência é mais eficiente com copolímeros em bloco de elevada massa molar. Por outro lado, Milner e Xi<sup>121</sup> propõem que a redução da coalescência por copolímeros em bloco seja devida à força induzida por um

gradiente de concentração de copolímero na interface. O gradiente seria causado pelo fluxo de duas gotas (domínios) que se aproximam. Propõem ainda que a concentração de copolímero em bloco necessária para prevenir a coalescência seja maior em altas taxas de cisalhamento.

### 2.5.1 Bioblendas de PLA com PS e ABS

Blendas entre polímeros que contêm ao menos um biopolímero como componente podem ser referidas com bioblendas. É considerado um biopolímero aquele que apresenta total ou parcial biodegradabilidade, ou é produzido total ou parcialmente a partir de fontes renováveis. É necessário que o teor de biopolímero na bioblenda seja relevante, ainda que não haja total consenso sobre o teor mínimo de biopolímero em uma blenda para que se considere como tal<sup>122</sup>. Neste estudo, apenas as composições contendo de 40 a 60% de PLLA foram consideradas como bioblendas, e aquelas contendo 10% de PLLA foram consideradas apenas como blendas.

Conforme Utracki<sup>123</sup>, blendas entre HIPS e PLLA podem ser classificadas como blendas poliméricas imiscíveis semicristalinas. Podem ainda ser classificadas com sistemas cristalino/amorfo, pois somente o PLLA é cristalizável, sendo o PLLA a matriz (caso da bioblenda 60%PLLA+40%HIPS) ou a fase dispersa (caso das bioblendas 40%PLLA+60%HIPS e 10%PLLA+90%HIPS). As propriedades dos artigos produzidos a partir destas blendas imiscíveis são governadas pela morfologia criada, esta sendo um resultado da interação de condições de processamento (temperatura, por exemplo) e as características inerentes dos polímeros, incluindo a cristalinidade. Em blendas imiscíveis, as fases são separadas no estado fundido, antes de iniciar a cristalização. A presença de um segundo componente amorfo (HIPS) pode alterar o processo normal de cristalização do PLLA, influenciando sua cinética, taxa de crescimento dos esferulitos, morfologia, entre outros. A cristalização também será influenciada por outros fatores, como composição da blenda, massa molar dos componentes, fenômenos de interface, tamanho dos domínios de cada fase e outros.

Blendas não compatibilizadas entre PS (homopolímero) e PLA foram reportadas com diferentes focos de investigação. Mohamed e demais autores<sup>124</sup> estudaram o nível de interação intermolecular por TGA (análise termogravimétrica), DSC (calorimetria exploratória diferencial) e espectroscopia fotoacústica no infravermelho. Hamad<sup>125</sup> descreveu o estudo reológico e avaliou as propriedades mecânicas para bioblendas de PS e PLA. Blendas de PLLA e PS foram obtidas por dissolução em dioxano e água com foco na geração de estruturas espumadas para aplicação em engenharia de tecidos (*scaffolds*)<sup>126</sup>. A segregação de fases em blendas de PLA e PS e o efeito do recozimento foram estudados via Microscopia de Força Atômica (AFM)<sup>127</sup>.

O uso de copolímero PS-*b*-PLLA com foco no estudo da compatibilização e análise morfológica de biblendas entre PS (homopolímero) e PLLA foi elegantemente reportado por Sarazin e Favis<sup>128</sup>. Um copolímero PS-*b*-PLLA de massa molar 24000-*b*-28000 g/mol foi fornecido pela empresa Polymer Source, mas não são informados detalhes de sua obtenção. As blendas foram preparadas via estado fundido em uma câmara de mistura, a 200°C por 7 minutos, com distintas proporções de PS e PLLA e 2,5 a 20% de PS-*b*-PLLA. Acompanhando o tamanho das fases, o autor observou que a eficácia do agente interfacial (copolímero PS-*b*-PLLA) é maior quanto maior o teor de PS na blenda. Em teores de 10 e 20% de PS, o copolímero afeta pouco o tamanho dos domínios de PS, enquanto para teor de 50% de PS, o compatibilizante reduz o tamanho do domínio por um fator de 2, conforme mostrado na Figura 17. A fase PS foi extraída com ciclohexano em um extrator Soxhlet, gerando uma estrutura microporosa interconectada de PLLA, com morfologia e tamanho de poros controlada pelo agente interfacial (copolímero PS-*b*-PLLA). O tamanho dos poros foi aumentado através do recozimento (*annealing*) da blenda a 200°C por 90 minutos.

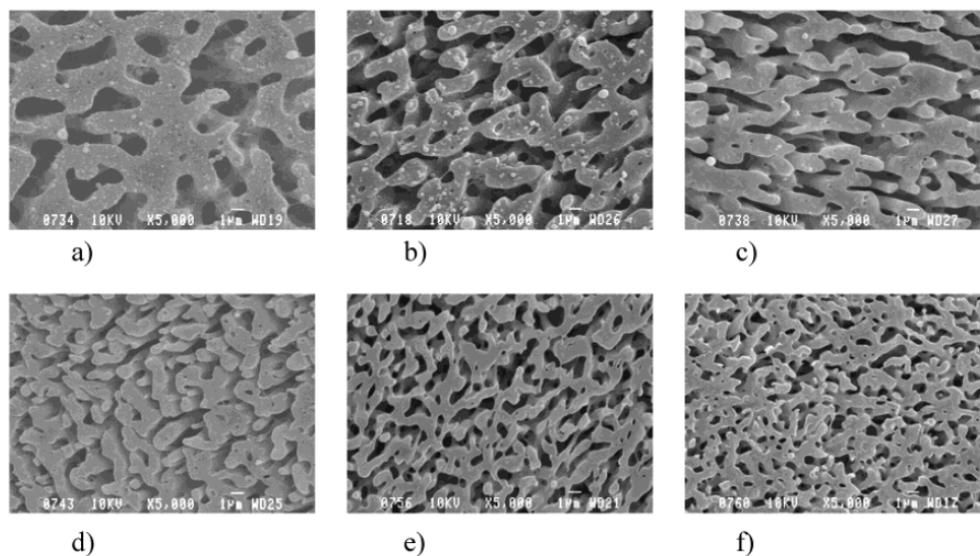


Figura 17: Imagens de MEV sobre a ação do copolímero PS-*b*-PLLA sobre a morfologia de blendas 50/50 PLLA/PS<sup>128</sup>

A compatibilização de blendas de PS com PHB (poli (3-hidroxibutirato)) por copolímero tribloco PS-PHB-PS foi estudada por Abdelwahab e demais autores<sup>129</sup>, com análise da morfologia por AFM e das propriedades térmicas por DSC. As blendas apresentaram menor cristalinidade da fase PHB e redução da rigidez pela adição do compatibilizante.

Valorizando o fato de o PLA ser um polímero de fonte renovável, blendas com diferentes teores de PLA e ABS foram estudadas por Vadori<sup>130</sup>, obtendo algumas composições com elevada resistência ao impacto. O estudo recomenda a utilização de um

agente compatibilizante para aperfeiçoamento de propriedades mecânicas e térmicas da blenda. O efeito de diversos agentes de compatibilização em blendas de PLA e ABS foi estudado por Jo e demais autores<sup>131</sup>. Uma composição contendo 50% de ABS e 50% de PLA, com ABS graftizado (G-ABS, 58% de butadieno) e 5% de copolímero SAN-GMA (copolímero estireno-acrilonitrila graftizado com anidrido maleico), e mais um aditivo para estabilização do PLA durante processamento, foi indicada para atender a especificação de peças de console automotivo.

O copolímero SAN-GMA também foi utilizado por Li<sup>132</sup> no processamento reativo de ABS e PLLA, juntamente com brometo etílico de trifetil fosfônio (ETPB) como catalisador, e as blendas compatibilizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, além de testes dinâmico-mecânicos e de resistência ao impacto. Os autores constataram que o tamanho dos domínios de ABS diminuíram com a adição de 5% do compatibilizante, levando a um aumento da resistência ao impacto em relação à blenda não compatibilizada. A Figura 18 mostra a imagem de MET da blenda com 70% PLLA/30% ABS não compatibilizada (a) e 70% PLLA/30% ABS compatibilizada por 5% de SAN-GMA.

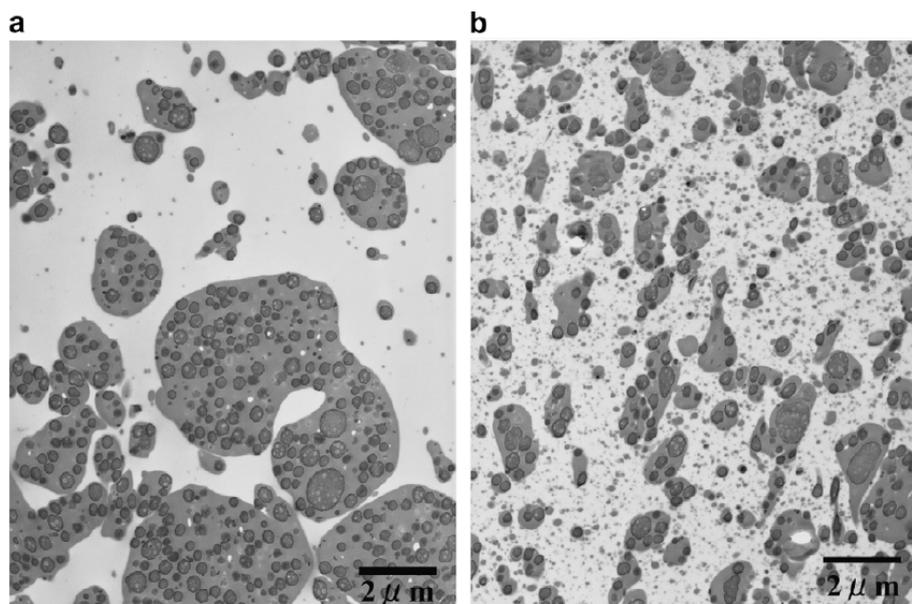


Figura 18: Imagem de MET de blenda com 70% PLLA/30% ABS não compatibilizada (a) e 70% PLLA/30% ABS compatibilizada por 5% de SAN-GMA<sup>132</sup>

Blendas produzidas por mistura em solução entre PLLA e polietileno (PE) de baixa densidade<sup>133</sup> e com PE linear de baixa densidade<sup>134</sup> foram compatibilizadas por copolímero PE-*b*-PLLA, com ganhos de resistência ao impacto em relação ao PLLA e às blendas não compatibilizadas. O copolímero foi sintetizado a partir da polimerização por abertura de anel do lactídeo por PE com terminação OH.

Até o momento, não foi identificado nenhum registro de estudo usando o HIPS em blendas com PLA, e tampouco de sua versão compatibilizada por copolímero PS-*b*-PLA, focos deste estudo.

### 3 OBJETIVOS:

#### OBJETIVO PRINCIPAL:

- Obter bioblendas de PLLA e HIPS compatibilizadas por copolímero PS-*b*-PLA, avaliar a sua morfologia e a relação com as propriedades mecânicas e térmicas.

#### OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Aumentar a conversão e simplificar a ATRP-ARGET do estireno para obtenção de PS com terminação funcionalizada.
- Estabelecer uma rota sintética para obter copolímero PS-*b*-PLA a partir de PS funcionalizado obtido via ATRP.
- Obter bioblendas de HIPS e PLLA em diferentes proporções através dos métodos de mistura via fundido e de polimerização *in situ* do estireno com PLLA e PB.
- Avaliar a eficiência de PS-*b*-PLA como compatibilizante de bioblendas de HIPS e PLLA de diferentes proporções.
- Avaliar as principais propriedades mecânicas e térmicas das bioblendas entre HIPS e PLLA e suas versões compatibilizadas por PS-*b*-PLA.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL:

### 4.1 PREPARO DE REAGENTES E MATERIAIS

O estireno obtido junto à Innova S.A. foi previamente agitado com hidreto de cálcio durante 24 horas para a eliminação de água e destilado para remover inibidores e impurezas, através de uma destilação fracionada a vácuo. A purificação do CuBr foi realizada por lavagem com ácido acético, secagem com etanol absoluto, lavagem com éter etílico e secagem no vácuo.

Os seguintes reagentes, solventes e polímeros foram usados tal como recebidos: 2-bromoisobutirato de etila (EBiB, Aldrich), pentametildietilenotriamina (PMDETA, Aldrich), tris[2-(amino)etil]amina (TREN, Aldrich), 2-etilexanoato de estanho (II) ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ), cloreto de estanho dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 2,2,2-tribromoetanol (Aldrich), borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ), bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), etilenoglicol, trietilamina, etanolamina, ácido láctico, álcool alílico, ácido acético, ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), acetonitrila, acetato de etila, formaldeído, tetrahidrofurano (THF), tolueno, xileno, dimetilformamida (DMF), diclorometano, etilbenzeno (EB, fornecido pela Innova S.A.), anisol (Merck), HIPS Innova R 870E (fornecido pela Innova S.A), polibutadieno (PB), PLLA Purac L100IXS (referido como PLLA).

O D,L-Lactídeo foi adquirido da empresa Alfa Aesar e o L-lactídeo da Purac. Ambos foram purificados através de recristalização em acetato de etila, o qual foi previamente seco por destilação sob atmosfera inerte de argônio utilizando pentóxido de fósforo como agente dessecante.

#### 4.1.1 Ligante tris[2-(dimetilamino)etil]amina ( $\text{Me}_6\text{TREN}$ )

O ligante  $\text{Me}_6\text{TREN}$  foi sintetizado de acordo com Britovsek<sup>135</sup> (Figura 19) pela reação de 49 mL de formaldeído (37%) aquoso com 3 mL de TREN, em ácido acético (135 mL) e acetonitrila (600 mL). O sistema foi mantido em agitação por uma hora e resfriado a 0°C. Após foi adicionado lentamente 10g de  $\text{NaBH}_4$ , agitado por 48 horas e os solventes foram removidos. Basicou-se o sistema fortemente com  $\text{NaOH}$  até pH = 14. O ligante foi extraído 3 vezes com diclorometano e seco com  $\text{MgSO}_4$ . Os resíduos foram evaporados, dissolvidos em pentano, filtrados e o solvente eliminado novamente. Obteve-se 4,32g de ligante, com rendimento de 94%. A Figura 20 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $\text{RMN}^1\text{H}$ ) do ligante obtido, mostrando os sinais dos H de  $\text{CH}_3$  entre 2,1 e 2,1 ppm, e dos H de  $\text{CH}_2$  entre 2,3 e 2,6 ppm.

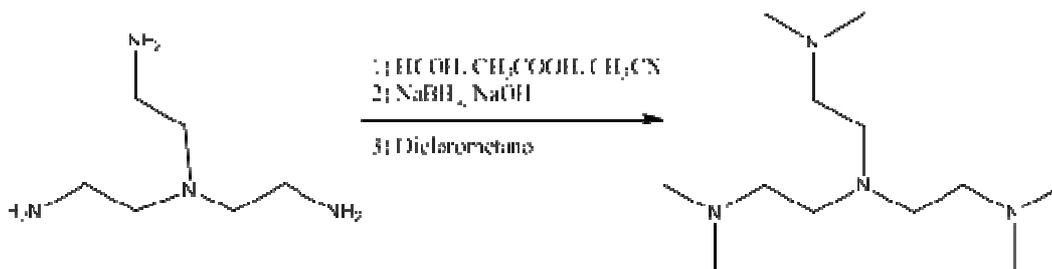


Figura 19: Síntese do ligante Me<sub>6</sub>TREN

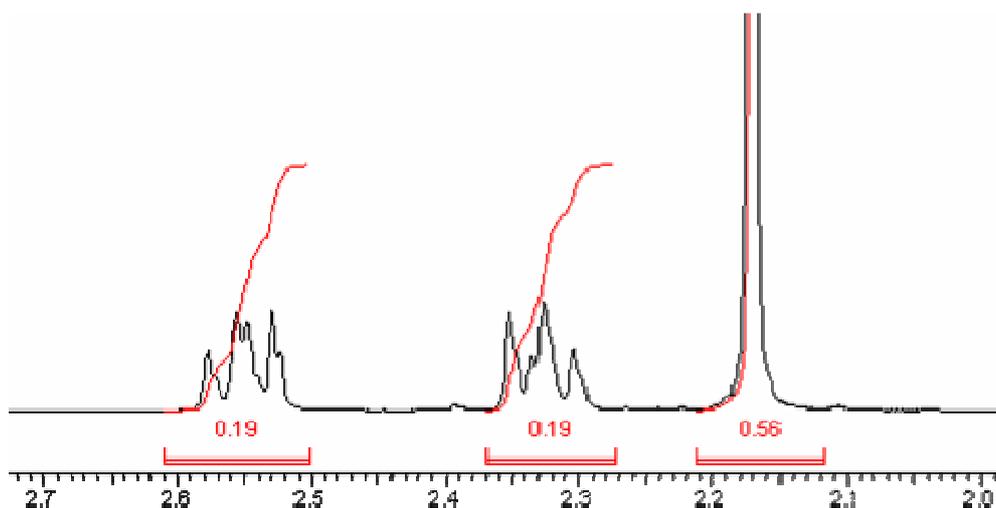


Figura 20: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do Me<sub>6</sub>TREN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

#### 4.1.2 2-Bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI)

Com o objetivo de obter PS com funcionalidade hidroxila (OH-PS-Br) foi sintetizado o iniciador 2-bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI), Figura 21, de acordo com a metodologia descrita por Nicolaÿ e demais autores<sup>136</sup>.

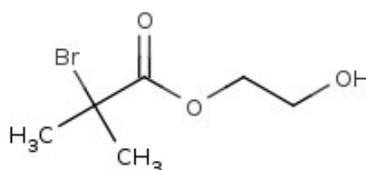


Figura 21: Estrutura do 2-bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI)

Foram misturados e resfriados em banho de gelo os reagentes etilenoglicol anidro (150,65g), trietilamina anidra (14mL) e THF seco (50mL). Sob agitação, 6g de brometo de isobutirila diluídos em 25mL de THF seco foram adicionados lentamente à mistura reacional lentamente. A mistura foi mantida sob agitação durante 1 h no banho de gelo e por mais 16 h a temperatura ambiente. Após, foram adicionados 800mL de água, e extraída com diclorometano (6x50mL). As frações orgânicas foram unidas e lavadas com solução aquosa ácida (pH = 4). A mistura foi seca com MgSO<sub>4</sub> e evaporada, gerando um produto líquido de

cor amarela. Após purificação em coluna cromatográfica, o rendimento foi de 47%. Na Figura 22 é apresentado o espectro de RMN<sup>1</sup>H, confirmando a formação do produto.

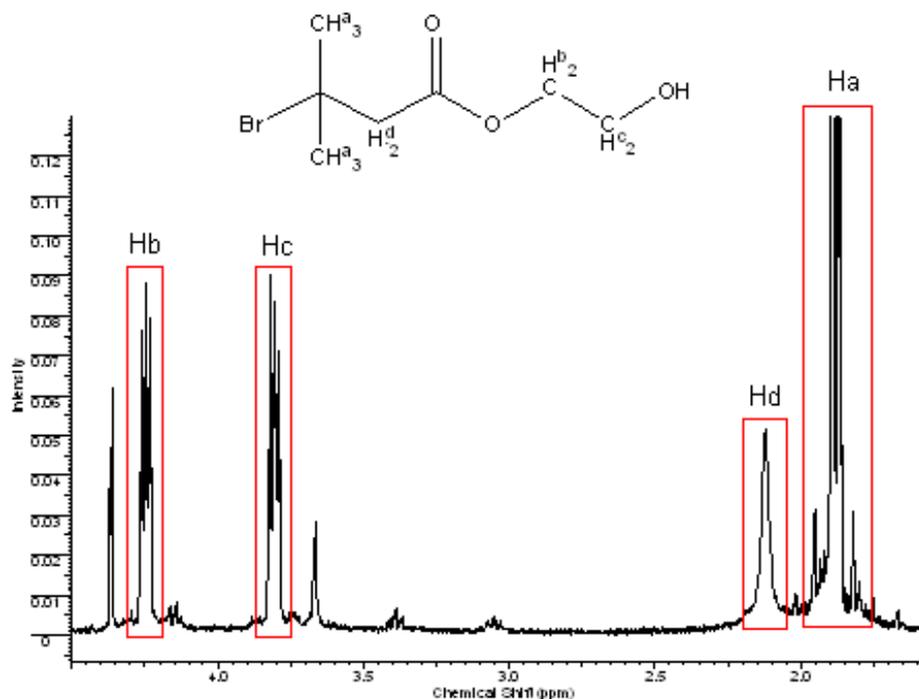


Figura 22: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do HEBI (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)

#### 4.1.3 Poli (ácido láctico)

O PLA de massa molar (Mn) de 7000 g/mol foi obtido por policondensação, sendo referido como PLA de baixa massa molar. O procedimento adotado para esta etapa consistiu na utilização de uma solução aquosa de ácido láctico 85%, na presença de 0,2% de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O como catalisador e xileno como solvente (Figura 23).

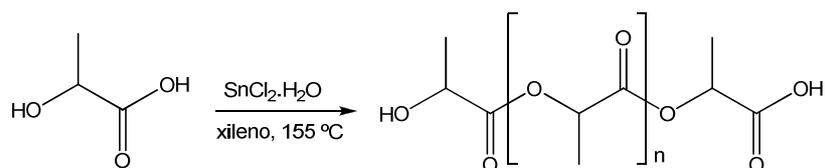


Figura 23: Esquema de reação para a obtenção de PLA por policondensação

Para esta reação, 10 g do monômero foram adicionados a um balão contendo 20mg SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e 60mL de xileno. Ao balão da reação foi adaptado um sistema de refluxo do tipo Dean-Stark e a temperatura do sistema foi elevada para 155 °C, por um período de 5h, utilizando aquecimento em banho de silicone e agitação magnética. Ao final da reação, a mistura reacional foi concentrada à metade do volume inicial e o polímero precipitado em metanol. O polímero foi coletado por meio de filtração à pressão reduzida, lavado com pequenas porções de metanol e seco sob pressão reduzida.

## 4.2 POLIMERIZAÇÃO ATRP-ARGET e ATRP CONVENCIONAL

Para a polimerização ATRP-ARGET foram preparadas soluções de CuBr/Me<sub>6</sub>TREN, iniciador e Sn(EH)<sub>2</sub> em estireno, com objetivo de diluir os reagentes puros e facilitar a manipulação da pequena quantidade de reagentes utilizada nas reações. Os reagentes, diluídos em estireno, foram transferidos para um balão vedado através de micro-seringas purgadas com argônio. Todo o sistema foi purgado com argônio sob agitação magnética, salvo testes específicos em atmosfera oxidativa, e a temperatura controlada por banho de silicone. A temperatura padrão de polimerização foi de 90°C, com testes realizados também a 95 e 100°C. Para as reações em solução, anisol ou EB foram usados em volume de 75% em relação ao estireno. A reação foi interrompida quando o meio se tornou muito viscoso, então o polímero foi solubilizado com tolueno e precipitado em etanol.

Em resumo, as seguintes condições para ATRP-ARGET padrão em massa foram utilizadas: temperatura de 90°C, estireno destilado, atmosfera inerte, relação de CuBr : Me<sub>6</sub>TREN : iniciador : Sn(EH)<sub>2</sub> de 0,01 : 0,1 : 1 : 0,1 : 100 (monômero estireno), com objetivo de obter Mn de 10000 g/mol em conversão de 100%. A relação entre os reagentes está expressa em forma de equivalente.

Em resumo, as seguintes condições para ATRP-ARGET padrão em solução foram utilizadas: 75% de solvente, temperatura de 90°C, estireno destilado, atmosfera inerte, relação CuBr : Me<sub>6</sub>TREN : iniciador : Sn(EH)<sub>2</sub> de 0,01 : 0,1 : 1 : 0,1 : 500 (monômero estireno), com objetivo de obter Mn de 50000 g/mol em conversão de 100%.

O grau de conversão do estireno na ATRP-ARGET foi calculado por RMN<sup>1</sup>H, através da relação dos hidrogênios da ligação dupla no monômero (Hb, Hc e Hd) com os hidrogênios do anel benzênico (Ha) presentes tanto no monômero como no polímero, conforme mostrado na Figura 24.

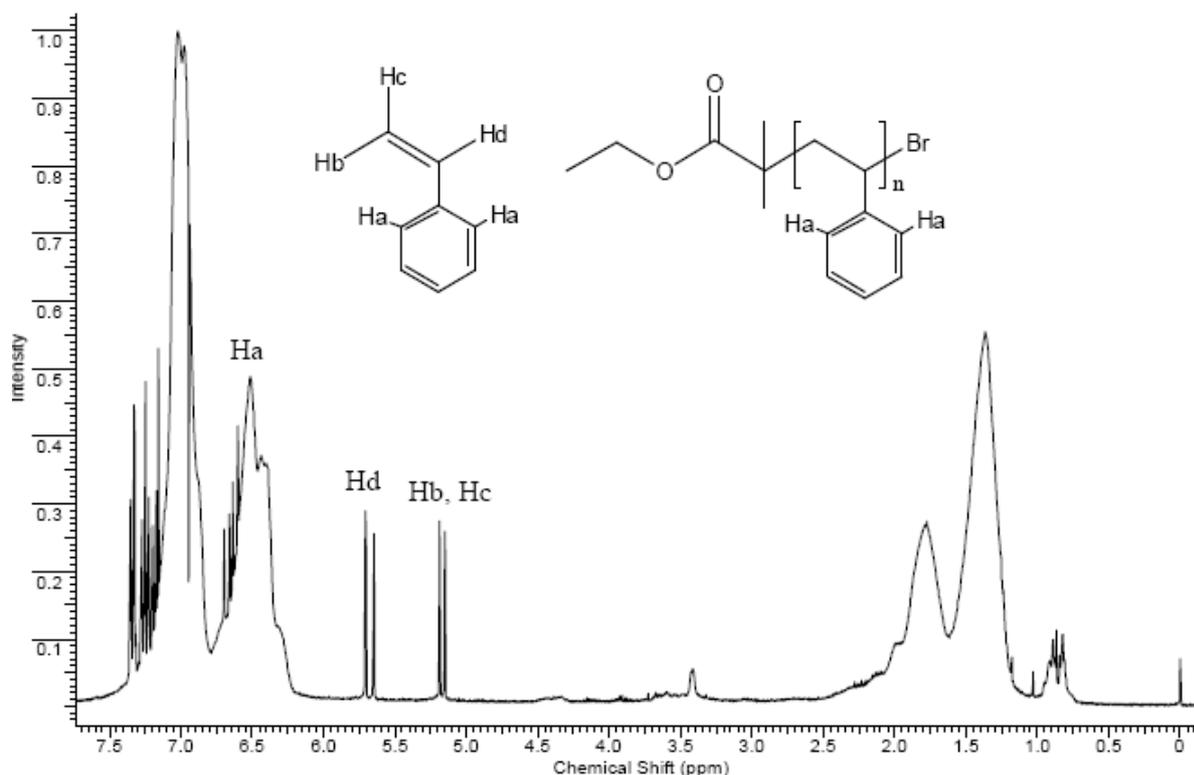


Figura 24: Espectro RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) do PS sintetizado via ATRP mostrando os sinais dos hidrogênios empregados para a determinação da conversão

A polimerização ATRP convencional do estireno foi realizada utilizando o sal CuBr como ativador e ligante PMDETA, a uma temperatura de 90°C por 4h na proporção molar monômero:iniciador:CuBr:PMDETA de 100:1:1:1. O grau de funcionalidade terminal foi avaliado via extensão de cadeia (item 4.2.1) e por RMN<sup>1</sup>H (item 4.2.2).

#### 4.2.1 Extensão de cadeia

Para a extensão de cadeia empregou-se o PS-Br como macroiniciador em uma ATRP-ARGET em condição padrão, ou seja, temperatura de 90°C, estireno destilado, atmosfera inerte, relação CuBr : Me<sub>6</sub>TREN : macroiniciador : Sn(EH)<sub>2</sub> de 0,01 : 0,1 : 1 : 0,1 : 100 (monômero estireno), com objetivo de obter um novo bloco de PS com Mn de 10000 g/mol em conversão de 100%.

#### 4.2.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H)

A funcionalidade caracteriza a quantidade de cadeias de PS que apresentam a terminação bromada. Foi determinada pela relação do hidrogênio do carbono ligado ao bromo em torno de 4.5 ppm (Hf) com os hidrogênios do polímero referentes ao iniciador em 3,6 ppm (Ha) EBIB, identificados na Figura 25, presentes tanto nas cadeias com ou sem terminação bromada, através da seguinte fórmula: % = [Hf/(Ha/2)]x100.

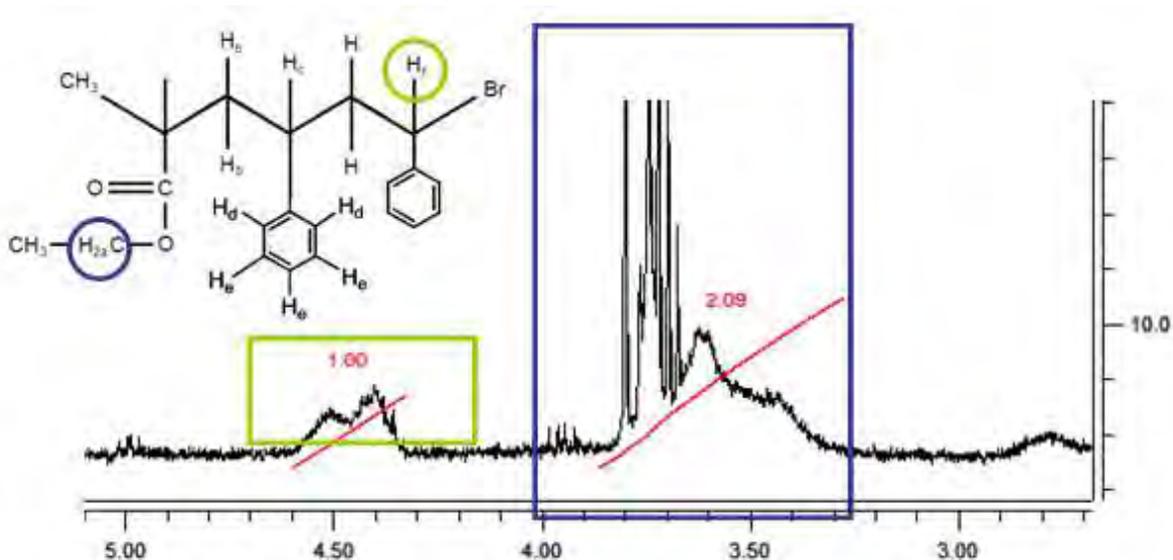


Figura 25: Espectro RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) do PS sintetizado via ATRP-ARGET mostrando os sinais dos hidrogênios empregados na determinação da funcionalidade

Entretanto, a determinação da funcionalidade do PS através da técnica de RMN<sup>1</sup>H é precisa apenas para Mn até 3000 g/mol<sup>137</sup>. O princípio da conservação de halogênio foi desenvolvido por Wang e Matyjaszewski<sup>138</sup> com o objetivo de quantificar a funcionalidade terminal halogenada por ATRP, relacionando o nível de funcionalidade com as reações de terminação e transferência.

As análises foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian 300, operando a 300 MHz, para soluções em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) em tubos de 5 mm.

#### 4.3 ALTERAÇÃO DA FUNCIONALIDADE DE PS-Br

Para a substituição nucleofílica do bromo terminal com etanolamina, PS-Br (0,064 mmol) foi dissolvido em dimetilformamida (DMF) e misturado à etanolamina (0,64 mmol) e trietilamina (1,92 mmol). O sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente por 48 horas. O esquema da reação é mostrado na Figura 48.

Para reação com álcool alílico, o PS-Br foi usado como macroiniciador de uma reação ATRP-ARGET em condição padrão. Após duas horas de reação, foi adicionado o álcool alílico e a reação prosseguiu a mesma temperatura até completar 24 horas. O esquema da reação é mostrado na Figura 51.

Para a solvólise, um sistema contendo PS-Br (7 mmol), 1,4-dioxano (15 mL), CaCO<sub>3</sub> (3,66 g) e água (15 mL) foi mantido em refluxo durante 24 horas. O sistema foi resfriado à temperatura ambiente e os solventes foram evaporados. A fase orgânica foi extraída com

diclorometano e os sólidos dissolvidos com HCl diluído. O produto foi lavado com  $\text{NaHCO}_3$ , filtrado e seco a temperatura ambiente. O esquema da reação é mostrado na Figura 54.

#### 4.4 OBTENÇÃO DE COPOLÍMERO PS-*b*-PLA

##### 4.4.1 VIA ACOPLAMENTO

Para a reação de acoplamento, PS funcionalizado e PLA de baixa massa molar na relação 1:2 foram dissolvidos em xileno com 0,2% em massa de catalisador  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e mantidos à 170°C sob agitação durante 48 horas. Após, o copolímero foi precipitado em etanol e seco sob vácuo. O esquema da reação é mostrado na Figura 56.

##### 4.4.2 VIA ABERTURA DE ANEL DO LACTÍDEO POR OH-PS-Br

A obtenção de PS-*b*-PLA foi realizada em 2 etapas. A primeira etapa foi a obtenção do PS com terminação OH (OH-PS-Br) via ATRP do estireno com iniciador funcionalizado (HEBI ou 2,2,2-tribromoetanol), com procedimento anteriormente relatado. Na segunda etapa o OH-PS-Br foi usado como iniciador da polimerização por abertura de anel dos isômeros cíclicos D,D-, o L,L- e o D,L-lactídeo (meso) (ver estruturas químicas na Figura 10). Em um balão de rosca sob atmosfera de argônio, adicionou-se 1,43 mmol do iniciador OH-PS-Br ( $M_n$  7000 g/mol), 0,076 mmol de lactídeo e 1,43 mmol de catalisador  $\text{Sn}(\text{EH})_2$ , com solubilização total do sistema em tolueno seco. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e aquecimento a 165°C durante 2 horas. O produto foi precipitado em etanol, filtrado e seco a pressão reduzida. Para obtenção do copolímero identificado como PS-PLA 10, com maior massa molar, foram usadas as seguintes proporções molares: 0,57 mmol do iniciador OH-PS-Br ( $M_n$  7000 g/mol), 0,12 mmol lactídeo e 0,57 mmol de catalisador  $\text{Sn}(\text{EH})_2$ .

A obtenção de PS-*b*-PLA também foi realizada de forma sequencial em único reator (balão), em procedimento conhecido como *one pot synthesis*, termo pioneiramente cunhado por Mecerreyes e demais autores<sup>139</sup>. A primeira reação de ATRP do estireno foi realizada em um balão de rosca de 10 mL, no qual se adicionou CuBr, PMDETA, e estireno na proporção 1:1:100. A mistura foi mantida sob agitação e fluxo de argônio por 3 minutos, em seguida foi adicionado o iniciador 2,2,2 tribromoetanol e a temperatura elevada até 90°C. Após 4h, no mesmo balão, a segunda reação foi realizada através de polimerização por abertura de anel do lactídeo. O balão foi ligeiramente aberto para adicionar o lactídeo e tolueno suficiente para solubilizar o sistema reacional. Após, o  $\text{Sn}(\text{EH})_2$  foi adicionado e a temperatura foi elevada para 165°C por 2 h.

A composição molar e mássica dos copolímeros foi determinada por RMN<sup>1</sup>H, usando áreas das integrais referentes a um hidrogênio de cada copolímero (AH). A referência usada

para o PS foram os sinais relativos aos hidrogênios aromáticos do PS entre 6,2 e 6,8 ppm (Ha, Figura 24) e para o PLA o sinal referente ao hidrogênio metínico entre 5,3 e 5,5 ppm (H11, Figura 26). A fração molar correspondente a cada bloco pode ser calculada conforme as equações abaixo:

- $\text{HaPS} = A1/2$
- $\% \text{ PLA molar} = [\text{H } 11 / (\text{H}11 + \text{HaPS})] \times 100$

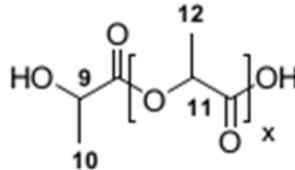


Figura 26: Estrutura do PLA mostrando o H11, hidrogênio metínico empregado para a determinação da composição

Para o cálculo da fração mássica, multiplica-se a fração molar obtida nas equações acima pela massa molar da unidade repetitiva correspondente:

- $T = (\% \text{PS molar} \times 104) + (\% \text{PLA molar} \times 72)$
- $\% \text{PS mássico} = (\% \text{PS molar} \times 104) / T$
- $\% \text{PLA mássico} = (\% \text{PLA molar} \times 72) / T$

A conversão % de lactídeo em PLA também foi determinada por RMN<sup>1</sup>H, exemplificada na Figura 27 para o PS-PLA 10. O cálculo se baseia na relação do sinal referente aos hidrogênios metínicos do lactídeo (HLact, entre 5,0 e 5,1 ppm) e do PLA (H11 da Figura 26):

- $\text{HLact} = A1/2$
- $\% \text{ conversão lactídeo em PLA} = [\text{HLact} / (\text{HLact} + \text{H}11)] \times 100$

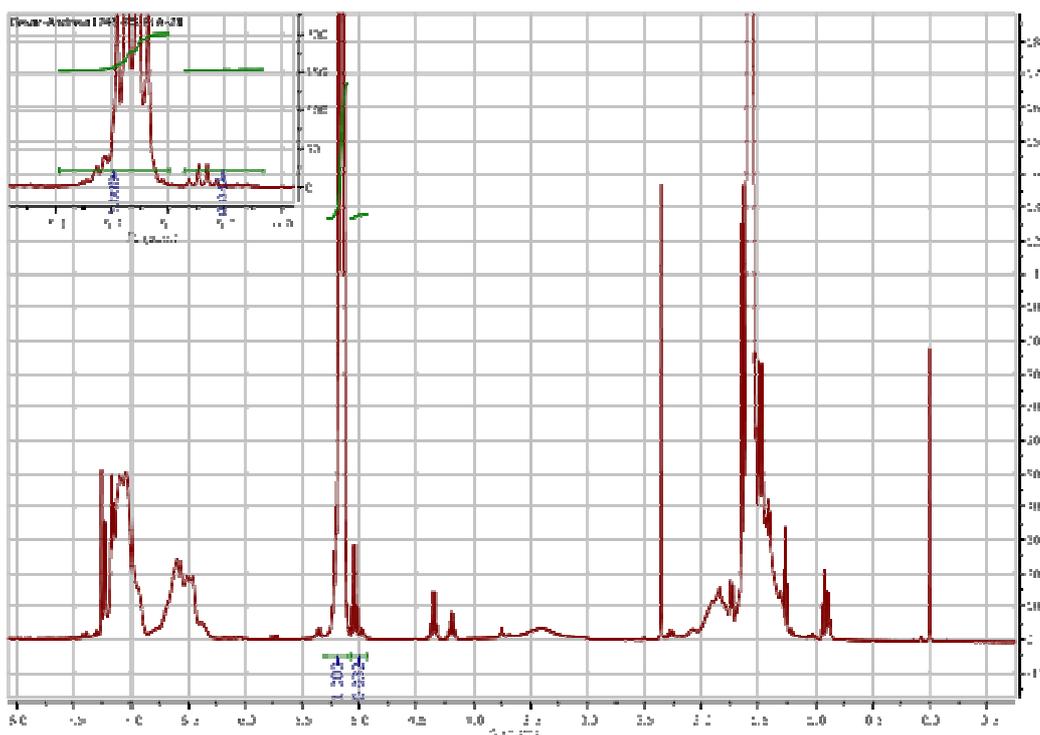


Figura 27: Espectro RMN<sup>1</sup>H (250MHz, CDCl<sub>3</sub>) do PS-PLA 10, mostrando os sinais dos hidrogênios empregados na determinação de conversão de lactídeo em PLA

#### 4.4.3 VIA ATRP DO ESTIRENO POR PLA-Br

A obtenção do copolímero PLA-*b*-PS foi realizada em 2 etapas, conforme esquema da Figura 28. Na primeira etapa, PLA-Br foi obtido pela reação de polimerização por abertura de anel do DL-lactídeo usando o iniciador 2,2,2-tribromoetanol, Sn(EH)<sub>2</sub> como catalisador, na temperatura de 160°C por 4 horas, e o polímero PLA-Br obtido foi precipitado em etanol. Na segunda etapa, o PLA-Br foi usado como macroiniciador da ATRP do estireno, utilizando CuBr<sub>2</sub> como ativador e como ligante o PMDETA, a uma temperatura de 90°C por 4h. Um procedimento para obtenção de PLA-Br já foi reportado<sup>140</sup> usando o brometo de 2-bromo-isobutila para funcionalizar o PLA, e com 2,2,2 tribromoetanol para iniciar a polimerização de lactídeo e posterior ATRP para formação de copolímero PLLA-*b*-PMMA<sup>141</sup>. Não foram encontrados registros do uso desta rota sintética para obtenção de copolímero PLA-*b*-PS.

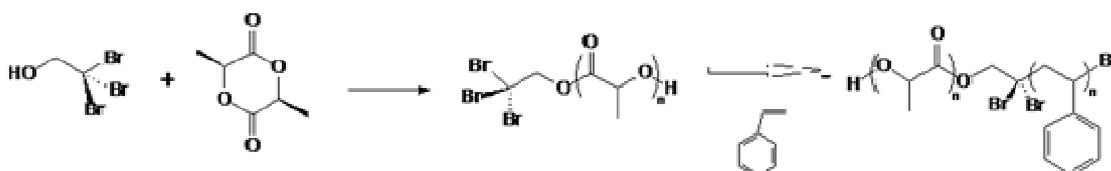


Figura 28: ATRP do estireno iniciada por PLA-Br, com obtenção de copolímero PLA-*b*-PS

## 4.5 OBTENÇÃO DE BIOBLENDAS ENTRE HIPS E PLLA.

### 4.5.1 Polimerização *in situ*

O PLA foi dissolvido em estireno, ou juntamente com 5,6% de PB em estireno, de 60 a 80°C por 4h em um reator de 1,8L, sob agitação mecânica. A iniciação foi feita por peróxido (1,1-di(ter-butilperoxi)ciclohexano)) e a reação mantida a 112°C por 5h, para então ser devolatilizada entre 210 e 230°C sob vácuo para remoção de estireno não reagido<sup>142</sup>.

### 4.5.2 Via estado fundido

Misturas em diferentes proporções mássicas de PLLA e HIPS, com e sem PS-*b*-PLA, foram preparadas em uma câmara de mistura HAAKE da PolyLab Systems, a 180°C e a 210°C por 10 minutos, com enchimento da câmara de 70%, a 60 rpm. O PLLA foi previamente desumidificado por 2h a 70°C para minimizar hidrólise durante a mistura. Os ensaios para simulação de processamento foram realizados por prensagem de placas com 4mm durante 10 minutos a 180°C, com resfriamento ao ar e com água. As bioblendas foram prensadas e os corpos-de-prova foram usinados para avaliação de resistência ao impacto e propriedades térmicas, conforme normas indicadas na seção 4.6.4. Algumas composições não compatibilizadas foram obtidas em maior quantidade através de mistura em extrusora monorosca HAAKE da PolyLab Systems V3.1, peletizadas após banho de resfriamento com água, e após prensadas (0,5 mm de espessura) para termoformagem de copos de 300 mL. As condições de termoformagem foram as típicas usadas para produção de copos de HIPS, com molde a 15°C e aquecimento até amolecimento da chapas.

## 4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

### 4.6.1 Massa molar e polidispersidade

A massa molar numérica média ( $M_n$ ) e a polidispersidade (PDI) foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), em um cromatógrafo GPC Viscotek VE 2001 com detector triplo (índice de refração, viscosimétrico e por espalhamento de luz) Viscotek TDA 302, equipado com colunas de PS/divinilbenzeno. Somente no caso das amostras de HIPS obtidos por polimerização, o  $M_n$  e a PDI foram determinados em um cromatógrafo GPC Waters equipado com quatro colunas empacotadas com PS/divinilbenzeno da Waters, com diferentes porosidades (coluna linear,  $10^5$ ,  $10^4$  e  $10^3$  Å Waters Styragel) e detector de índice de refração Waters 410. Para ambos os cromatógrafos, a amostra de polímero (aproximadamente 10 mg) foi solubilizada em THF destilado e desgaseificado. A medida foi realizada tendo como eluente o THF, na vazão de 1mL/min, a 45°C de temperatura interna das colunas. A calibração foi realizada com

amostras padrões de PS. Somente para o PLLA de alta massa molar, que é insolúvel em THF, foi usado clorofórmio como solvente e eluente.

#### **4.6.2 Análise térmica: TGA (análise termogravimétrica) e DSC (calorimetria exploratória diferencial)**

A análise de DSC das biblendas e dos copolímeros PS-*b*-PLA foi realizada em um calorímetro TA Instruments 2010, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min sob atmosfera de N<sub>2</sub>. A análise de termogravimetria foi realizada em um TGA Q50 TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### **4.6.3 Análise de morfologia por imagem**

##### **4.6.3.1 Microscopia Ótica (MO):**

As imagens de MO ótica foram obtidas de um microscópio Leica DMLM, em cortes com espessura de 1,5µm obtidos em um micrótomo. Os cortes foram colocados entre 2 lâminas de vidro com uma gota de solução contraste com índice de refração de 1,590 contendo iodeto de mercúrio e iodeto de potássio dissolvidos em glicerina.

##### **4.6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para análise de MEV dois métodos de preparo de amostra foram aplicados, conforme as micrografias da Figura 29 para a biblenda PLLA:HIPS 60:40 com 10% de PS-PLA 9 como exemplo:

a) superfície de fratura em N<sub>2</sub> líquido, metalizada com platina. É possível identificar as fases, mas o método é menos reprodutível por necessitar de fratura, além de necessitar metalização.

b) cortes de aproximadamente 1 micron foram obtidos no ultramicrotomo, a partir de blocos anteriormente manchados por 48h em solução aquosa com 5% de tetróxido de ósmio (OsO<sub>4</sub>), sem metalização, e coletados sobre *waffers* de silício. Por este método foi possível identificar desde os maiores até os menores domínios de HIPS dispersos na matriz de PLLA. As fases são nitidamente identificadas, permitindo inclusive a identificação dos domínios de PB do HIPS. Por não necessitar metalização, este foi o método escolhido para as análises.

As análises foram realizadas em um microscópio Hitachi SU8000, com baixa voltagem para evitar efeitos elétricos na superfície das amostras.

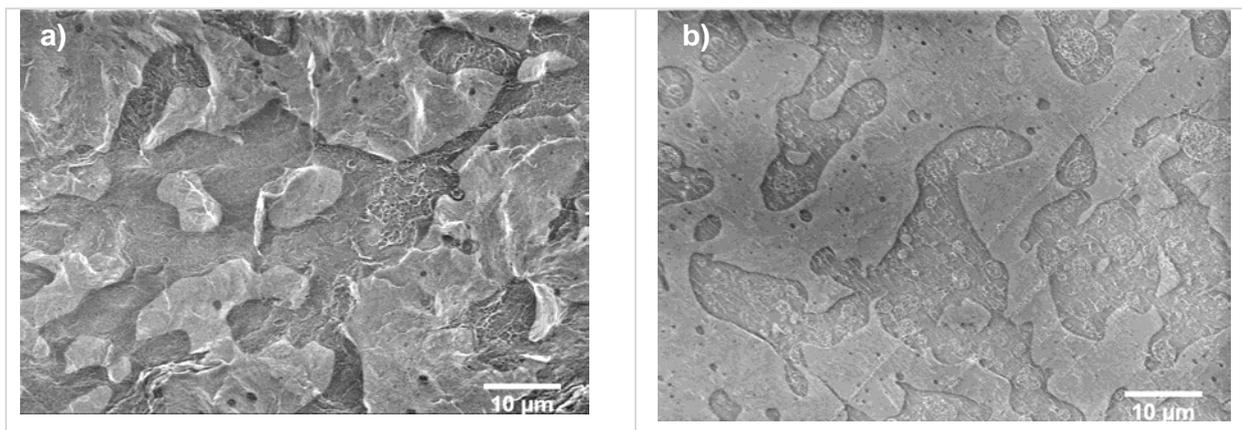


Figura 29: Micrografias de MEV obtidas por diferentes métodos de preparo a) superfície de fratura em N<sub>2</sub> líquido recoberta com Platina e b) cortes de 1 micron obtidos no ultramicrotomo

Adicionalmente, em alguns casos, a superfície da amostra foi polida em ultramicrotomo e a fase PLLA foi extraída por solução de NaOH 1% a 60°C por 30 minutos. Neste caso, as amostras foram metalizadas e analisadas com voltagem de 10 kV.

#### 4.6.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para análise de MET as bioblendas foram obtidos cortes de 60 a 90 nm em ultramicrotomo Leica Ultracut UCT a 0,8 mm/s, e os cortes coletados em telas de cobre de 300 mesh para análise em microscópio eletrônico de transmissão Jeol JEM 1400 a 120 Kv. Diferentes temperaturas de corte e métodos de manchamento seletivo das fases foram aplicados até a definição da metodologia. Na Figura 30, para a bioblenda PLLA:HIPS 60:40 compatibilizada com 10% de PS-PLA 9 obtida a 180°C, são apresentadas as micrografias e o método aplicado:

- a) Corte de 60 a 70 nm em ultramicrotomo com acessório criogênico a -60°C, manchamento com vapor de tetróxido de rutênio (RuO<sub>4</sub>) por 30 minutos. O corte apresentou qualidade aceitável, mas o procedimento demanda muito tempo e é de difícil reprodução. O manchamento permitiu a identificação das fases PS (em preto) e PLLA (em cinza), mas não permitiu diferenciar as partículas de PB dispersas na matriz de PS (HIPS). O RuO<sub>4</sub> é usado como agente de manchamento para diversos polímeros, e no caso do PS, a ligação se dá com as duplas ligações do anel benzênico<sup>143</sup>.
- b) Pré-manchamento da amostra em solução aquosa com 5% de tetróxido de ósmio (OsO<sub>4</sub>) por 48h. O objetivo deste pré-manchamento é permitir a reação do OsO<sub>4</sub> com as duplas ligações do PB, permitindo o seu manchamento e tornando a amostra mais rígida, facilitando o corte à temperatura ambiente. Após, lavagem da amostra com água para retirar resíduos de OsO<sub>4</sub>, que apresenta altíssima toxicidade. Toda

esta manipulação é feita em capela. Após, corte de 60 nm em ultramicrotomo a temperatura ambiente. O manchamento foi eficiente, mas o filme não apresentou suficiente integridade.

- c) Idem ao item b, mas com corte mais espesso, de 90 nm em ultramicrotomo a temperatura ambiente. O manchamento foi eficiente e o filme apresentou integridade, permitindo a identificação das partículas de PB (em preto) dispersas na fase PS (em cinza escuro), e do PLLA (em cinza claro). Este foi o procedimento adotado para as bioblendas neste estudo.

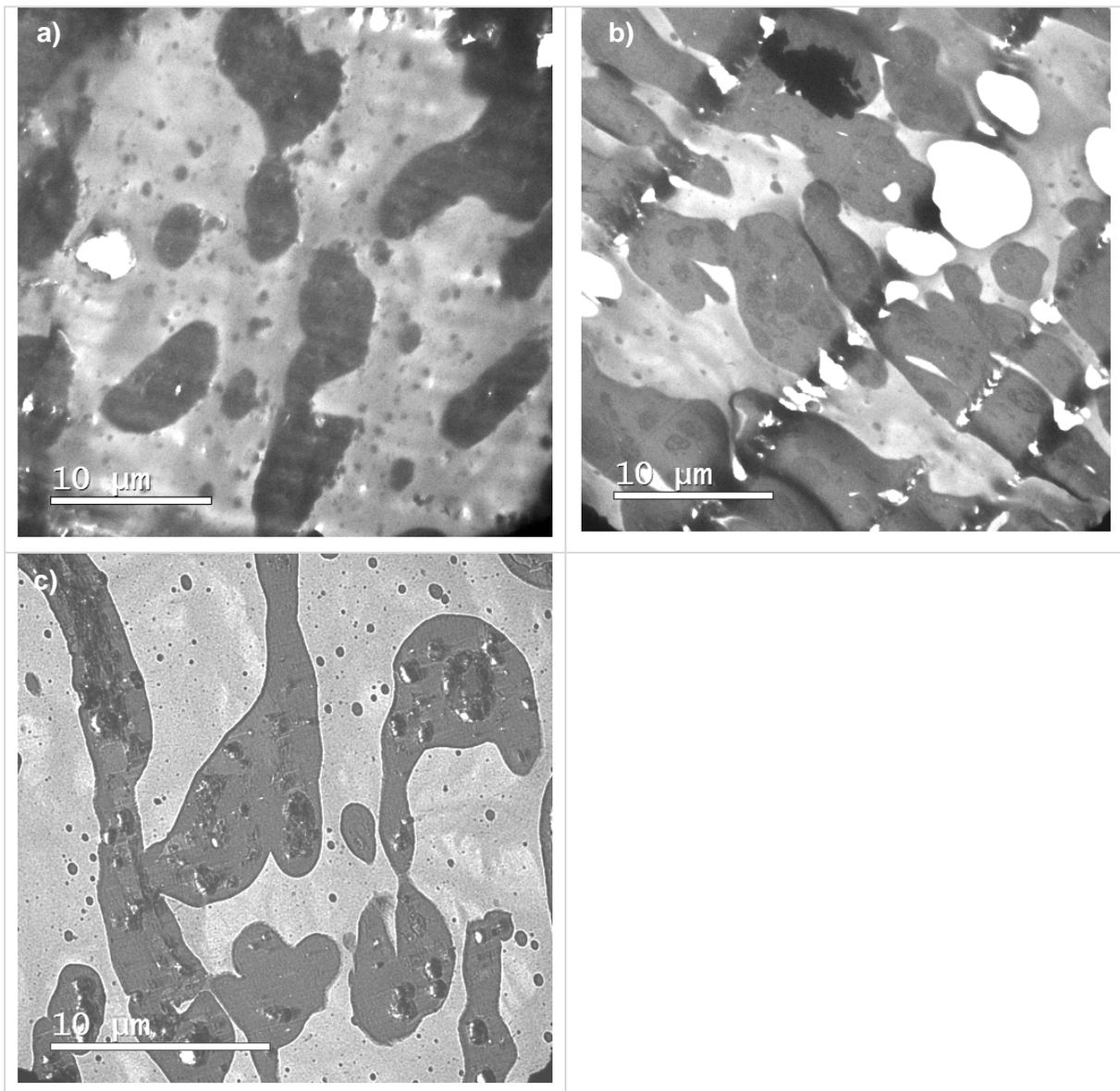


Figura 30: Micrografias de MET obtidas por diferentes métodos de corte e manchamento: a) 60 nm crio ultramicrotomo e manchamento com  $\text{RuO}_4$ , b) 60 nm, 48h em  $\text{OsO}_4$  e c) 90 nm, 48h em  $\text{OsO}_4$

Para os copolímeros PS-*b*-PLA, as micrografias foram realizadas a partir de filmes obtidos pelo método conhecido por *drop casting*. A amostra foi dissolvida em CHCl<sub>3</sub>, e uma gota da solução depositada sobre uma tela de vidro. O microfilme formado foi removido em um pote com água e o filme sobrenadante foi “pescado” por uma tela de cobre de 400 mesh. O microfilme foi, então, submetido ao vapor de solução aquosa de RuO<sub>4</sub> por 30 minutos para manchamento da fase PS.

O preparo de amostras e análise em microscópio eletrônico, tanto MEV quanto MET, foram realizados no Max Planck Institute for Polymer Research, em Mainz/Alemanha.

#### 4.6.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para análise de AFM as superfícies foram polidas em ultramicrótomo e analisadas em um equipamento 5500 AFM da Agilent Technologies. As imagens foram feitas no modo acústico com pontas NSG30, com frequência de ressonância 240 - 440 kHz e constante de força entre 22 - 100 N/m.

#### **4.6.4 Outras técnicas**

Os polímeros também foram caracterizados por FTIR (filme em KBr), propriedades mecânicas à tração (ISO 527), flexão (ISO 178), resistência ao impacto Izod (ISO 180), resistência térmica Vicat a 5 kg (ASTM D1525) e HDT a 1,82 MPa, 120°C/h (ASTM D648).

#### **4.6.5 Resumo da estratégia experimental**

Buscando facilitar o entendimento, a Figura 31 resume a estratégia experimental adotada neste estudo, que será discutida na sequência.

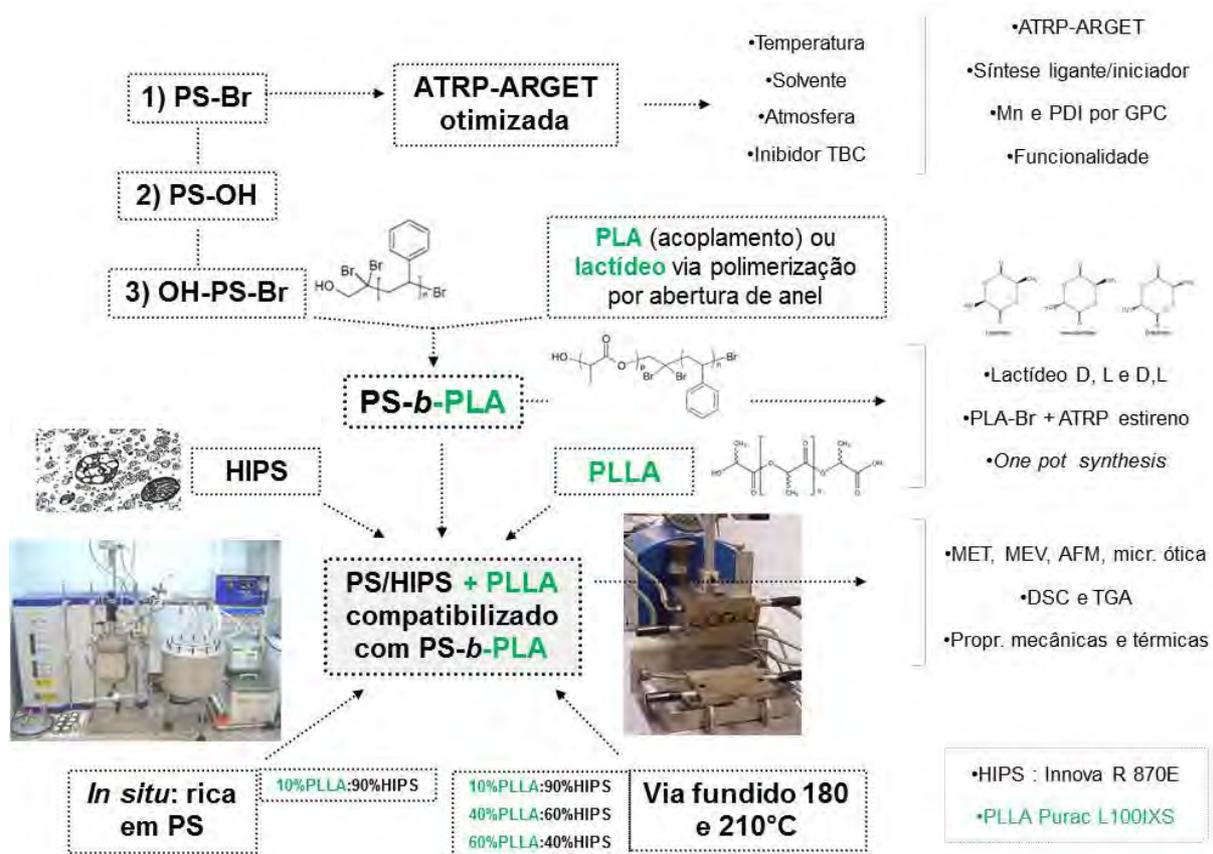


Figura 31: Resumo da estratégia experimental

## 5 Resultados e discussão:

Empregando a técnica de ATRP convencional ou ATRP-ARGET do estireno, diferentes rotas de obtenção de cadeia funcionalizada de PS foram estudadas: 1) a terminação bromada decorrente do processo de desativação da cadeia, conforme mecanismo da ATRP-ARGET (produto identificado como PS-Br) com iniciador EBiB, 2) funcionalização empregando iniciador contendo grupo OH (HEBI ou 2,2,2 tribromoetanol) e manutenção da funcionalidade bromada terminal da cadeia (produto identificado como HO-PS-Br), e 3) substituição nucleofílica do bromo terminal por hidroxila (OH). A seguir, com base nos resultados experimentais, estas estratégias serão discutidas.

### 5.1 OBTENÇÃO DE PS FUNCIONALIZADO VIA ATRP

#### 5.1.1 OBTENÇÃO DE PS-Br VIA ATRP-ARGET COM INICIADOR EBIB:

Em um primeiro estágio, o objetivo foi dominar a técnica e reproduzir a obtenção de PS funcionalizado com terminação bromada (PS-Br) via ATRP-ARGET em condições descritas por Jakubowski e demais autores<sup>40</sup>, variando algumas condições de polimerização. Os dados estão resumidos na Tabela I, e as relações entre os reagentes expressas em equivalentes.

Tabela I: Resumo das reações de ATRP-ARGET do estireno em massa: fase exploratória

ATRP-ARGET	Relação entre reagentes					Condições			Análises		
	St	EBiB	CuBr	Me <sub>6</sub> TREN	Sn(EH) <sub>2</sub>	T(°C)	t (h)	Conv (%)	Mn exp.	Mn teórico	PDI
PS-Br 1A	100	1	0,005	0,1	0,1	90	12	96	8400	9600	1,18
PS-Br 1B	100	1	0,005	0,1	0,1	90	12	n.d	8766	n.d	1,07
PS-Br 1C	100	1	0,005	0,1	0,1	90	n.d	68	7250	6800	1,11
PS-Br 2	100	1	5x10 <sup>-4</sup>	5x10 <sup>-4</sup>	0,1	90	12	81	13000	8100	1,64
PS-Br 3	100	1	0,1	0,1	0,1	90	72	55	96700	5500	2,68
PS-Br 4	500	1	0,005	0,1	0,1	90	24	53	22800	26500	3,62
PS-Br 5	600	1	0,005	0,1	0,1	100	22	78	73000	46800	3,30
PS-Br 7	2500	1	0,005	0,1	0,1	100	<24	90	154400	225000	2,68

St = estireno, EBiB = isobutirato de 2-bromoetila, Me<sub>6</sub>TREN = tris[2-(dimetilamino)etil]amina, Sn(EH)<sub>2</sub> = 2-etilexanoato de estanho (II), n.d. = não determinado

A polimerização controlada apresenta uma cinética de pseudo primeira ordem, crescimento linear da massa molar com a conversão e com uma PDI aceitável de até 1,30<sup>137</sup>. Na reação PS-Br 1A foram usados 5 ppm de Cu (I), sendo obtido um polímero com alta conversão (96%), massa molar de 8400 g/mol e PDI de 1,18. Estes resultados foram confirmados por repetição (PS-Br 1B e PS-Br 1C), comprovando o controle da reação nas

condições investigadas, conforme mostrado no gráfico da cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 32) e o aumento linear da massa molar com a conversão (Figura 33) para o experimento PS-Br 1C.

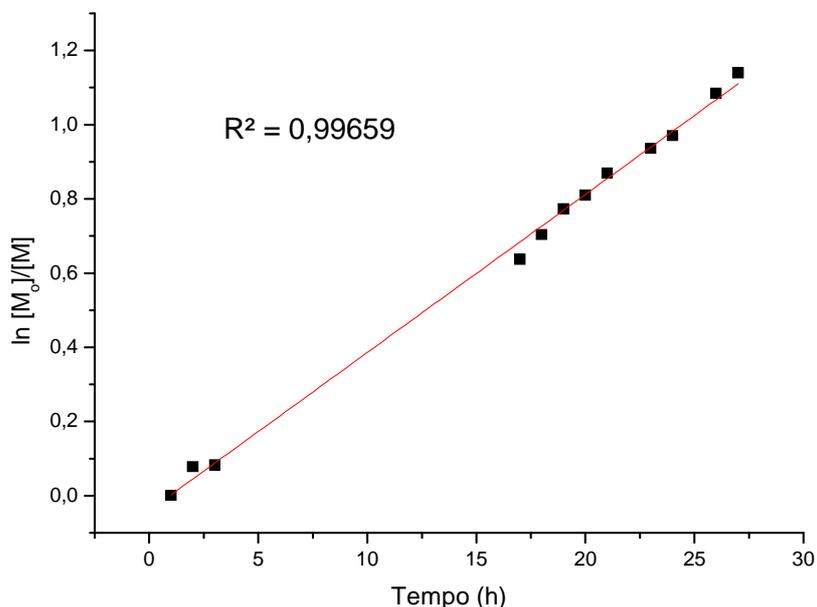


Figura 32: Estudo cinético ( $\ln[M_0]/[M]$  x tempo) da reação de ATRP-ARGET para PS-Br 1C

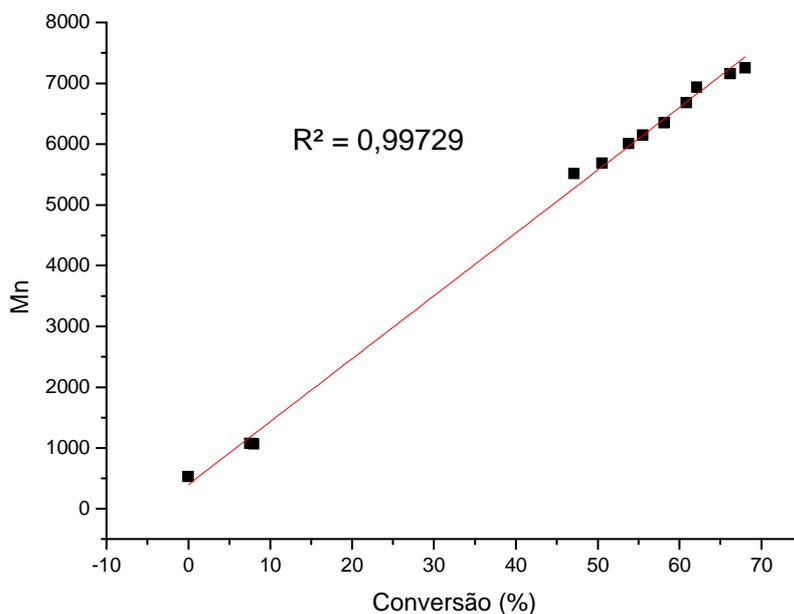


Figura 33: Gráfico (massa molar x conversão) da reação de ATRP-ARGET para PS-Br 1C

Polimerizações alterando a quantidade de CuBr (PS-Br 2 e PS-Br 3) resultaram na perda do controle da reação, indicada pelo aumento da PDI e diferença entre Mn experimental e Mn teórico. Foram feitas ainda polimerizações para obtenção de PS com maior massa molar, de 50000 (PS-Br 4), 60000 (PS-Br 5, a temperatura de 100°C) e 250000 g/mol (PS-Br 7). Polímeros de maior massa molar foram obtidos, mas com alta PDI,

demonstrando a perda do controle da reação. O aumento da PDI indica que houve terminação por mecanismos radicalares e que, portanto, perdeu-se parcial ou totalmente a funcionalidade terminal bromada da cadeia, esta sim uma característica buscada nas reações de ATRP do estireno. A análise de PDI é uma forma indireta de avaliar o controle da reação, já que é difícil quantificar a terminação bromada nas cadeias de PS de alta massa molar.

Nesta fase exploratória confirmou-se que a ATRP-ARGET do estireno em massa, para obtenção de massas molares baixas, até 10000 g/mol, pode ser conduzida com bom controle usando somente 5 ppm de Cu (I), confirmando os resultados já obtidos por Jakubowski e demais autores<sup>40</sup>. De qualquer forma, para dar confiabilidade e reprodutibilidade ao sistema, uma concentração de 10 ppm de Cu (I) foi assumida para ATRP-ARGET em condição padrão.

Para obtenção de massa molar mais elevada e manutenção do controle da reação, além da concentração mínima de Cu (I) de 10 ppm, a polimerização foi realizada em solução devido a alta viscosidade do meio em conversões mais elevadas, o que dificulta a homogeneização. O anisol foi utilizado como solvente, por ser inerte à reação e seu ponto de ebulição (154°C) suportar a temperatura da reação. Também foram feitos testes usando o etilbenzeno (EB) como solvente, pois este é usado nos processos industriais de obtenção de PS, sendo largamente disponível e com baixo custo. A Figura 34 mostra a estrutura química dos solventes. A Tabela II mostra as condições reacionais e os resultados das polimerizações em solução, usando anisol e EB.

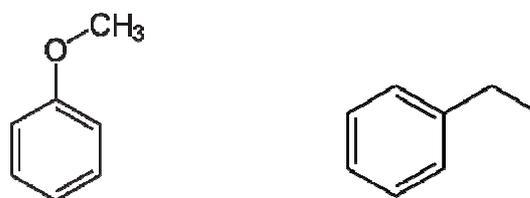


Figura 34: Estrutura química do anisol (à esquerda) e do etilbenzeno (à direita)

Tabela II: Resumo das reações de ATRP-ARGET do estireno em solução: fase exploratória

ATRP-ARGET	Relação entre reagentes						Tempo (h)	Análises	
	St	EBiB	CuBr	Me <sub>6</sub> TREN	Sn(EH) <sub>2</sub>	Solvente (75%)		Mn exp.	PDI
PS-Br 8	300	1	0,01	0,1	0,1	anisol	55	13130	1,30
PS-Br 9A	1000	1	0,01	0,1	0,1	anisol	121	75990	1,25
PS-Br 9B	1000	1	0,01	0,1	0,1	anisol	216	74700	1,43
PS-Br 10	1000	1	0,01	0,1	0,1	anisol 100%	164	74220	1,35
PS-Br 11	2000	1	0,01	0,1	0,1	anisol	162	115270	1,73
PS-Br 12	300	1	0,01	0,1	0,1	EB	55	14580	1,51
PS-Br 13	500	1	0,01	0,1	0,1	EB	135	37510	2,35

St = estireno, EBiB = isobutirato de 2-bromoetila, Me<sub>6</sub>TREN = tris[2-(dimetilamino)etil]amina, Sn(EH)<sub>2</sub> = 2-etilhexanoato de estanho (II).

Foram feitas polimerizações em 75% de anisol (em relação ao estireno) a 90°C para obtenção de PS com massas molares de 30000 (PS-Br 8), 100000 (PS-Br 9A e B) e 200000 g/mol (PS-Br 11), conforme a proporção dos reagentes indicada na Tabela II. O controle da reação foi mantido somente para as reações PS-Br 8 (Mn final de 13130 g/mol) e PS-Br 9A, com Mn final de 75990 g/mol, seguindo critério de PDI  $\leq 1,3$ . Não foi possível obter sucesso para a repetição PS-Br 9B e para a PS-Br 11, havendo aumento da PDI.

Analisando a evolução de Mn e PDI na obtenção do PS-Br 9A (Figura 35), percebe-se que com o longo tempo de reação ocorreu um desvio da linearidade, provavelmente pelo aumento da viscosidade do meio e ocorrência de reações de terminação.

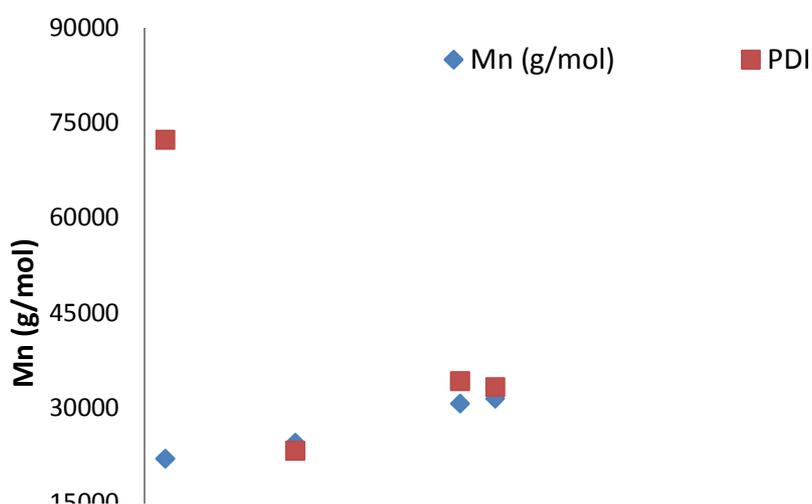


Figura 35: Evolução da massa molar e PDI para PS-Br 9A

Na reação PS-Br 10, realizada nas mesmas condições da PS-Br 9A, o teor de anisol foi de 100% em relação ao estireno e os resultados são apresentados na Figura 36. Neste caso, o produto final apresentou uma PDI de 1,35. Entretanto, analisando a evolução do PDI com o tempo, observa-se que a menor PDI (1,25) foi obtida com 116 horas de reação, para uma conversão de aproximadamente 70%.

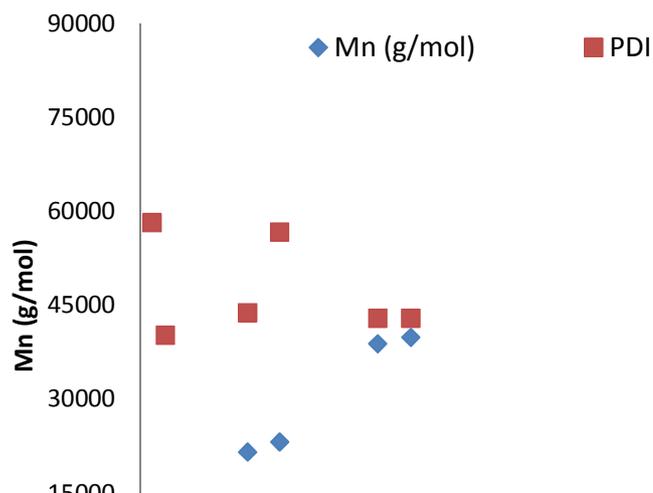


Figura 36: Evolução da massa molar e PDI para PS-Br 10

Foram também realizadas polimerizações em EB a 90°C para obtenção de PS com massas molares de 30000 (PS-Br 12) e 50000 (PS-Br 13). Para estes primeiros experimentos usando EB como solvente, não foi possível obter PS de elevada massa molar com  $PDI \leq 1,3$ .

Comprovou-se na prática que é possível obter PS com massa molar elevada e estreita PDI usando a técnica ATRP-ARGET para conversões até 70% e com elevado teor de solvente. Conforme Mueller e demais autores<sup>144</sup>, uma forma de obter alta massa molar é através do uso de alta pressão (6 kBar) na AGET ATRP, que em solução de anisol e DMF permite obter PS com massa molar de até 1.000.000 g/mol e  $PDI < 1,25$ . Na ATRP convencional do estireno, o uso de elevada pressão foi reportado por Morick e demais autores<sup>145</sup>.

#### 5.1.1.1 Influência das condições reacionais na ATRP-ARGET do estireno com EBiB

Com o objetivo de aumentar a conversão e simplificar a técnica de ATRP-ARGET do estireno, tornando-a mais atrativa do ponto de vista industrial, foi investigada a influência das seguintes variáveis de reação sobre as características do produto obtido com iniciador EBiB: temperatura, atmosfera da reação, purificação do monômero e tipo de solvente, detalhadas a seguir.

##### 5.1.1.1.1 Temperatura

A fim de avaliar a influência da temperatura na polimerização ATRP-ARGET do estireno, foram realizadas reações em massa em condição padrão a 90°C (PS-Br 14), a 95°C (PS-Br 15) e a 100°C (PS-Br 16). Os resultados são apresentados na Tabela III.

Tabela III: Influência da temperatura na ATRP-ARGET do estireno

	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Mn teórico (g/mol)	Mn exp. (g/mol)	PDI
PS-Br 14	90	18	78	7800	7815	1,08
PS-Br 15	95	12,5	73	7300	8155	1,16
PS-Br 16	100	10	80	8000	7590	1,13

$$M_n \text{ Teórico} = M_n \text{ calculado (10000) x conversão}$$

Conforme esperado e já relatado para ATRP<sup>146</sup>, com o aumento da temperatura houve um aumento na taxa de polimerização do estireno, ou seja, uma conversão comparável foi obtida em um tempo menor de reação. Além de alterar a taxa de propagação dos radicais e a constante de equilíbrio, o aumento da temperatura promove um aumento do  $k_{act}$  do iniciador, acelerando a reação. Através de medidas de energia livre de ativação da clivagem homolítica da ligação C-X (X = halogênio) do iniciador, é possível determinar que a força para romper esta ligação contribui significativamente como barreira energética no processo. Além disso, conforme Seeliger e demais autores<sup>146</sup>, reações com iniciadores menos ativos são aceleradas mais fortemente pelo aumento de temperatura. O EBiB usado nos experimentos é considerado um iniciador de elevada atividade na ATRP. Há um limite para aumento da temperatura que é a perda do controle da reação, havendo terminação de cadeias e outras reações paralelas.

É importante observar que a 100°C o controle da polimerização radicalar foi mantido, com aumento linear da massa molar com o tempo, mantendo a estreita PDI. Os dados são mostrados na Tabela IV.

Tabela IV: Evolução da massa molar e PDI da ATRP-ARGET do PS a 100°C

Tempo (h)	Mn (g/mol)	PDI
5	4690	1,12
8	6150	1,12
9,5	6950	1,12
10	7590	1,13

Na Figura 37 são apresentados os cromatogramas obtidos por GPC das amostras de PS-Br 14, 15 e 16. Observa-se que todas as curvas apresentam distribuição monomodal.

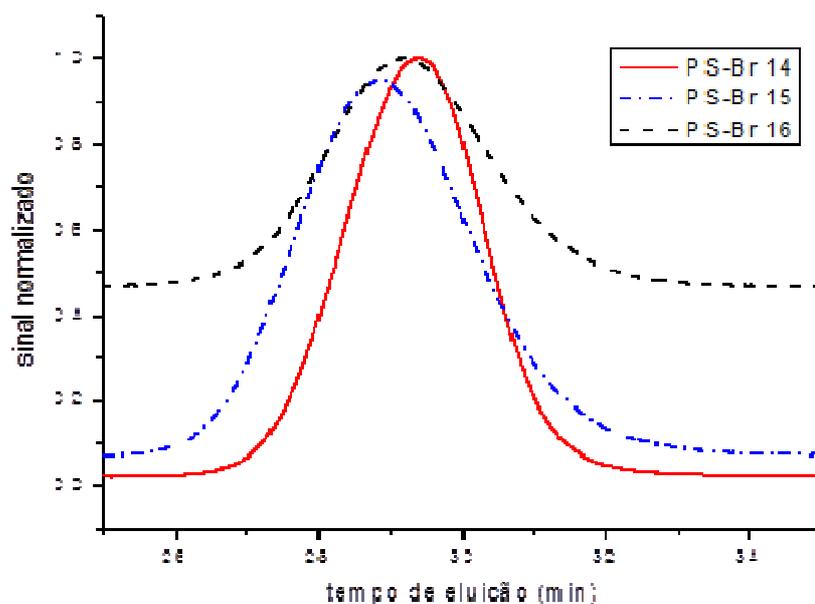


Figura 37: Cromatogramas da ATRP-ARGET do PS a 90°C (PS-Br 14, em vermelho), 95°C (PS-Br 15, em azul) e 100°C (PS-Br 16, em preto).

Outra evidência do controle da reação a 100°C foi a baixa geração de oligômeros, que podem ser gerados em função da iniciação térmica<sup>147</sup>. O teor de trímero linear medido por cromatografia gasosa na amostra PS-Br 16 foi inferior a 500 ppm, enquanto em um PS comercial de massa molar ( $M_n$ ) em torno de 100000 g/mol e PDI 1,9 o teor de trímero linear é cerca de 4500 ppm.

#### 5.1.1.1.2 Atmosfera

Com o objetivo de avaliar a influência da presença de oxigênio na polimerização ATRP-ARGET do estireno, foram realizadas reações em massa em atmosfera inerte (argônio) e em atmosfera normal. O estireno empregado neste caso foi destilado, mas não houve nenhum processo de purga (borbulhamento durante 5 min) com argônio, sendo mantida a atmosfera normal (ar). Na Tabela V são apresentados os resultados obtidos e os cromatogramas de GPC são mostrados na Figura 38.

Tabela V: Influência da atmosfera na ATRP-ARGET do PS a 90°C

	Atmosfera	t (h)	Conv. (%)	$M_n$ teórico (g/mol)	$M_n$ exp. (g/mol)	PDI
PS-Br 14	Inerte	18	78	7800	7815	1,08
PS-Br 17	Normal	22	90	9000	9245	1,09

$M_n$  Teórico =  $M_n$  calculado (10000) x conversão

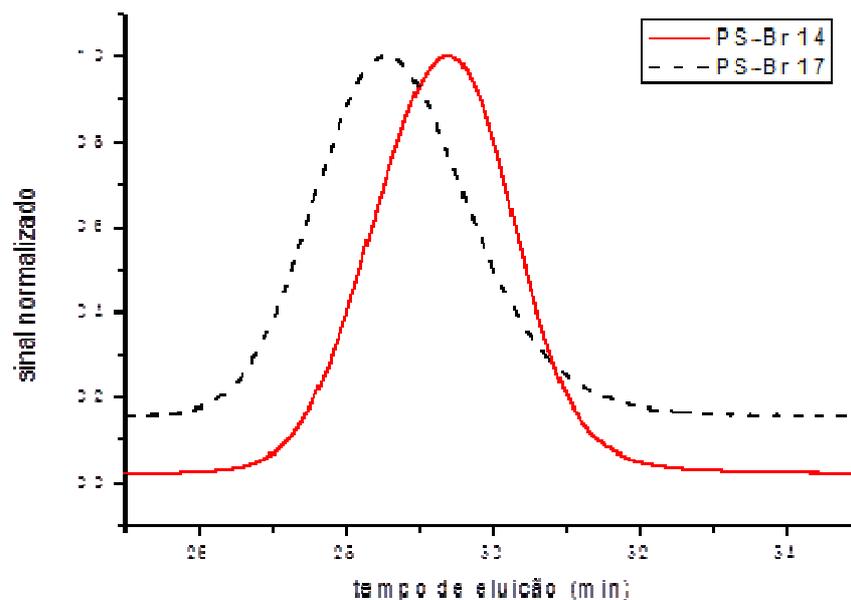


Figura 38: Cromatogramas da ATRP-ARGET do PS a 90°C em atmosfera inerte (PS-Br 14, em vermelho) e ar (PS-Br 17, em preto)

Pode-se concluir que não houve influência da presença de oxigênio durante a reação, levando em conta a PDI e a massa molar do polímero formado comparada com o valor teórico.

Na ATRP convencional, o oxigênio atua de maneira a oxidar o Cu (I) e a acumulação de Cu (II) leva a perda do controle da reação. No caso da ARGET, a presença de um agente redutor permite uma determinada tolerância à presença do oxigênio. Entretanto, o efeito da presença de oxigênio em escalas maiores que a de laboratório deve ser investigado, pois dependendo de sua concentração, pode haver o consumo total do agente redutor e com isso a interrupção do processo de regeneração de Cu (II) a Cu (I).

#### 5.1.1.1.3 Solvente

Com o objetivo de avaliar a influência do tipo de solvente na polimerização ATRP-ARGET do estireno, foram realizadas reações em solução em condição padrão (anisol) e em EB. Os solventes na polimerização radicalar tem menor influência do que na polimerização iônica. Entretanto, o meio na qual a reação ocorre apresenta importante efeito sobre as constantes e o equilíbrio da ATRP<sup>148</sup>. A principal razão é o caráter menos polar dos complexos de Cu (I) do que os complexos catiônicos de Cu (II), os quais são fortemente estabilizados em solventes de maior polaridade<sup>149</sup>.

O EB foi escolhido como solvente, porque é usado nos processos industriais de obtenção de PS, sendo largamente disponível e com baixo custo, ao contrário do anisol. Não há registros do uso do EB como solvente da ATRP. Os resultados são apresentados na Tabela VI e os cromatogramas na Figura 39.

Tabela VI: Influência do solvente na ATRP-ARGET do PS a 90°C

	Solvente	t (h)	Conv. (%)	Mn teórico (g/mol)	Mn exp. (g/mol)	PDI
PS-Br 18	Anisol	120	70	35000	31670	1,22
PS-Br 19	EB	46	74	37000	33910	1,24

$$M_n \text{ Teórico} = M_n \text{ calculado (50000) x conversão}$$

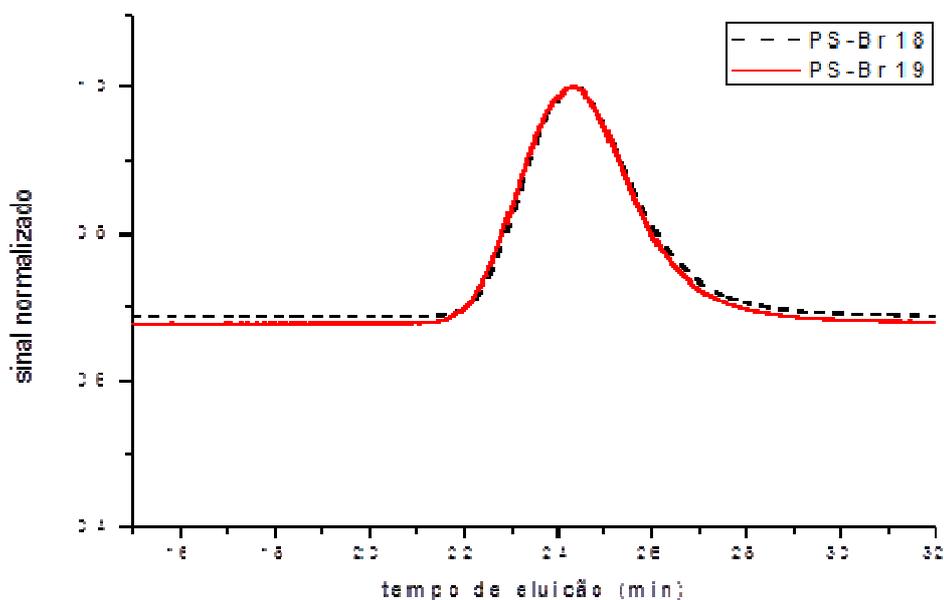


Figura 39:

Cromatogramas da ATRP-ARGET do PS a 90°C em anisol (PS-Br 18, em preto) e em EB (PS-Br 19, em vermelho)

O tempo de reação para a polimerização em solução foi superior ao tempo da reação em massa. Apesar da constante dielétrica  $\epsilon$  do solvente anisol ( $\epsilon = 4,3$ ) ser maior que a do EB ( $\epsilon = 2,5$ ), um polímero com massa molar semelhante foi obtido em menor tempo de reação com o EB. É conhecido que solventes polares favorecem a polimerização ATRP devido a melhor solubilização do complexo Cu/Ligante<sup>148</sup>, desta forma seria esperado que a polimerização em anisol ocorresse mais rapidamente. Entretanto, a energia livre de solvatação do anisol e EB é semelhante para moléculas apolares ou levemente polares, além de ambos serem aromáticos<sup>150</sup>. Sendo assim uma explicação possível para o comportamento observado seria o deslocamento do equilíbrio de ativação-desativação da ATRP<sup>10</sup>.

Apesar da diferença observada no tempo de reação, não ocorreu alteração em relação a PDI, assim como no valor de massa molar esperado (teórico x experimental). O pequeno aumento no valor de PDI em relação à polimerização em massa pode estar relacionado ao maior tempo de reação, o qual favorece a reação de terminação.

Com base nesse resultado pode-se afirmar que o EB é um solvente em potencial para a ATRP-ARGET em substituição ao anisol para obtenção de PS com  $M_n > 10000$  g/mol.

#### 5.1.1.1.4 Purificação do monômero

Tendo em vista que a presença de oxigênio não influenciou de uma forma significativa o processo de polimerização ATRP-ARGET do estireno, avaliou-se a influência da presença de inibidor de polimerização TBC (terc-butilcatecol) no monômero estireno. Já foi reportado<sup>151</sup> que a presença do inibidor TBC não altera a ATRP do estireno, mas não foi encontrado registro de estudo similar para a ATRP-ARGET do estireno.

Foram realizadas reações empregando estireno destilado e desgaseificado (sem inibidor) e estireno contendo cerca de 15 ppm de TBC, sendo usado tal como recebido, sem purificação ou destilação adicional. Os resultados são apresentados na Tabela VII e os cromatogramas obtidos por GPC na Figura 40.

Tabela VII: Influência do inibidor TBC na ATRP-ARGET do PS a 90°C

	Estireno	t (h)	Conv. (%)	M <sub>n</sub> teórico (g/mol)	M <sub>n</sub> exp. (g/mol)	PDI
PS-Br 18	s/inibidor	120h	70	35000	31670	1,22
PS-Br 20	c/inibidor	78h	83	41500	39860	1,25

$$M_n \text{ Teórico} = M_n \text{ calculado (50000) x conversão}$$

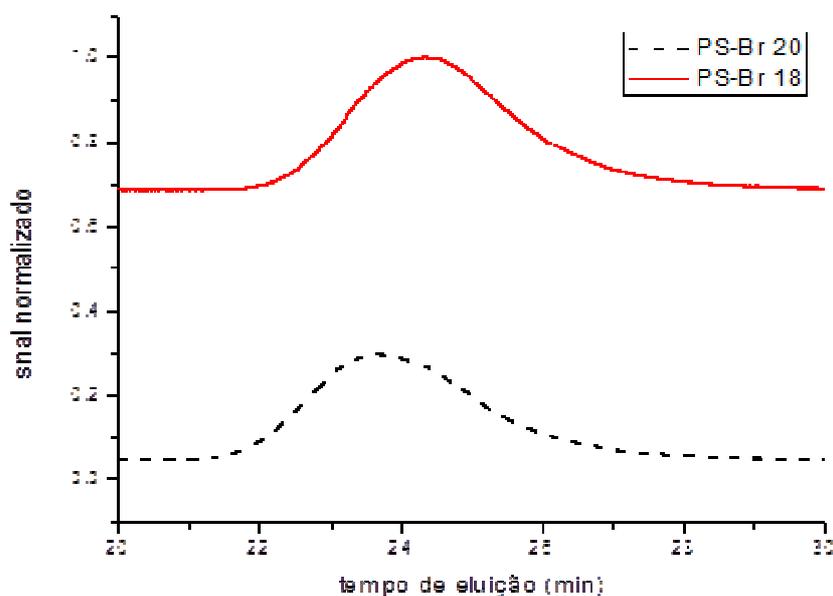


Figura 40: Cromatogramas da ATRP-ARGET do PS a 90°C sem inibidor (PS-Br 18, em vermelho) e com inibidor (PS-Br 20, em preto)

O PS-Br 20, com massa molar semelhante ao valor teórico e estreita PDI, foi obtido na polimerização ATRP-ARGET do estireno contendo 15 ppm de TBC. A função do inibidor é exatamente evitar a polimerização por um determinado período de tempo. Entretanto, verificou-se que a polimerização na presença de inibidor ocorreu em um tempo menor que a reação sem inibidor. A aceleração da reação pela presença de inibidor já foi relatada para a

ATRP do metacrilato de metila com trinitrofenol<sup>152</sup> e de estireno com diversos fenóis<sup>153</sup>, mas não havia sido reportada para ATRP-ARGET. Com base neste resultado foram realizados novos experimentos utilizando estireno sem inibidor e estireno contendo 32, 46 e 98 ppm de TBC. As polimerizações ATRP-ARGET foram realizadas visando a obtenção de um polímero com massa molar calculada para 100% de conversão de 50000 g/mol, em atmosfera inerte, a 90°C em anisol (75%v). Os resultados são apresentados na Tabela VIII.

Tabela VIII: Influência do inibidor na ATRP- ARGET do estireno a 90°C em anisol.

Amostra	TBC (ppm)	t (h)	Conv. (%)	Mn teórico (g/mol)	Mn exp. (g/mol)	PDI
PS-Br 18	0	120	70	35000	31670	1,22
PS-Br 20	15	78	83	41500	39860	1,25
PS-Br 21	32	68	77	38420	22840	1,46
PS-Br 22	46	72,5	54	26920	15790	1,44
PS-Br 23	98	72,5	50	25000	12290	1,23

$$M_n \text{ Teórico} = M_n \text{ calculado (50000)} \times \text{conversão}$$

Com o aumento do teor de TBC, ocorreu uma menor conversão para tempos de polimerização semelhantes e uma maior divergência entre a massa molar teórica e a experimental. Também foi identificada uma tendência de alargamento da PDI, indicando a perda do controle da reação.

Entretanto o experimento utilizando 15 ppm de TBC resultou no aumento da taxa de conversão do estireno. Com base no mecanismo da polimerização ATRP-ARGET e a natureza química do inibidor (fenol), presume-se neste caso que esteja ocorrendo uma complexação do inibidor com o catalisador, deslocando o equilíbrio da reação. Considerando que a possível complexação ocorra na relação molar 1:1 (cobre:TBC), em ppm a relação seria de 1 (cobre) para 2,6 (TBC). Nos experimentos de ATRP-ARGET o teor de cobre foi de 10 ppm, seriam então necessários 26 ppm de TBC para uma plena complexação. Mas, deve-se considerar que o cobre já se encontra parcialmente complexado com o ligante Me<sub>6</sub>TREN. Desta forma, com base molar, é plausível que 15 ppm de TBC tenham sido suficientes para a complexação de parte do catalisador. Com o aumento da concentração, o TBC em excesso atuou simplesmente como inibidor da polimerização do estireno, justificando a menor conversão observada nos experimentos com 32, 46 e 98 ppm de TBC.

Na Figura 41 é mostrada a variação da massa molar em função do tempo para as diferentes concentrações de TBC. Como a primeira amostra analisada foi retirada após um período de 12h de reação, não foi observado um tempo de inibição (sem ocorrência de polimerização).

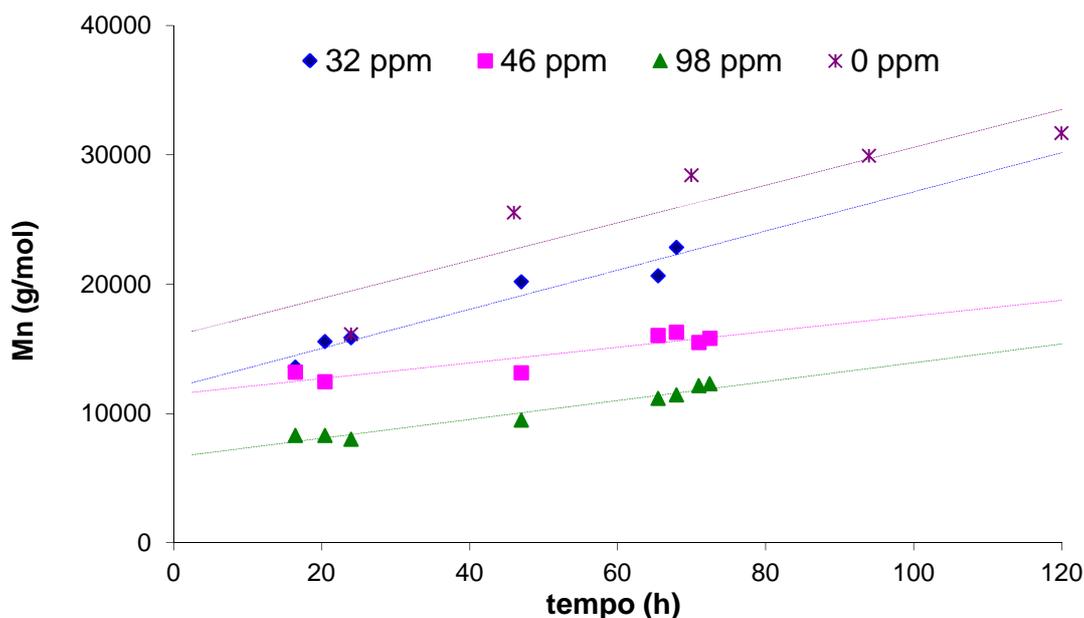


Figura 41: Evolução do Mn com o tempo para ATRP-ARGET do estireno com diferentes concentrações de TBC

Com base nestes resultados pode-se concluir que o inibidor TBC influencia no controle da polimerização radicalar, e quando em excesso, diminui a eficiência do iniciador e favorece reações de terminação. Há, entretanto, um determinado teor de TBC para o qual é possível aumentar a conversão na ATRP-ARGET do estireno através da complexação do inibidor com o catalisador.

#### 5.1.1.1.5 ATRP-ARGET otimizada com iniciador EBiB

Após a investigação da influência individual de cada variável no processo de polimerização ATRP-ARGET do estireno, foram realizados experimentos aplicando ao mesmo tempo todas as variáveis de reação anteriormente estudadas. O objetivo foi aumentar a conversão e simplificar a ATRP-ARGET com iniciador EBiB, aproximando-a das práticas industriais. Para tanto foi realizada em duplicata (PS-Br 24 A e B) a polimerização de estireno tal como recebido, contendo cerca de 15 ppm de TBC, na temperatura de 100°C, em EB (solução de 75% em monômero) e usando CuBr/Me<sub>6</sub>TREN, EBiB e Sn(EH)<sub>2</sub> numa relação de 0,01 : 0,1 : 1 : 0,1 : 500 (monômero), visando a obtenção de um PS-Br com Mn de 50000 g/mol. Após 50 horas de reação obteve-se o PS-Br 24 com PDI de 1,85 (semelhante ao processo radicalar convencional), 71% de conversão e Mn de 41700 g/mol, superior ao valor teórico (Mn = 35555 g/mol). Com base neste resultado concluiu-se que a polimerização em solução realizada nessas condições reacionais não apresentou caráter controlado.

Outro experimento em solução foi realizado, nas mesmas condições reacionais, visando a obtenção de PS com  $M_n$  de 10000 g/mol. Após 17 h de reação obteve-se o PS-Br 25 com  $M_n$  de 7280 g/mol, PDI de 1,21 e 82% de conversão. Este resultado foi considerado satisfatório tendo em vista as condições reacionais utilizadas, mostrando a robustez da técnica de ATRP-ARGET quando se obtém polímeros de menor massa molar.

#### 5.1.1.2 Caracterização da funcionalidade terminal do PS-Br

Com o objetivo de verificar a funcionalidade terminal bromada do PS obtido por ATRP-ARGET, foi realizada uma extensão de cadeia empregando o PS-Br obtido via ATRP-ARGET como macroiniciador. A premissa é que toda cadeia de PS terminada com Br tem capacidade de ser ativada em um sistema ATRP-ARGET, e o crescimento do  $M_n$  com manutenção da baixa PDI é uma evidência da funcionalidade terminal da cadeia de PS.

Foram realizados experimentos empregando como macroiniciador o PS-Br sintetizado a 90°C (PS-Br 14, Tabela IX), 95°C (PS-Br 15, Tabela X) e 100°C (PS-Br 16, Tabela XI).

Tabela IX: Extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroiniciador o PS-Br 14, obtido a 90°C

	t (h)	Conv. (%)	$M_n$ teor. (g/mol)	$M_n$ exp. (g/mol)	PDI
PS-Br 14	18	78	7800 <sup>a)</sup>	7810	1,08
PS-Br 26	12	80	15800 <sup>b)</sup>	15120	1,09
PS-Br 27	68	31	31300 <sup>c)</sup>	51250	1,21

**a)**  $M_n$  Teórico =  $M_n$  calculado (10000) x conversão

**b)**  $M_n$  Teórico = 7800 x [ $M_n$  calculado (10000) x conversão]

**c)**  $M_n$  Teórico = 15800 x [ $M_n$  calculado (50000) x conversão]

Para a extensão de cadeia e obtenção do PS-Br 26, empregou-se CuBr/Me<sub>6</sub>TREN, EBiB, Sn(EH)<sub>2</sub> e PS-Br 14 como macroiniciador numa relação de 0,01 : 0,1 : 1 : 0,1 : 100 (monômero). Após 12 h de reação a 90°C e conversão de 80%, obteve-se um polímero com massa molar idêntica à prevista teoricamente e com estreita PDI (1,09), confirmando a funcionalidade terminal da cadeia do PS. Este resultado é corroborado na Figura 42, onde são apresentados os cromatogramas do macroiniciador e da extensão de cadeia PS-Br 26.

Uma segunda extensão de cadeia foi realizada (PS-Br 27) visando a obtenção de um terceiro segmento de PS com massa molar calculada (para 100 % de conversão) de 50.000 g/mol. Neste caso, após 68h de reação, houve conversão de 31% e um polímero com maior massa molar e PDI foi obtido, indicando a ocorrência de alguma reação de terminação. O cromatograma (PS- Br 27 – Figura 42) apresenta um ombro a maior volume de eluição

indicando a presença de macroiniciador PS-Br 26 não reagido. Ainda assim, pode-se afirmar que o terceiro segmento de PS foi obtido com sucesso, comprovando a manutenção da funcionalidade terminal.

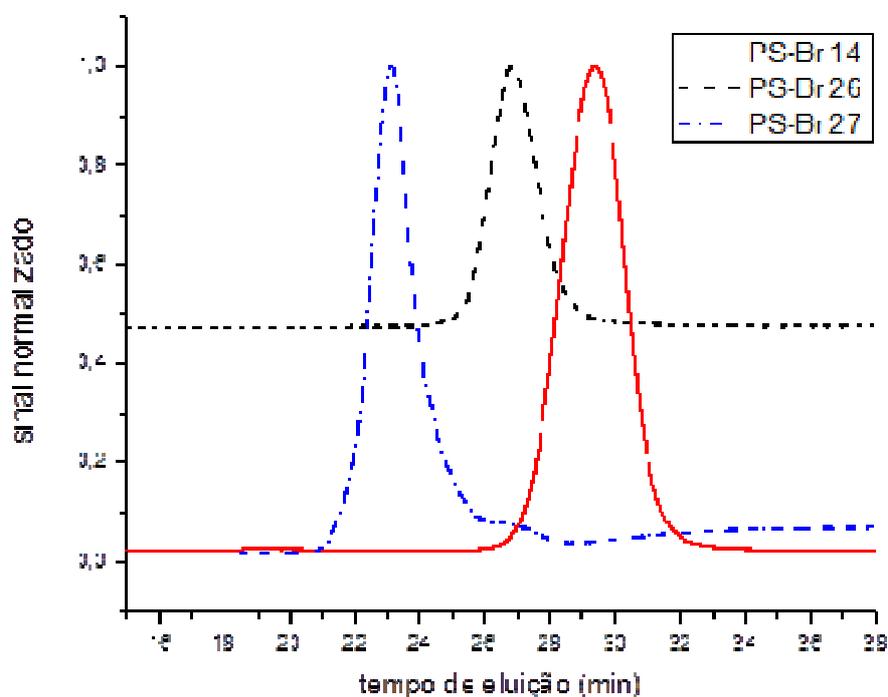


Figura 42: Cromatogramas da extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroiniciador o PS-Br 14, obtido a 90°C.

O mesmo comportamento foi observado para a extensão de cadeia a 90°C, empregando como macroiniciador o PS-Br 15, obtido a 95°C, conforme dados apresentados na Tabela X e cromatogramas na Figura 43.

Tabela X: Extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroiniciador o PS-Br 15, obtido a 95°C

	Tempo (h)	Conv. (%)	M <sub>n</sub> teor. (g/mol)	M <sub>n</sub> exp.(g/mol)	PDI
PS-Br 15	12,5	73	7300 <sup>a)</sup>	8150	1,16
PS-Br 28	12	52	12500 <sup>b)</sup>	13000	1,13
PS-Br 29	68	41	33000 <sup>c)</sup>	43500	1,15

a)  $M_n \text{ Teórico} = M_n \text{ calculado (10000) x conversão}$

b)  $M_n \text{ Teórico} = 7300 \times [M_n \text{ calculado (10000) x conversão}]$

c)  $M_n \text{ Teórico} = 12500 \times [M_n \text{ calculado (50000) x conversão}]$

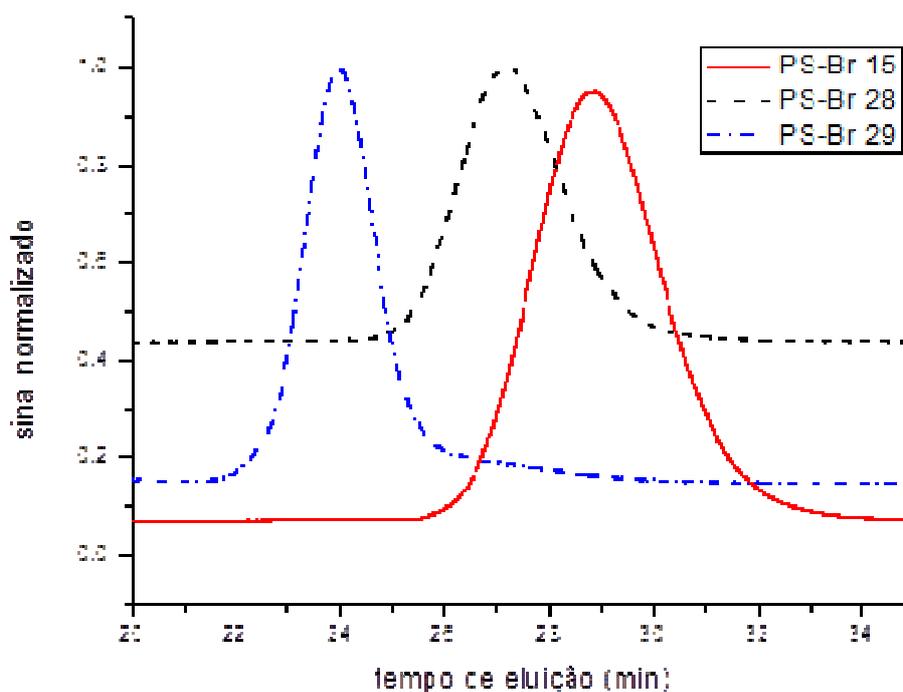


Figura 43: Cromatogramas da extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macromoinciador o PS-Br 15, obtido a 95°C.

A Tabela XI apresenta os valores de  $M_n$  teórico e experimental dos experimentos realizados com PS-Br 16, obtido a 100°C. Observa-se no caso do 1º bloco (PS-Br 30) a obtenção de um polímero com massa molar próxima à teórica e com PDI estreita, indicando a elevada funcionalidade do macroiniciador. Entretanto, para o 2º bloco (PS-Br 31) o alargamento da PDI e a massa molar maior que a teórica sinalizaram uma perda da funcionalidade terminal durante esse processo. Na Figura 44 são apresentados os cromatogramas do macroiniciador PS-Br 16, obtido por ATRP-ARGET a 100°C, assim como do 1º bloco (PS-Br 30) e do 2º bloco (PS-Br 31) após extensão de cadeia.

Tabela XI: Extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroiniciador o PS-Br 16, obtido a 100°C

	$M_n$ teor. (g/mol)	$M_n$ exp. (g/mol)	PDI
PS-Br 16	-	7590	1,13
PS-Br 30	11965	12120	1,19
PS-Br 31	27000	31155	1,58

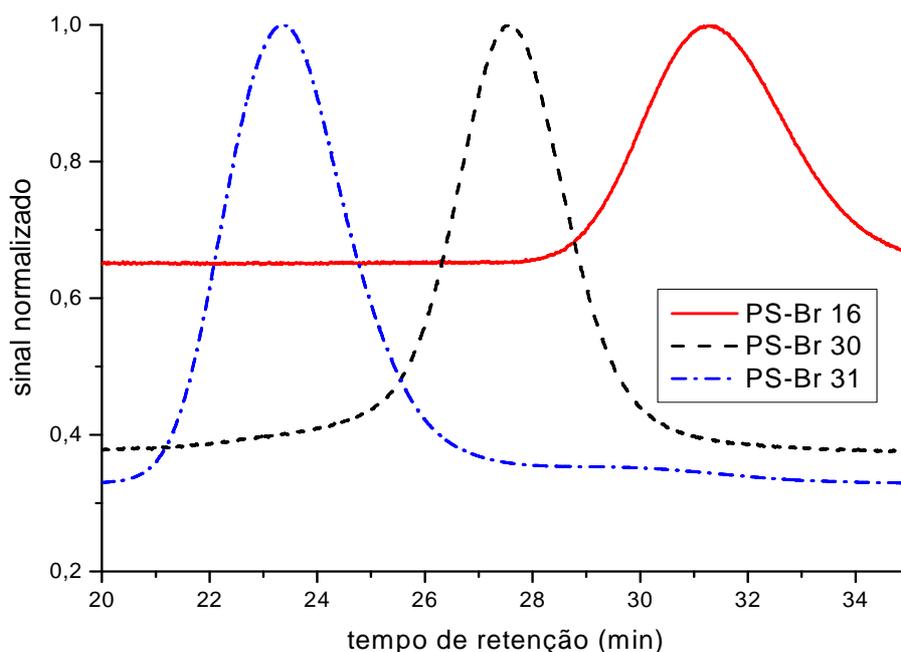


Figura 44: Cromatogramas da extensão de cadeia ATRP-ARGET do PS, empregando como macroniciador o PS-Br 16, obtido a 100°C.

Pode-se então concluir que a polimerização nas temperaturas de 90, 95 e 100°C mantém a funcionalidade terminal do polímero praticamente em 100%. Foi detectada uma perda parcial de funcionalidade somente na segunda extensão de cadeia para as temperaturas referidas.

Também se verificou que o método de extensão de cadeia é satisfatório para verificar a funcionalidade terminal do PS sintetizado via ATRP-ARGET, e pode ser aplicado independentemente da massa molar do polímero, ao contrário do método via RMN<sup>1</sup>H, conforme restrições já discutidas no item 4.2.2.

## 5.1.2 OBTENÇÃO DE OH-PS-Br COM INICIADOR OH-FUNCIONALIZADO

### 5.1.2.1 Experimentos com 2-bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI)

Com o objetivo de obter PS com funcionalidade OH e Br em cada terminal (HO-PS-Br, Figura 45) foi sintetizado o iniciador 2-bromoisobutirato de hidroxietila (HEBI) de acordo com a metodologia descrita por Nicolaÿ e demais autores<sup>136</sup>.

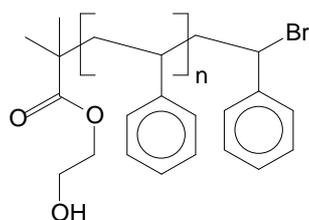


Figura 45: PS com funcionalidade OH e Br em cada terminal: HO-PS-Br

A polimerização ATRP-ARGET em massa do estireno foi realizada com HEBI em condição padrão. Após 27,5 h de reação obteve-se uma conversão de 73 % e o OH-PS-Br 1 com  $M_n$  de 9300 g/mol e PDI de 1,19. Apesar da estreita PDI, a massa molar obtida foi superior à teórica ( $M_n = 7320$  g/mol), o que pode estar relacionado com a formação de polímeros de maior massa molar conforme mostrado na Figura 46, onde o cromatograma apresentou uma bimodalidade.

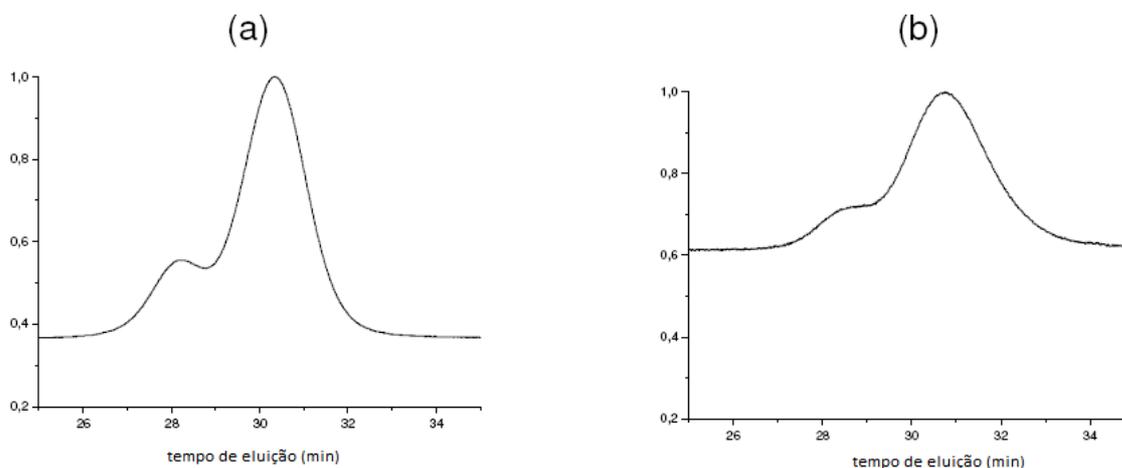


Figura 46: Cromatogramas da ATRP-ARGET (a) OH-PS-Br 1 em massa (b) OH-PS-Br 2 em EB (75% em massa)

Como o pico de menor intensidade corresponde exatamente ao dobro do pico de maior intensidade, presumiu-se que estava ocorrendo reação de terminação por acoplamento. Visando minimizar a reação de terminação, foi realizada outra polimerização nas mesmas condições anteriores, mas em EB (75% em massa), obtendo o OH-PS-Br 2. Neste caso, após 20 horas de reação obteve-se uma conversão de 92%,  $M_n$  de 7630 g/mol e PDI de 1,06.

Entretanto, o cromatograma de GPC continuou apresentando bimodalidade, indicando que a formação de polímero de maior massa molar poderia estar relacionada à presença de iniciador bifuncional formado durante a síntese do iniciador HEBI por acoplamento. A Tabela XII mostra os dados para as amostras de OH-PS-Br 1 e 2.

Tabela XII: Resultados da ATRP-ARGET usando HEBI não purificado como iniciador

	t (h)	Conv.	Mn teor. (g/mol)	Mn exp. (g/mol)	PDI
OH-PS-Br 1	27,5	73%	7320	9300	1.19
OH-PS-Br 2	20	92%	9200	7630	1.06

O iniciador HEBI foi purificado através de uma separação cromatográfica em coluna de sílica, utilizando acetato de etila:hexano (1:9) como eluente. Empregando o HEBI purificado, foi então obtido o OH-PS-Br 3 para uma conversão de 65%, com PDI estreita de 1,06 e Mn de 6250 g/mol, semelhante à teórica (6500 g/mol). Foi confirmada a hipótese da presença de iniciador bifuncional nas reações anteriores com HEBI não purificado.

Tendo em vista esse resultado, foi realizada uma nova síntese do iniciador HEBI com purificação do produto por coluna cromatográfica, para posterior obtenção do polímero hidroxilado. O OH-PS-Br 4 obtido utilizando o HEBI resintetizado apresentou cromatograma de GPC monomodal e coerência entre a massa molecular experimental e teórica. A conversão foi de 67%, com Mn de 6420 g/mol (Mn teórico de 6700 g/mol) e PDI de 1,15. O tempo de reação com o HEBI foi superior ao verificado nas reações com EBiB, fato que deve estar relacionado com diferenças na constante de ativação dos iniciadores.

#### 5.1.2.2 Experimentos com 2,2,2 tribromoetanol

Os primeiros experimentos com o iniciador 2,2,2-tribromoetanol foram realizados conforme ATRP-ARGET padrão, entretanto, não foi detectada a formação de PS. Uma possível razão para que a reação não tenha ocorrido seria a quantidade elevada de átomos de Br no 2,2,2-tribromoetanol, que podem promover a oxidação do Cu (I) para Cu (II). A acumulação do Cu (II) faz com que as poucas cadeias de PS em crescimento sejam terminadas<sup>11</sup>. A ARGET é afetada porque é realizada com baixíssima concentração de cobre. A ATRP, por sua vez, é mais robusta, já que é realizada com maior concentração de cobre, sendo menos suscetível à perda de controle por acumulação de Cu (II).

Outra possibilidade é que o ligante Me<sub>6</sub>TREN seja muito reativo para este sistema e atue como nucleófilo (base de Lewis) quebrando a ligação R-X de forma heterolítica (e não homolítica), através de mecanismo de transferência de elétron em esfera externa (*outer sphere electron transfer*). Este mecanismo produz carbocátions, típico intermediário de substituição nucleofílica unimolecular, ao invés de radicais livres.

Desta forma, as reações de polimerização do estireno com iniciador 2,2,2-tribromoetanol foram realizadas somente via ATRP (ver Figura 9), e com PMDETA como ligante, a 90°C. O OH-PS-Br 5 obtido com iniciador 2,2,2-tribromoetanol via ATRP

apresentou baixa PDI (1,3) e massa molar ( $M_n$ ) de 21300 g/mol ( $M_n$  teórico de 29100 g/mol), para uma conversão de 85% após 4 h.

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que é possível sintetizar um PS com massa molar definida e estreita PDI, apresentando uma funcionalização terminal OH primária e uma funcionalização terminal bromada (OH-PS-Br), que posteriormente ainda pode ser transformada numa funcionalidade OH. PS funcionalizados obtido por ATRP com iniciador 2,2,2 tribromoetanol foram empregados como iniciador na síntese de copolímeros PS-*b*-PLA (seção 5.2.2).

### 5.1.3 OBTENÇÃO DE PS-OH A PARTIR DE PS-Br

Para obter PS-OH a partir de PS-Br foi realizada inicialmente a síntese do PS-Br com baixa massa molar, a fim de facilitar a caracterização do produto pela maximização do sinal terminal da cadeia no espectro de RMN<sup>1</sup>H. A polimerização ATRP-ARGET do estireno foi realizada em condição padrão, empregando EBiB como iniciador, na presença de CuBr/Me<sub>6</sub>TREN e Sn(EH)<sub>2</sub> numa relação tal para obter um polímero de massa molar teórica de 1000 g/mol. Após 14 horas de reação foi obtido o PS-Br 32 com conversão de 57%,  $M_n$  de 680 g/mol e PDI de 2,84. A larga PDI deve-se à reação ter sido interrompida com menor conversão. Na Figura 47 é apresentado o espectro de RMN<sup>1</sup>H do oligômero obtido, onde se observa o sinal relativo ao terminal bromado CH-Br em torno de 4,5 ppm, com uma funcionalização medida por RMN<sup>1</sup>H de praticamente 100%. Também se pode observar os sinais relativos ao iniciador EBiB (ver estrutura na Figura 48), como dos hidrogênios do CH<sub>2</sub>-O em aproximadamente 3,5 ppm, e do CH-C=O em cerca de 2,3 ppm.

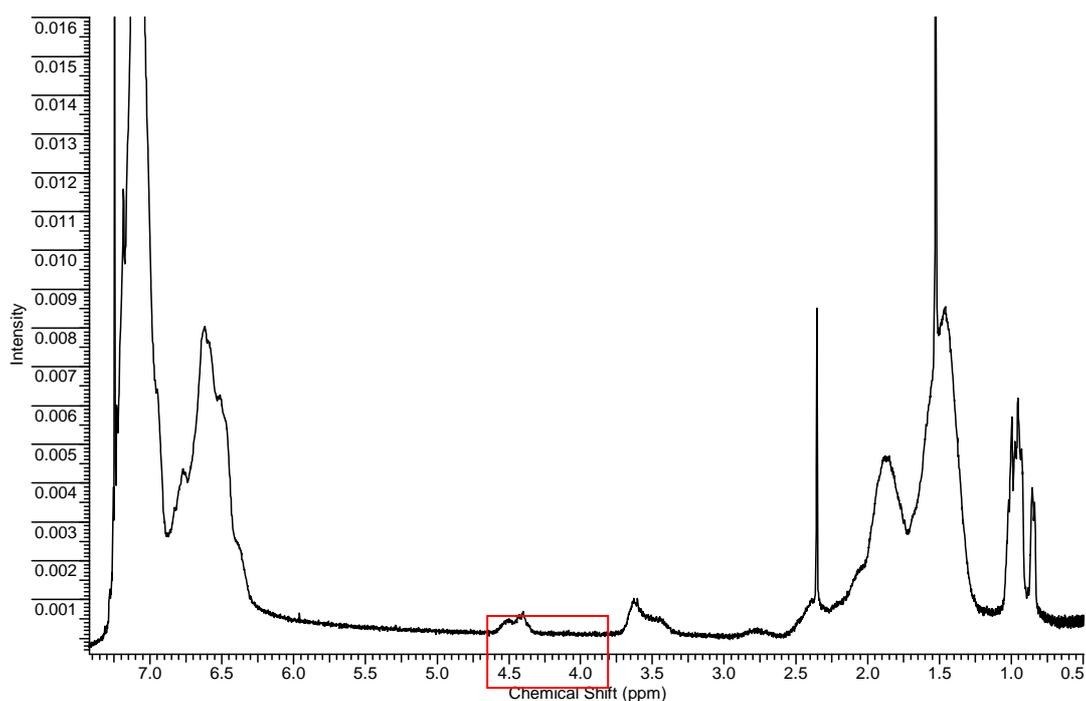


Figura 47: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do oligômero PS-Br 32 (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)

A introdução de grupo OH no PS-Br 32 foi realizada com os seguintes reagentes: etanolamina, água, e álcool alílico conforme procedimento descrito por Coessens e demais autores<sup>62</sup>.

#### 5.1.3.1 Substituição nucleofílica do bromo com etanolamina

O esquema da reação de PS-Br 32 com etanolamina é mostrado na Figura 48.

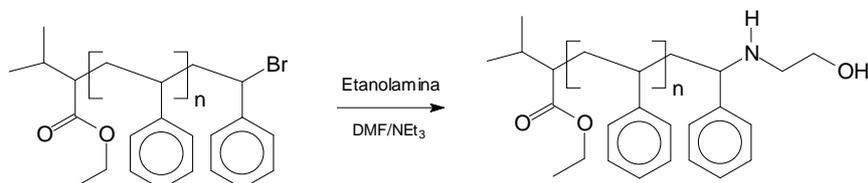


Figura 48: Esquema de reação de PS-Br 32 com etanolamina para obtenção de PS-OH

No espectro de FTIR na Figura 49, da ocorrência da reação foi confirmada pelo aparecimento de banda em 1679 cm<sup>-1</sup> (em vermelho), atribuído ao estiramento C-N. O espectro está sobreposto com o do material de partida, o PS-Br 32.

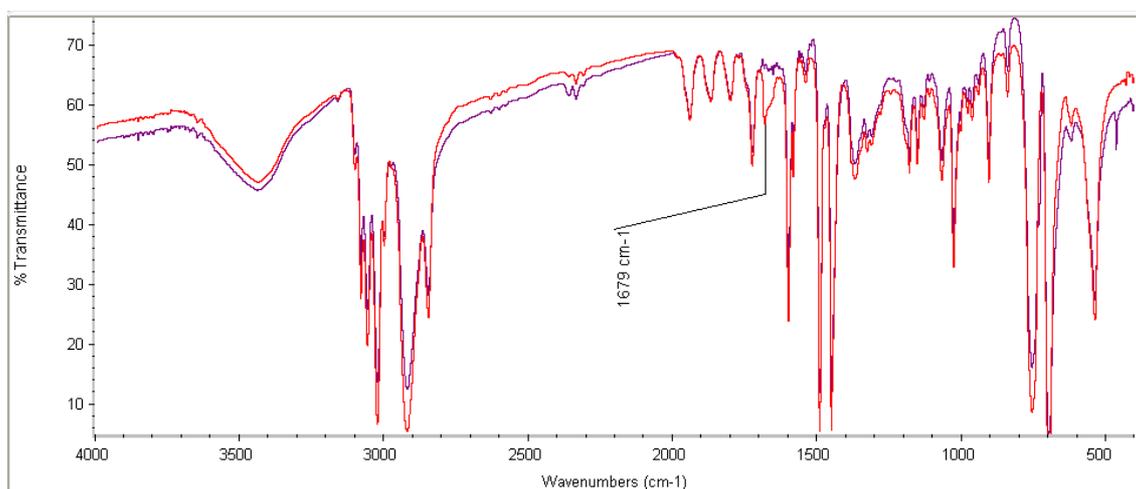


Figura 49: Espectro de FTIR da reação de substituição nucleofílica do bromo com etanolamina no PS-Br 32 (filme em KBr).

O espectro de RMN<sup>1</sup>H da Figura 50 mostra que o sinal referente ao hidrogênio CH-Br em 4,5 ppm não é mais observado no produto, indicando que a substituição nucleofílica ocorreu.

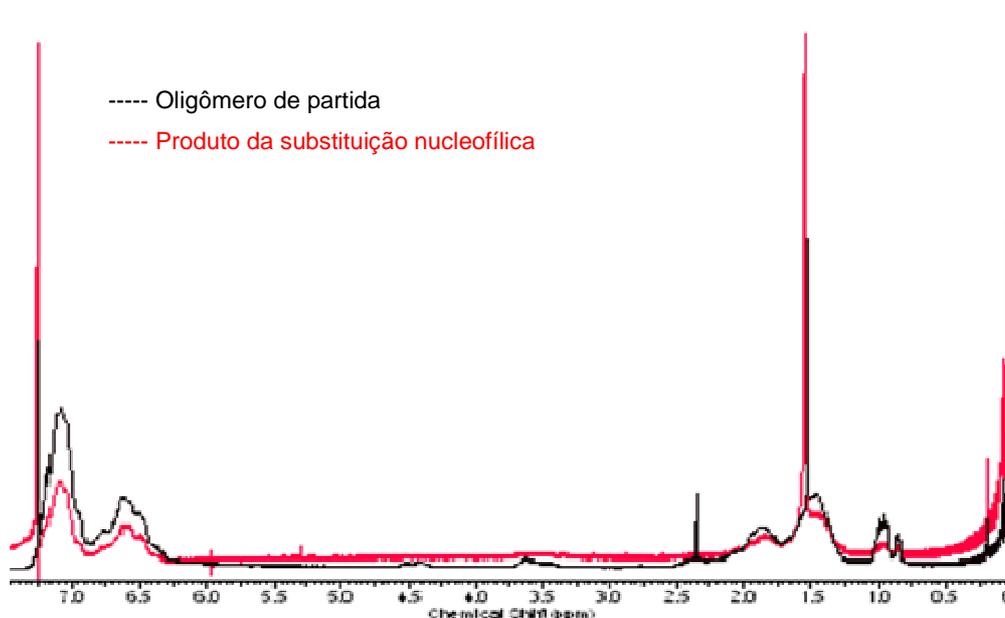


Figura 50: Espectro de RMN<sup>1</sup>H da reação de substituição nucleofílica do bromo no PS-Br 32 (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

#### 5.1.3.2 Adição de álcool alílico

A modificação do PS-Br 32 foi realizada através da reação radicalar de adição com álcool alílico, um monômero não polimerizável por ATRP, conforme esquema apresentado na Figura 51.

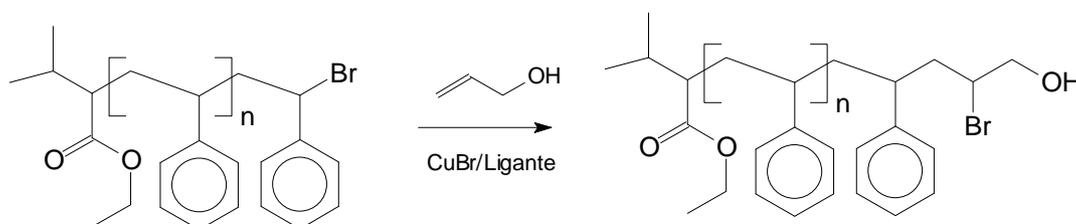


Figura 51: Esquema de reação de PS-Br 32 com álcool alílico para obtenção de PS-OH

Para esta reação foi utilizado o PS-Br 32 como macroiniciador da ATRP-ARGET e, após duas horas de reação, foi adicionado o álcool alílico, sendo mantida a reação até completar 24 horas. O espectro de RMN<sup>1</sup>H (Figura 52) do produto de reação mostra a presença dos mesmos sinais na região de 4,5-3,0 ppm do PS-Br 32, já que o produto da reação também apresenta hidrogênios CH-Br. Desta forma, o RMN<sup>1</sup>H não é uma técnica adequada para confirmação desta reação.

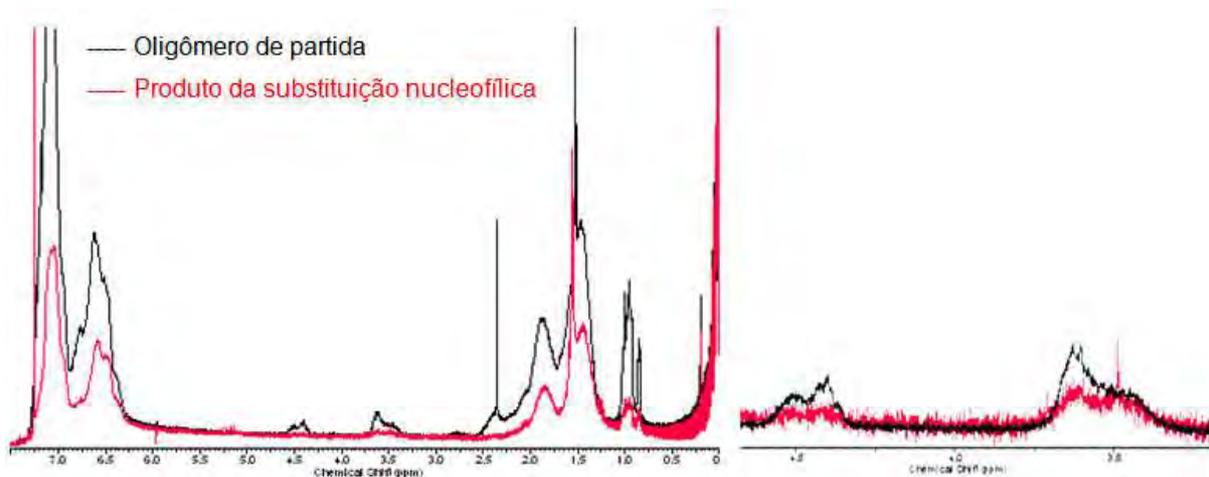


Figura 52: Região ampliada de 2,5 – 4,5 ppm do espectro de RMN<sup>1</sup>H do PS-Br reagido com álcool alílico sobreposto com o polímero de partida (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

Entretanto, pode-se afirmar que a reação de solvólise ocorreu, devido à presença da banda característica do grupo OH identificada por FTIR a cerca de 3500 cm<sup>-1</sup> (Figura 53).

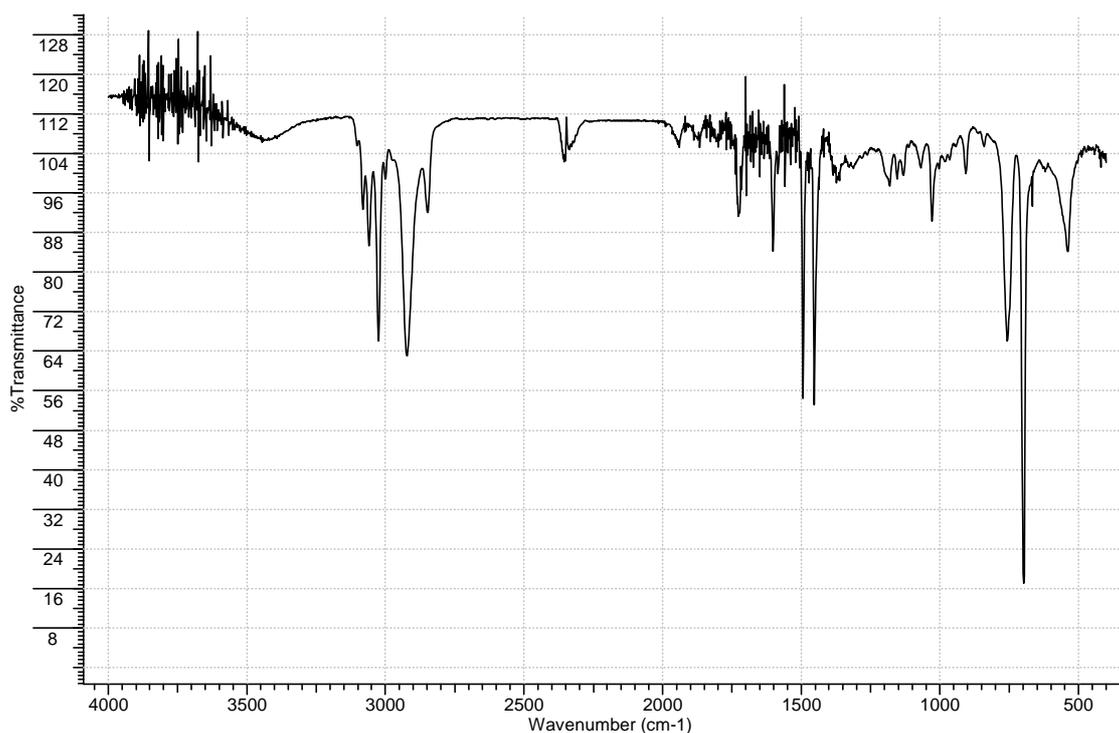


Figura 53: Espectro de FTIR da reação de PS-Br 32 com álcool alílico (filme em KBr).

#### 5.1.3.3 Solvólise do PS bromado

O esquema de reação da solvólise do PS-Br 32 é mostrado na Figura 54.

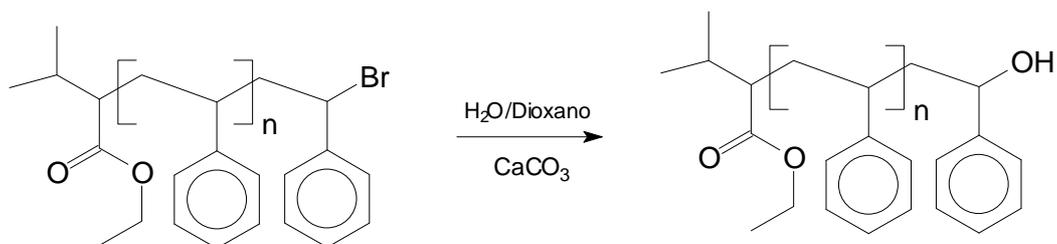


Figura 54: Esquema da solvólise de PS-Br

Pode-se afirmar que a reação de solvólise ocorreu, devido ao desaparecimento do sinal na região de 4,5 ppm no espectro de RMN<sup>1</sup>H (Figura 55).

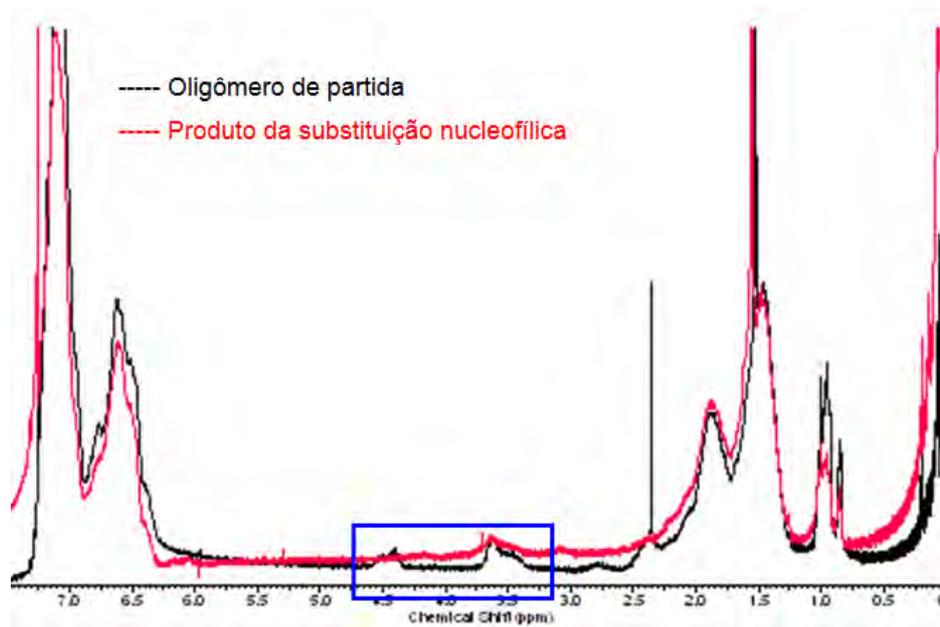


Figura 55: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do produto da solvólise (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

Pode-se concluir que é possível introduzir a terminação OH em PS-Br de baixa massa molar empregando qualquer um dos métodos estudados, confirmando dados já descritos por Coessens e demais autores<sup>62</sup>. Entretanto, deve-se considerar que há dificuldade experimental em verificar a conversão para cadeias de alta massa molar, além de a modificação representar um passo adicional na obtenção de PS-OH.

## 5.2 OBTENÇÃO DE COPOLÍMERO PS-*b*-PLA

A obtenção do copolímero PS-*b*-PLA foi investigada através de 1) reação de acoplamento entre cadeias de PS-Br ou OH-PS-Br com PLA de baixa massa molar obtido por policondensação, 2) reação de polimerização por abertura de anel de lactídeo, usando OH-PS-Br como iniciador da reação e 3) reação de ATRP do estireno usando como macroiniciador o PLA funcionalizado com Bromo (Br), formando copolímero PLA-*b*-PS.

### 5.2.1 Reações de acoplamento PS-Br ou OH-PS-Br com PLA

Experimentos preliminares para a obtenção de copolímeros em bloco PS-*b*-PLA foram executados para verificar a possibilidade de substituição nucleofílica do Br em PS-Br por ataque do OH terminal do PLA, conforme rota 1 no esquema da Figura 56. As reações foram realizadas na presença de 0,2% de Sn(Cl)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O como catalisador, com relação PS-Br:PLA de 1:2. Nas reações PS-PLA 1 e 2 empregou-se o PS-Br 33 (M<sub>n</sub> de 6000 g/mol, 74% funcionalizado, conforme avaliação por RMN<sup>1</sup>H) e PLA A de massa molar 6000g/mol, obtido por polimerização em etapas do ácido láctico.

A reação PS-PLA 1 foi realizada em THF a 75°C, não havendo indício de formação de copolímero PS-PLA, conforme avaliação por GPC. Porém, empregando EB como solvente e temperatura de 115°C a formação do copolímero PS-PLA 2 foi indicada pela alteração da curva de GPC em relação aos polímeros de partida. Assim, há indício de que é possível a obtenção do copolímero PS-*b*-PLA via substituição nucleofílica do Br em PS-Br, entretanto, a reação precisa ser estudada com mais detalhe.

Outra possibilidade de obtenção de copolímero PS-*b*-PLA seria a esterificação catalisada por ácido de Lewis, sendo necessária uma terminação OH na cadeia de PS-Br para ataque à carbonila do PLA, conforme rota 2 do esquema da Figura 56. Para tal, PLA B com M<sub>n</sub> de 1830g/mol, obtido por policondensação, e OH-PS-Br 2 (M<sub>n</sub> de 7630 g/mol) na relação 1:1 foram dissolvidos em xileno com 0,2% de catalisador SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e mantidos a 170°C sob agitação durante 48 horas, para obtenção de PS-PLA 3.

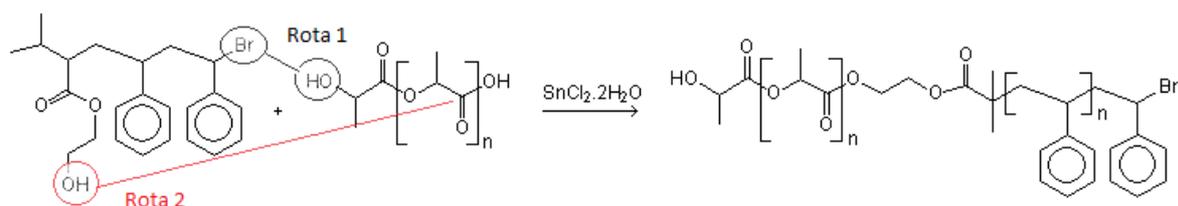


Figura 56: Esquema de reação entre PLA e PS-Br (rota 1) e OH-PS-Br (rota 2) para obtenção de PS-PLA (produto mostrado somente para rota 2)

Na Figura 57 são apresentadas as curvas de GPC do OH-PS-Br 2 e do copolímero PS-PLA 3 obtido. É importante salientar que o OH-PS-Br 2 de partida já apresentava uma bimodalidade, pelas razões expostas anteriormente em relação ao HEBI, a qual se manteve após a copolimerização. Entretanto, a intensidade do pico a menor volume de eluição (maior massa molar) aumentou indicando que pode ter ocorrido a formação do copolímero. Convém lembrar que sendo o PLA B empregado de massa molar 1830 g/mol, uma reação entre os oligômeros de PLA levando à formação de um PLA de maior massa também pode ter ocorrido.

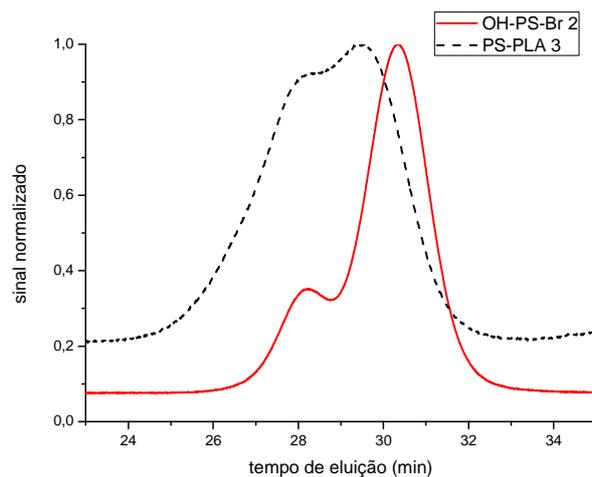


Figura 57: Cromatogramas de GPC do OH-PS-Br 2 de partida e bloco PS-PLA 3.

Na Figura 58 é apresentado o RMN<sup>1</sup>H do copolímero PS-PLA 3 formado, onde se observa a presença dos sinais relativos aos hidrogênios aromáticos do poliestireno entre 6-7,2 ppm e a 5,1 ppm referente aos hidrogênios metínicos do PLA. Considerando somente a formação do bloco teríamos a formação de um copolímero com 20% de composição molar de PLA, o que corresponderia a um bloco PS<sub>73</sub>-*b*-PLA<sub>18</sub>. Entretanto, não se pode excluir a presença de homopolímeros PS e PLA. Um processo de separação dos homopolímeros do copolímero através de diferença de solubilidade foi investigado, e assim a síntese de um bloco empregando OH-PS-Br monomodal foi efetuada, porém sem sucesso.

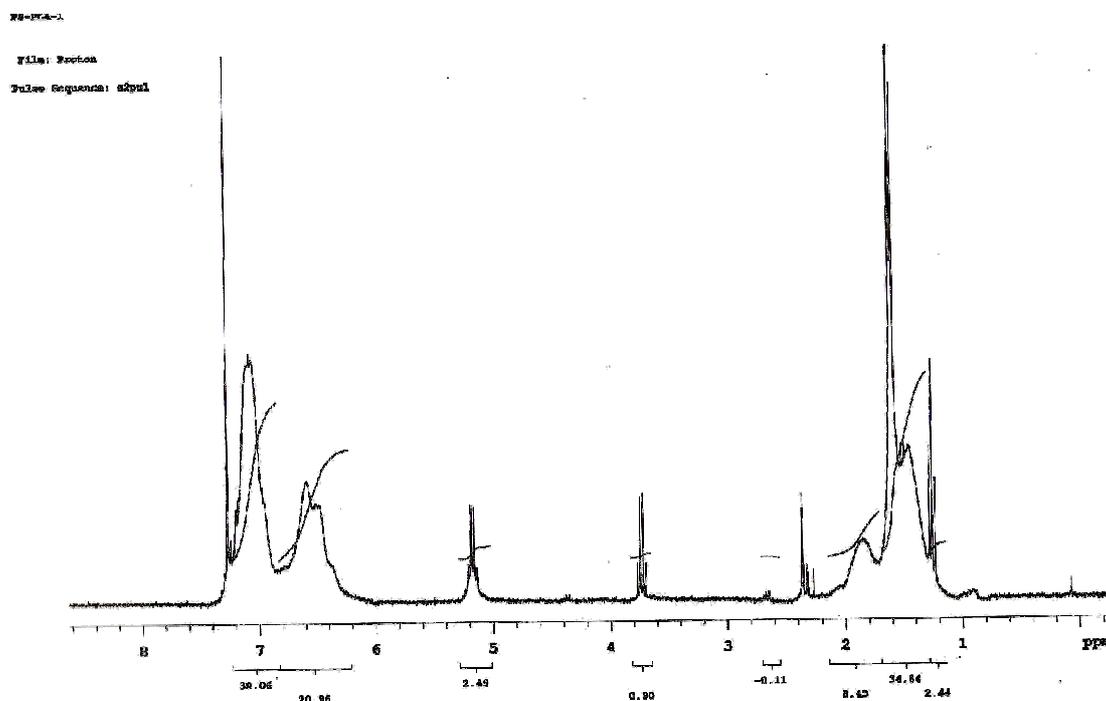


Figura 58: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do bloco PS-PLA 3 (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

Uma nova reação foi realizada entre OH-PS-Br 5 ( $M_n = 6425$  g/mol com distribuição monomodal e  $PDI = 1,15$ ) e PLA com diferentes massas moleculares (PLA C  $M_n = 7000$  g/mol e PLA D  $M_n = 28000$  g/mol), na relação estequiométrica 1:2. Os polímeros foram dissolvidos em xileno com 0,2% de catalisador  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  e mantidos à  $170^\circ C$  sob agitação durante 48 horas. Após, o copolímero foi precipitado em metanol e seco sob pressão reduzida. Os copolímeros foram denominados como PS-PLA 4 (PLA C de partida com  $M_n$  de 7000 g/mol) e PS-PLA 5 (PLA D de partida com  $M_n$  de 28000 g/mol).

Na Figura 59 e na Figura 60 são apresentadas as curvas de GPC dos homopolímeros puros e dos copolímeros PS-PLA 4 e 5. O PS-PLA 4 apresentou curva monomodal,  $M_n$  de 12000 g/mol e  $PDI$  de 1,23. Conforme esperado, ocorreu um deslocamento da curva para menores volumes de eluição comprovando o aumento da massa molar, isto é, ocorreu o acoplamento entre os componentes puros. Porém para o PS-PLA 5 (Figura 60) observa-se uma curva bimodal, com  $M_n$  de 14000 g/mol,  $PDI$  de 1,45, a tempo de eluição maior que do PLA D.

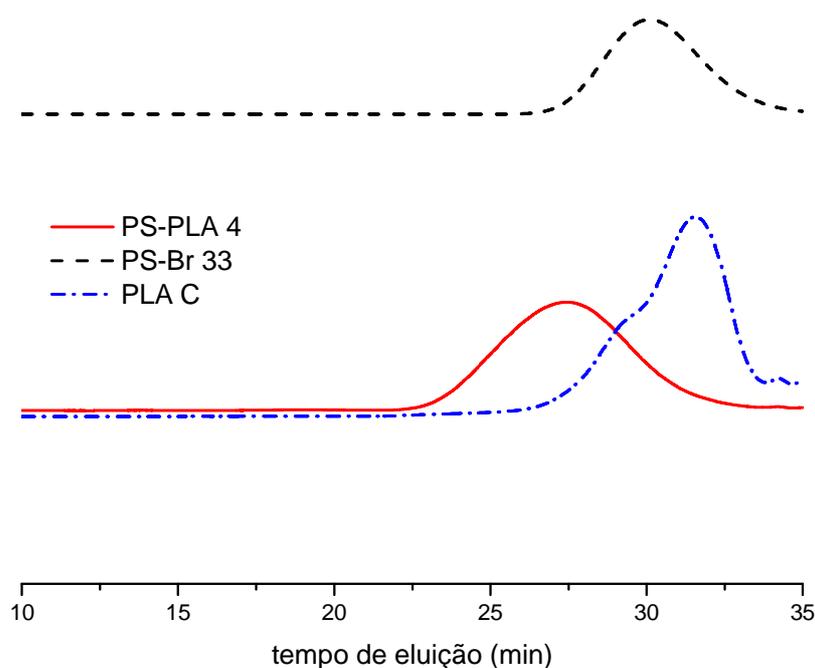


Figura 59: Cromatogramas de GPC dos homopolímeros PS-Br 33 e PLA C de partida e bloco PS-PLA 4

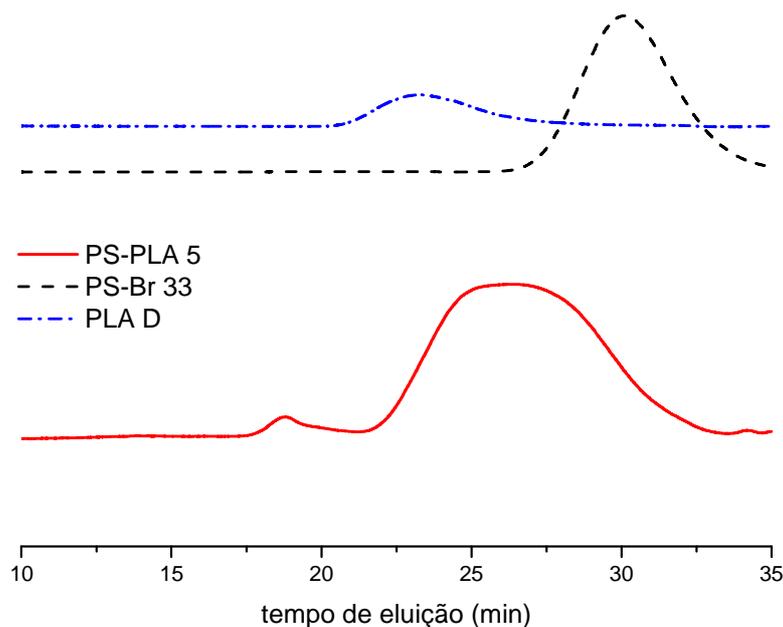


Figura 60: Cromatogramas de GPC dos homopolímeros PS-Br 33 e PLA D de partida e bloco PS-PLA 5

Cabe salientar que as massas molares foram determinadas usando uma curva de calibração de PS, logo o aumento da massa molar não é aditivo já que o bloco PS-PLA deve apresentar comportamento em solução (volume hidrodinâmico) diferente dos homopolímeros puros.

Assim, pode-se afirmar que é possível obter copolímero PS-*b*-PLA via esterificação catalisada por ácido de Lewis de OH-PS-Br com PLA (rota 2 da Figura 56). Entretanto, as condições experimentais desta reação precisam ser aperfeiçoadas. Também é necessária uma investigação sobre a influência da massa molar dos reagentes (PLA e OH-PS-Br) na eficiência de esterificação.

### 5.2.2 OH-PS-Br como iniciador da polimerização por abertura de anel de lactídeo

A obtenção de PS-*b*-PLA através da estratégia de polimerização por abertura de anel de lactídeo foi realizada em 2 etapas. A primeira etapa foi a obtenção do PS com terminação OH (OH-PS-Br) via ATRP do estireno com iniciador funcionalizado 2,2,2-tribromoetanol, conforme procedimento anteriormente relatado. Na segunda etapa o OH-PS-Br foi usado como macroiniciador da polimerização por abertura de anel dos isômeros cíclicos D,D-, o L,L- e o D,L-lactídeo (meso) (ver estruturas químicas na Figura 10).

Na Tabela XIII estão os principais dados dos copolímeros PS-*b*-PDLLA (identificados aqui somente como PS-PLA) obtidos nos primeiros experimentos com D,L lactídeo em diferentes condições.

Tabela XIII: Massa molar e composição dos copolímeros PS-PLA 6 a 10

Reação	T	t	Mn macro OH-PS-Br	Conv. lactídeo	Mn PS-PLA	PDI	PLA por TGA	PLA por RMN molar	PLA por RMN mássico
	°C	h	g/mol	%	g/mol		%	%	%
PS-PLA 6	130	4	20100	91	20550	1,44	48	57	48
PS-PLA 7	180	2	12500	92	13000	1,27	49	51	42
PS-PLA 8	140	2	9200	95	n.d	n.d	55	51	42
PS-PLA 9	165	2	7050	98	8500	1,65	41	40	31
PS-PLA 10	165	2	7050	99	8300	1,45	75	77	70

n.d. = não determinado

Não foi possível por GPC verificar aumento significativo de massa molar dos copolímeros PS-*b*-PLA após a reação com o lactídeo, em relação ao macroiniciador OH-PS-Br, apesar da alta conversão da polimerização por abertura de anel. Isto se deve possivelmente ao efeito da maior composição molar de PLA no copolímero, que interfere de forma mais efetiva no volume hidrodinâmico do bloco em THF. Deve-se levar em consideração que o THF, usado como eluente no GPC, não é um bom solvente para o PLA, e que a curva de calibração do equipamento é gerada a partir de padrões de PS. Por RMN<sup>1</sup>H tampouco foi possível determinar a massa molar do bloco PLA, pois o hidrogênio terminal do PLA apresenta sinal na mesma região do hidrogênio do carbono ligado ao bromo (H<sub>f</sub>, Figura 25), o que interfere na medida.

Entretanto, por RMN<sup>1</sup>H, MET, TGA e DSC, foi possível confirmar a presença do bloco de PLA no copolímero. Ainda assim, é provável que algum conteúdo de homopolímero esteja presente, seja de OH-PS-Br não reagido ou de PLA formado a partir de traços de umidade presente no meio reacional.

Os copolímeros PS-PLA 9 e 10 foram usados como compatibilizantes nas bioblendas de PLLA e HIPS, e por isso sua caracterização será apresentada e discutida com maior detalhe.

A composição mássica de PLA dos copolímeros, determinada por RMN<sup>1</sup>H, foi de 31% para o PS-PLA 9 e de 70% para o PS-PLA 10. Ambos foram obtidos a partir de um macroiniciador OH-PS-Br com Mn de 7050 g/mol.

Por TGA (Figura 61) três etapas de degradação (perda de massa) foram identificadas para o copolímero PS-PLA 9, as duas primeiras em 245°C e 270°C, atribuídas ao bloco PLA, menos estável termicamente, e a terceira etapa de degradação em torno de 400°C atribuído ao bloco PS. Para o PS-PLA 10 (Figura 62) os blocos PLA e PS apresentaram picos de degradação por TGA a 304°C e 403°C, respectivamente. A composição dos copolímeros, determinada por TGA a partir dos teores correspondentes a cada perda de massa, foi de 41% de PLA e 57% de PS em massa para o PS-PLA 9, e de 75% PLA e 16% de PS para o PS-PLA 10. Estes teores devem ser somados a um residual a

800°C, atribuído aos resíduos de catalisador. A composição de PLA determinada por TGA nos copolímeros é levemente superior, mas coerente, àquela determinada por RMN<sup>1</sup>H.

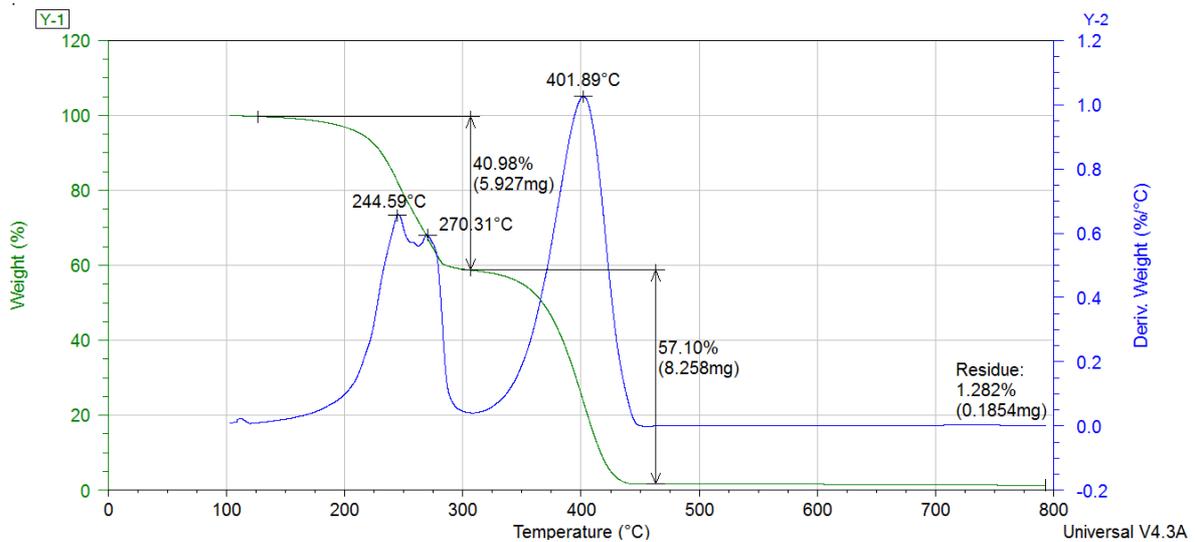


Figura 61: Termograma de TGA do PS-PLA 9 (10°C/min, N<sub>2</sub>)

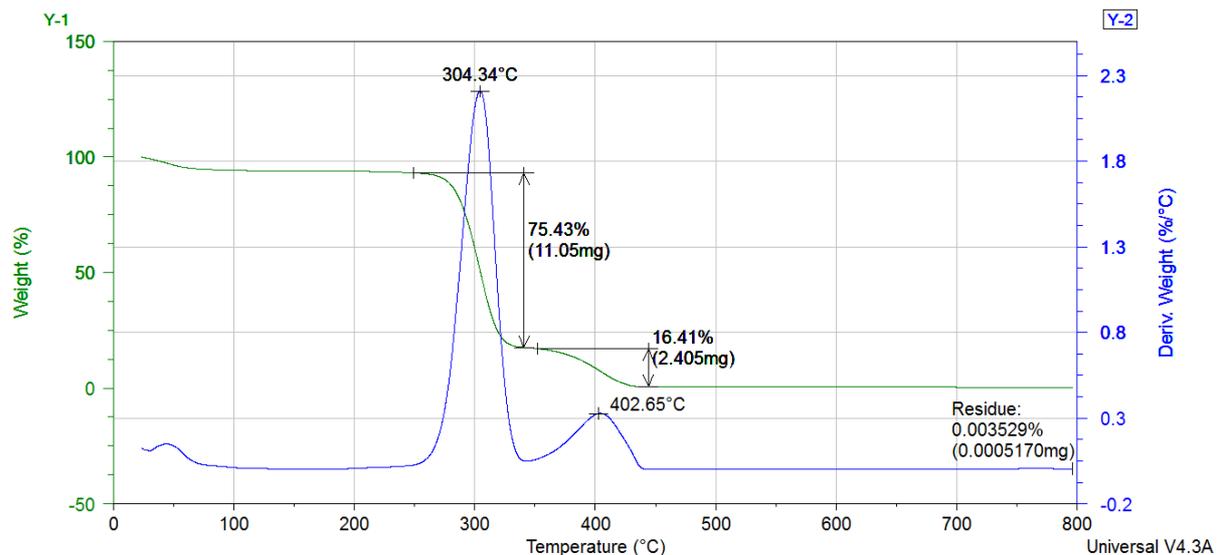


Figura 62: Termograma de TGA do PS-PLA 10 (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A Figura 63 apresenta os termogramas de DSC (2<sup>o</sup> aquecimento) dos copolímeros PS-PLA 9 e 10. Para o PS-PLA 9 não foi evidenciada a T<sub>g</sub> do bloco PLA, mas pode-se identificar um pico de fusão do PLA a aproximadamente 107°C, e uma T<sub>g</sub> a 85°C atribuída ao bloco PS. Para copolímero PS-PLA 10, com maior teor de PLA, o bloco PLA foi identificado por uma T<sub>g</sub> a cerca de 35°C, pico de cristalização a frio a 100°C, e uma endoterma de fusão com 2 picos, a aproximadamente 129 e 142°C. A T<sub>g</sub> do bloco PS não foi identificada, possivelmente por estar sobreposta à cristalização a frio do bloco PLA.

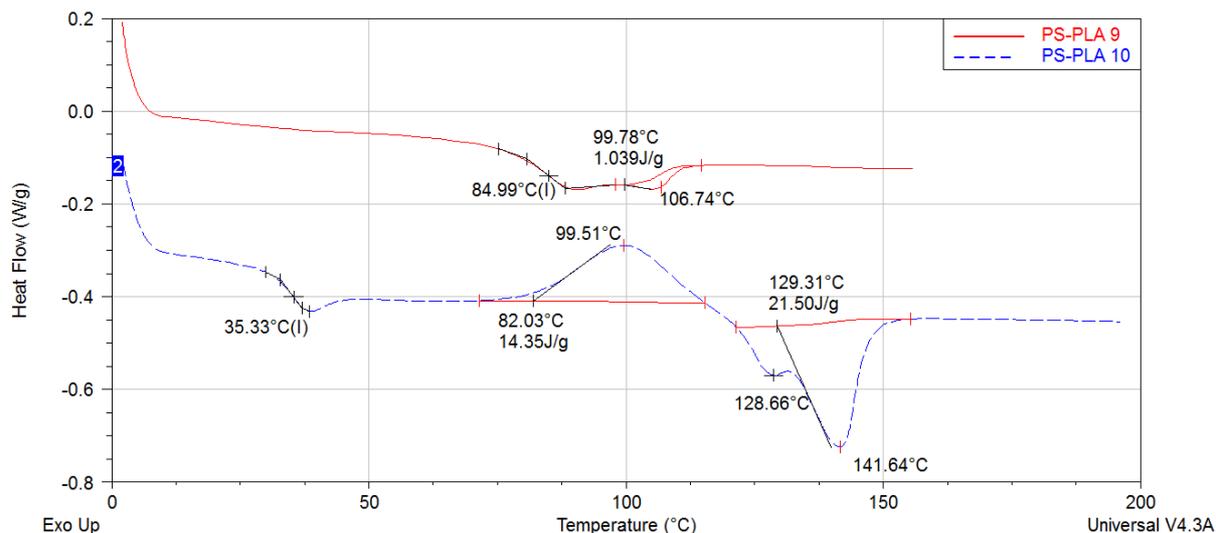


Figura 63: Termograma de DSC dos copolímeros PS-PLA 9 e 10 (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A morfologia dos copolímeros PS-PLA 9 e 10 foi avaliada por MET (Figura 64 a) e b), respectivamente), a partir da formação de um filme após evaporação do solvente (CHCl<sub>3</sub>). Observou-se uma separação sub-micrométrica de fases entre os blocos de PS (em preto, manchados por RuO<sub>4</sub>) e de PLA (em cinza claro).

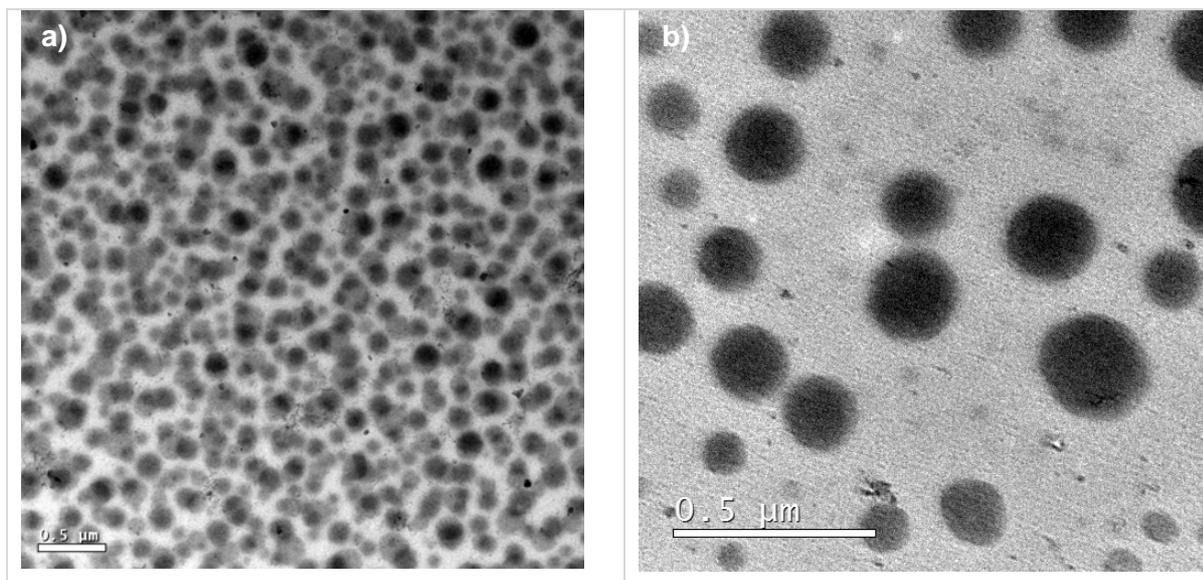


Figura 64: Micrografia de MET do copolímero a) PS-PLA 9 e b) PS-PLA 10

Uma mistura aproximadamente 1:1 de PS-PLA 9 com OH-PS-Br (macroiniciador) foi preparada e analisada por MET, com formação de filme através do método *drop cast*. Na Figura 65 se pode verificar a morfologia caso houvesse significativa presença de homopolímero OH-PS-Br não reagido junto ao copolímero PS-*b*-PLA. É possível identificar a formação de aglomerados de OH-PS-Br (em preto) de dimensões muito maiores que aquelas observadas para os domínios de PS na Figura 64.

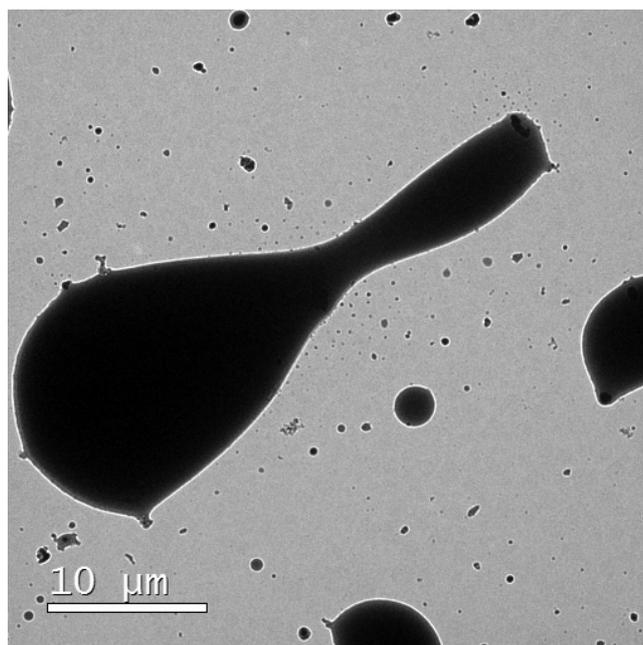


Figura 65: Micrografia de MET de mistura 1:1 de OH-PS-Br + copolímero PS-PLA 9

O método de síntese de copolímero PS-PLA foi fixado na temperatura de 165°C por 2 horas, em 2 etapas, e os copolímeros PS-PLLA e PS-PDLA foram sintetizados a partir de lactídeos “L” e “D”, respectivamente. Suas características são apresentadas na Tabela XIV.

Tabela XIV: Massa molar e composição dos copolímeros PS-PLLA e PS-PDLA

Reação	Mn Macro OH-PS-Br	Conv. Lactídeo	Mn PS-PLA	PDI	PLA por TGA	PLA por RMN molar	PLA por RMN mássico
	g/mol	%	g/mol		%	%	%
PS-PLLA	10000	96	8320	2,05	50	59	50
PS-PDLA	7051	99	8460	1,44	59	50	41

Novamente, não foi possível detectar por GPC o aumento da massa molar do copolímero PS-PLA em relação ao macroiniciador OH-PS-Br.

Além da síntese em 2 etapas separadas, a ATRP do estireno + ROP de lactídeo para obtenção de PS-*b*-PLA também foi aplicada na síntese do tipo *one pot*, na qual as 2 etapas de síntese são realizadas no mesmo reator. Foi obtido um copolímero PS-*b*-PLA com massa molar de 12170 g/mol e PDI de 2,31 (curva monomodal). A composição mássica de PLA no copolímero foi de 27% por TGA e 28% por RMN<sup>1</sup>H, para uma composição molar de 35% (RMN<sup>1</sup>H). O método *one pot*, se for mais bem explorado, pode representar uma simplificação da síntese do copolímero PS-*b*-PLA.

### 5.2.3 PLA-Br como macroiniciador para ATRP do estireno

A obtenção do copolímero PLA-*b*-PS usando PLA-Br como macroiniciador foi realizada em duas etapas. A primeira etapa foi realizada via polimerização por abertura de anel do DL-lactídeo com o iniciador 2,2,2-tribromoetanol, com obtenção do macroiniciador PLA-Br, conforme mostrado no esquema da Figura 28. Na segunda etapa, o PLA-Br de massa molar ( $M_n$ ) 8100 g/mol foi usado como iniciador da ATRP do estireno para formar o copolímero PLA-*b*-PS com  $M_n$  de 22600 g/mol e PDI de 1,9 (determinado por GPC). A composição determinada por TGA foi de 19% de PLA (pico de degradação a 291°C) e 79% de PS (pico de degradação a 430°C), somando 100% com o resíduo de degradação a 800°C.

A partir da sobreposição dos cromatogramas de GPC (Figura 66) pode-se observar que houve um deslocamento para menor volume de retenção do PLA-*b*-PS em relação ao macroiniciador (PLA-Br), indicando a formação do copolímero.

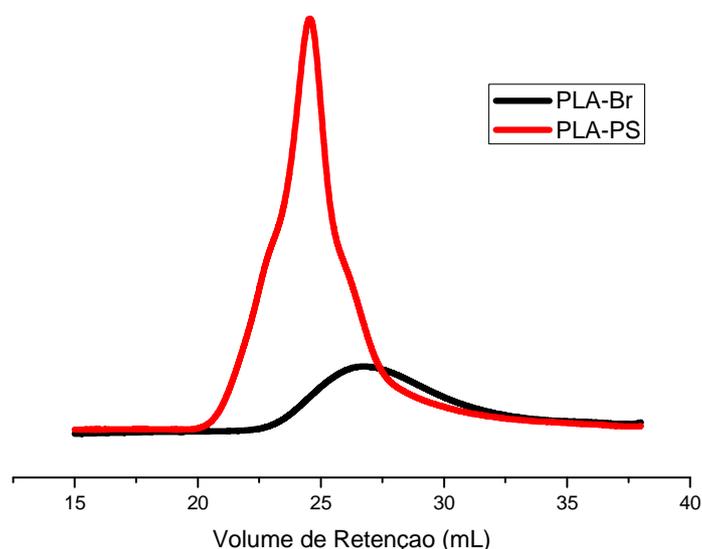


Figura 66: Cromatograma de GPC do PLA-*b*-PS e do PLA-Br

O resultado de GPC e o teor de PLA no copolímero PLA-*b*-PS são diferentes daqueles obtidos para uma estratégia de síntese inversa, ou seja, formando primeiro o bloco de PS e depois o de PLA (PS-*b*-PLA). Por razão da baixa solubilidade em THF, usado como eluente do GPC, o volume hidrodinâmico do PLA em solução é reduzido. Assim, é possível que o crescimento do bloco de PLA, dependendo da massa molar, não seja plenamente detectado quando é formado a partir do PS-OH. Entretanto, o crescimento do bloco de PS a partir de PLA-Br pode ser detectado pelo GPC, pois o PS gera um maior volume hidrodinâmico em solução por ser altamente solúvel em THF.

A composição molar do copolímero também interfere na determinação por GPC, sendo mais confiável a medida quanto maior for o conteúdo de PS no copolímero, como é o caso do PLA-*b*-PS.

### 5.3 BLENDA DE PLLA E HIPS

#### 5.3.1 Mistura de PLLA:HIPS via fundido em extrusora

As bioblendas sem compatibilizante foram obtidas por mistura em extrusora monorosca, conforme condições descritas em 4.5.2, nas proporções PLLA:HIPS de 90:10, 80:20, 70:30, 50:50 e 10:90. Como regra de nomenclatura das bioblendas, o teor inicial é de PLLA seguido do teor de HIPS. As composições foram termoformadas para obtenção de copos de 300 mL, mostrados na Figura 67. O PLLA é um polímero cristalizável, mas sua taxa de cristalização é muito lenta na ausência de agentes nucleantes, e por isso o PLLA no copo termoformado (à direita na Figura 67) se apresentou na forma amorfa, e por isso é transparente. Foi possível observar o aumento da flexibilidade dos copos produzidos de acordo com o aumento da quantidade de HIPS na matriz de PLLA. Porém, o menor percentual (10%) de HIPS adicionado ao PLLA foi suficiente para que o copo perdesse sua transparência, fato já esperado em função da diferença de índice de refração dos materiais.

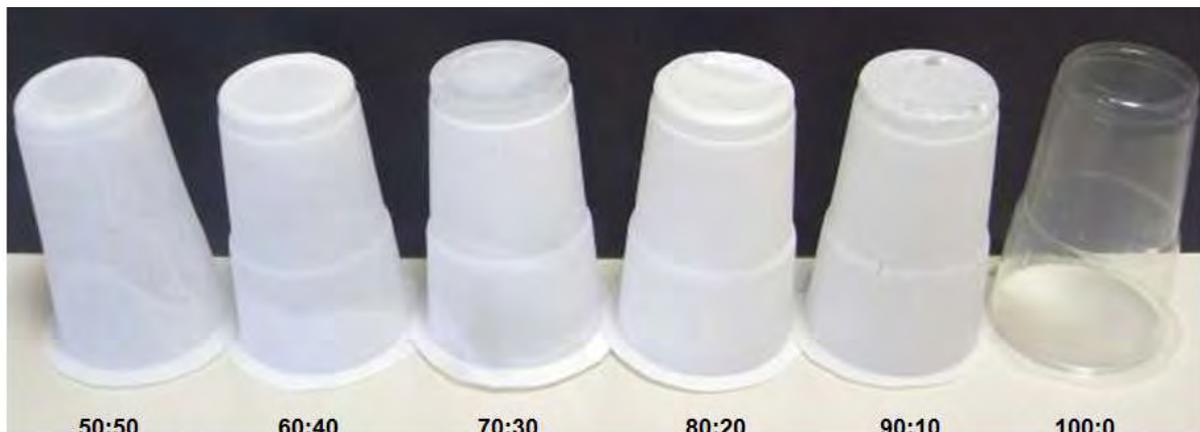


Figura 67: Copos termoformados com diferentes percentuais de PLLA:HIPS

Percebe-se visualmente a macro separação entre as fases poliméricas das composições PLLA-HIPS 90:10 e 50:50, que possivelmente ocorre em função da diferença na temperatura de amolecimento e T<sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea) dos materiais. Os copos das bioblendas 80:20, 70:30 e 60:40 apresentaram homogeneidade, porém, nas misturas com menor percentual de HIPS foi observada maior fragilidade do copo.

A baixa resistência térmica do PLA<sup>96</sup> é tipicamente um limitante para determinadas aplicações, como descartáveis e embalagens em geral. A adição do HIPS é uma possível alternativa para melhorar a resistência térmica do PLA, além de facilitar seu processamento.

Para determinar os ganhos de resistência térmica no PLLA amorfo pela adição de HIPS, adicionou-se água a 80°C aos copos, que é a temperatura típica de água para chá ou café, mantendo a água por 2 minutos. Conforme observado na Figura 68, a adição de HIPS aumentou a resistência térmica do PLLA amorfo, sendo que as composições 50:50 e 60:40, em análise visual, foram as que apresentaram a melhor performance.



Figura 68: Copos termoformados com diferentes percentuais de PLLA:HIPS após teste com água a 80°C durante 2 minutos

Os dados de resistência à tração e ao impacto para a bioblenda 60:40 são mostrados na Tabela XV em comparação com as propriedades do PLLA e HIPS. Como se pode observar, a adição de HIPS ao PLLA via extrusão gerou um polímero com propriedades mecânicas não satisfatórias, o que era esperado para blends de materiais imiscíveis sem presença de compatibilizante.

Tabela XV: Propriedades mecânicas da bioblenda PLLA-HIPS 60:40, PLLA e HIPS

Propriedade	unidade	PLLA	60:40	HIPS
Resistência ao Impacto Izod	KJ/m <sup>2</sup>	2,2	2,0	11,0
Resistência à tração na ruptura	MPa	68	34	27
Resistência à tração no limite elástico	MPa	72	37	26
Alongamento na ruptura	%	3	10	65
Vicat 50°C/h 5Kg	°C	55,6	60,0	94,8
Módulo elástico por tração	MPa	3410	2860	2100
Resistência à flexão	MPa	90	60	45

A imagem de MEV da bioblenda 60:40 (Figura 69 a)), obtida da superfície de fratura de corpo-de-prova injetado, mostra que os domínios de HIPS dispersos na matriz de PLLA

são de tamanho elevado e não uniforme. Uma análise mais detalhada dos domínios de HIPS pode ser feita através do polimento da superfície, com posterior ataque com solução de NaOH para remover a matriz de PLLA. A Figura 69 b) revela que os domínios de HIPS não estão plenamente dispersos, gerando uma morfologia comparável com um sistema co-contínuo.

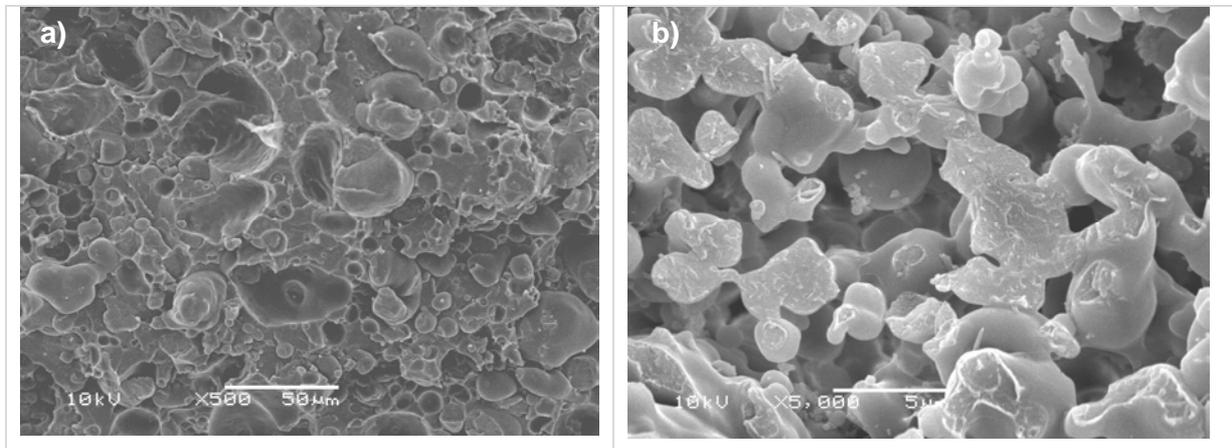
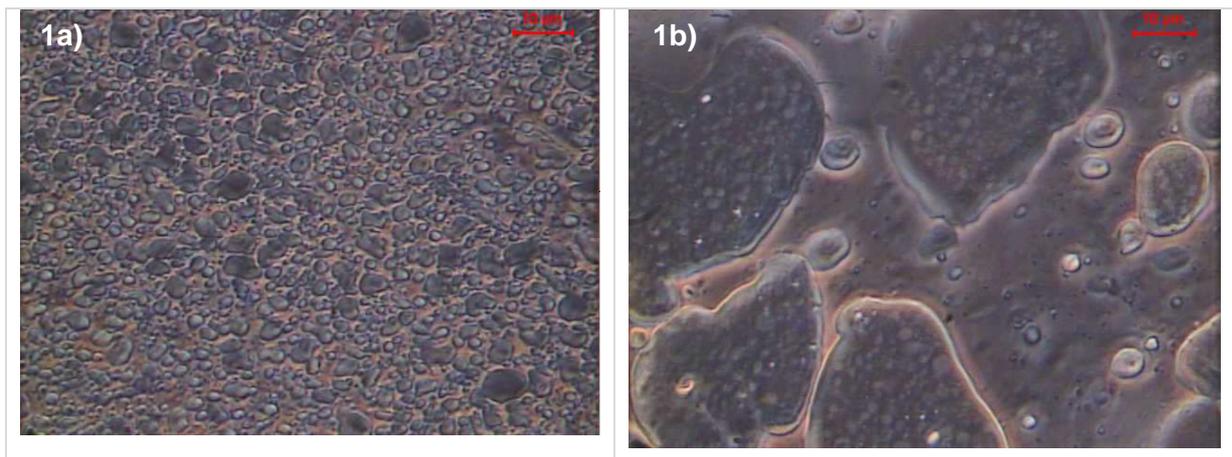


Figura 69: Micrografias de MEV da bioblenda 60:40: a) superfície de fratura e b) superfície polida e atacada com NaOH

Um dado interessante é que a morfologia destas bioblendas, analisadas logo após a mistura em extrusora (Figura 69), difere substancialmente daquela verificada após o processamento adicional por injeção, que foi realizado a partir da mistura extrudada para a obtenção de corpos-de-prova para ensaios mecânicos e térmicos. A Figura 70 mostra imagens de MO (aumento de 1000x) para as composições 60:40 (1) e 10:90 (2) após extrusão a 180°C a) e após extrusão + injeção a 210°C b).



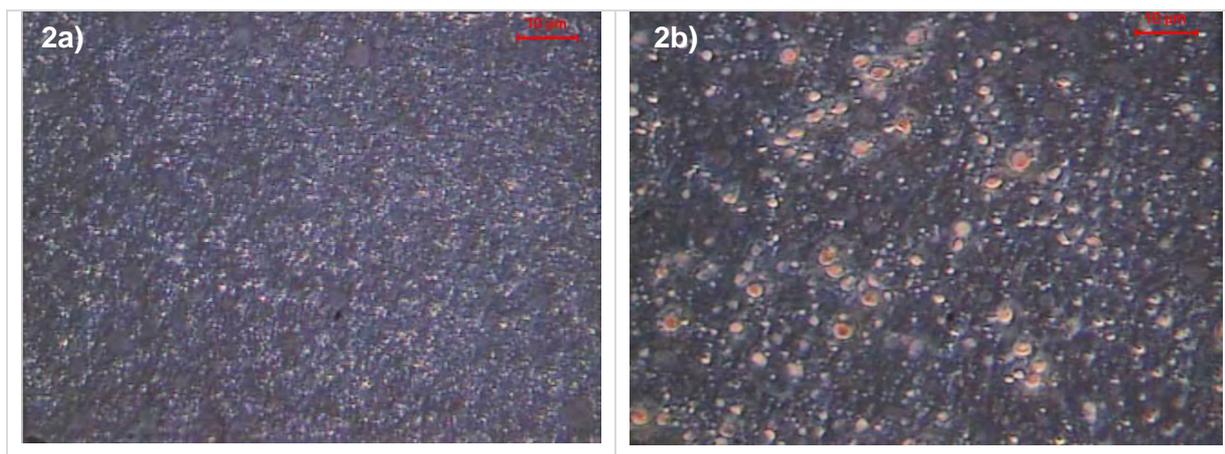


Figura 70: Imagens de MO (aumento 1000x) das bioblendas 1) 60:40 e 2) 10:90 após extrusão a 180°C a) e extrusão + injeção a 210°C b)

Tal como reportado por Utracki<sup>123</sup>, esta é uma característica esperada em blendas não compatibilizadas entre polímeros imiscíveis, que não apresentam estabilidade morfológica frente ao processamento. Desta forma, o objetivo da compatibilização com copolímero PS-*b*-PLA é dar estabilidade e controle morfológico às bioblendas, e com isso obter melhores propriedades finais.

Com base nesta investigação preliminar, a bioblenda 60:40 foi selecionada como composição foco para início do estudo, uma vez que apresentou o melhor balanço entre aspecto visual (sem separação visual de fases) e resistência térmica no teste com água a 80°C. Outro aspecto importante é que esta bioblenda 60:40 apresenta o PLLA como componente majoritário, portanto mantendo um elevado teor de polímero de fonte renovável na composição. Também foram avaliadas as composições de 40:60 e 10:90, e suas versões compatibilizadas.

No seguimento do estudo, as misturas passaram a ser realizadas em uma câmara de mistura, que necessita apenas 50 gramas de amostra para obtenção das bioblendas. O fator limitante para este estudo foi a reduzida disponibilidade de copolímero PS-*b*-PLA.

### 5.3.2 Mistura de HIPS em PLLA via fundido em câmara de mistura

Bioblendas de diferentes proporções entre PLLA e HIPS, e suas versões compatibilizadas com copolímero PS-*b*-PLA, foram produzidas em câmara de mistura. Os experimentos foram realizados a 180 e 210°C. O teor de compatibilizante foi de 10% para as composições PLLA:HIPS 60:40 e 40:60, e de 3% para a composição 10:90. O copolímero empregado foi caracterizado e identificado anteriormente como PS-PLA 9 (item 5.2.2), contendo 31% de PLA em massa, tendo sido obtido usando o OH-PS-Br como iniciador da polimerização de abertura de anel do D,L lactídeo. O compatibilizante PS-PLA 10 (item

5.2.2), que apresenta maior teor de PLA (70% em massa) que o PS-PLA 9, foi testado somente para a composição 60:40 obtida a 180°C.

Para a bioblenda 40:60, a 210°C, também foi testado o efeito sobre a morfologia da adição de 5% de PS-OH, 5% de PLA de baixo Mn, e da mistura 5% de PS-OH + 5% de PLA de baixo Mn. A simulação de processamento foi realizada a 180°C através de ensaio estático, sem cisalhamento, com o objetivo de estudar a estabilidade da morfologia das bioblendas. A Figura 71 resume os experimentos com bioblendas na câmara de misturas (via fundido) e suas variáveis, como composição PLLA:HIPS, tipo e teor de compatibilizante, temperatura (T) de mistura, e temperatura de simulação de processamento.

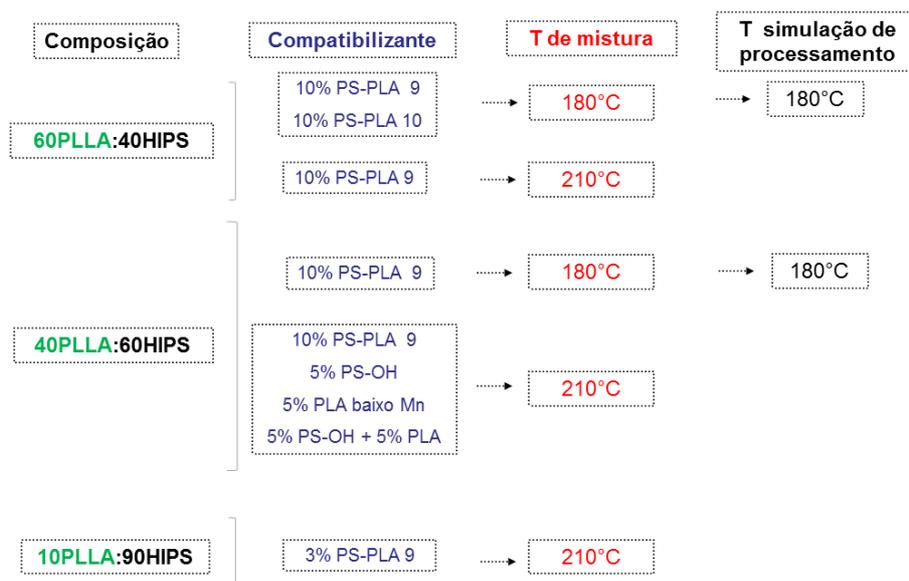


Figura 71: Resumo dos experimentos com bioblendas na câmara de mistura e suas variáveis

Para facilitar a identificação das bioblendas compatibilizadas, foi mantida a proporção original da bioblenda PLLA:HIPS (ex: 60:40), apenas adicionando o termo “+ 10% PS-PLA” (ex: 60:40+10%PS-PLA). A soma dos componentes da blenda compatibilizada seria de 110% mas, na realidade, foi mantida a proporção mássica de PLLA e de HIPS e adicionados 10% de PS-*b*-PLA para compatibilização. Para este exemplo, a relação mássica real seria de 55%PLLA + 35%HIPS + 10%PS-PLA. Adicionalmente, deve-se levar em consideração a densidade dos componentes da blenda, o que altera a relação volumétrica em relação à fração mássica. A densidade do HIPS é de 1,04 g/cm<sup>3</sup> e a do PLLA é de 1,24 g/cm<sup>3</sup>, conforme informações dos fabricantes, e a densidade do copolímero não foi determinada.

### 5.3.2.1 Bioblenda PLLA-HIPS 60:40

#### 5.3.2.1.1 Mistura a 180°C

A Figura 72 mostra as imagens de MO da a) bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com b) 10% de PS-PLA 9 e c) 10% de PS-PLA 10, respectivamente, obtidas na câmara de mistura por 10 minutos a 180°C. Somente para esta composição, foi testado também o PS-PLA 10 como compatibilizante.

A morfologia das bioblendas é de domínios heterogêneos de HIPS dispersos na matriz de PLLA, o componente majoritário. Nota-se que as bioblendas compatibilizadas apresentam domínios de HIPS de menor tamanho, indicando certa eficiência dos copolímeros PS-*b*-PLA como compatibilizante para a composição 60:40.

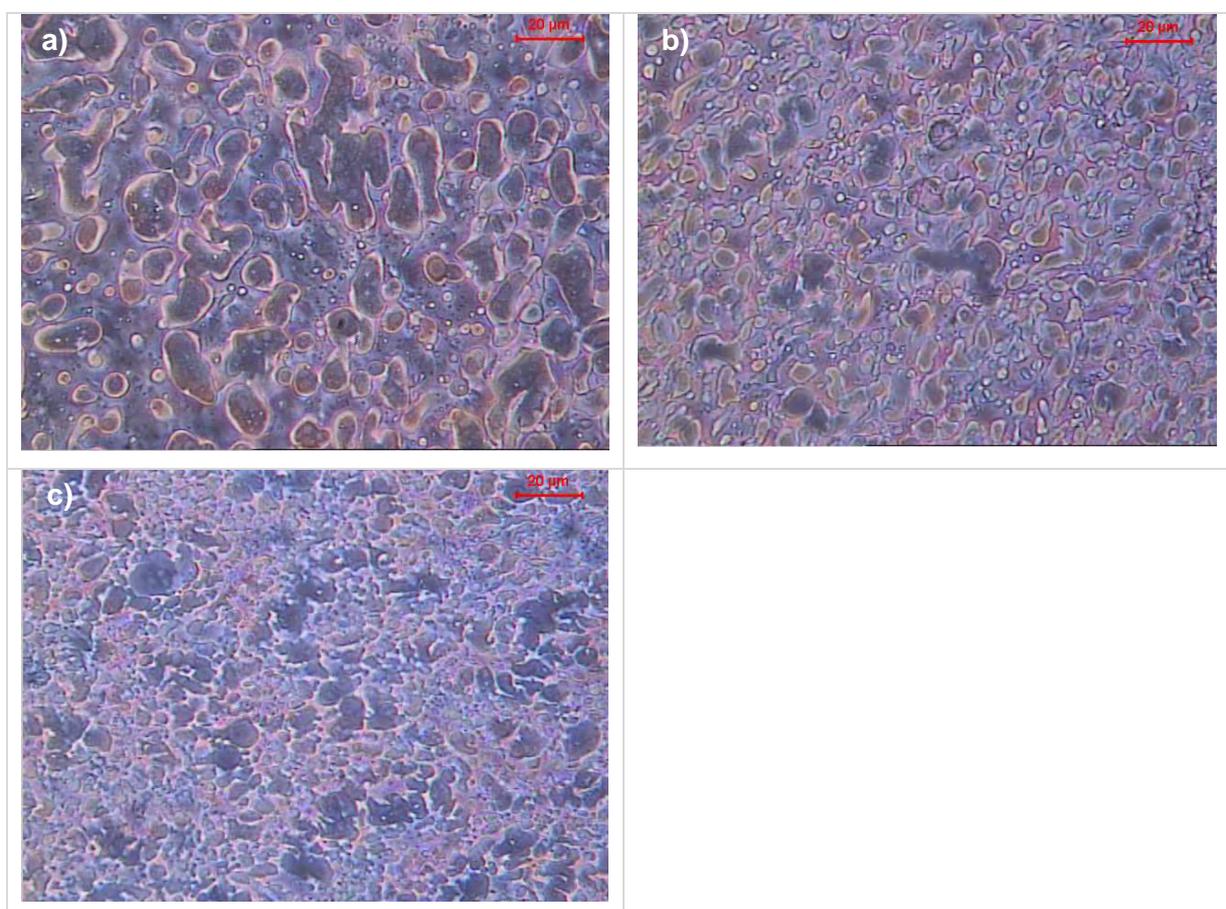


Figura 72: Imagens de MO (aumento 600x) da bioblenda 60:40 (a) e suas versões compatibilizadas com (b) 10% PS-PLA 9 (c) 10% PS-PLA 10, obtidas a 180°C

Com base na curva de a) torque e b) temperatura x tempo das misturas a 180°C (Figura 73), pode-se discutir sobre o processo de formação da morfologia da bioblenda, baseado em Macosko<sup>107</sup>.

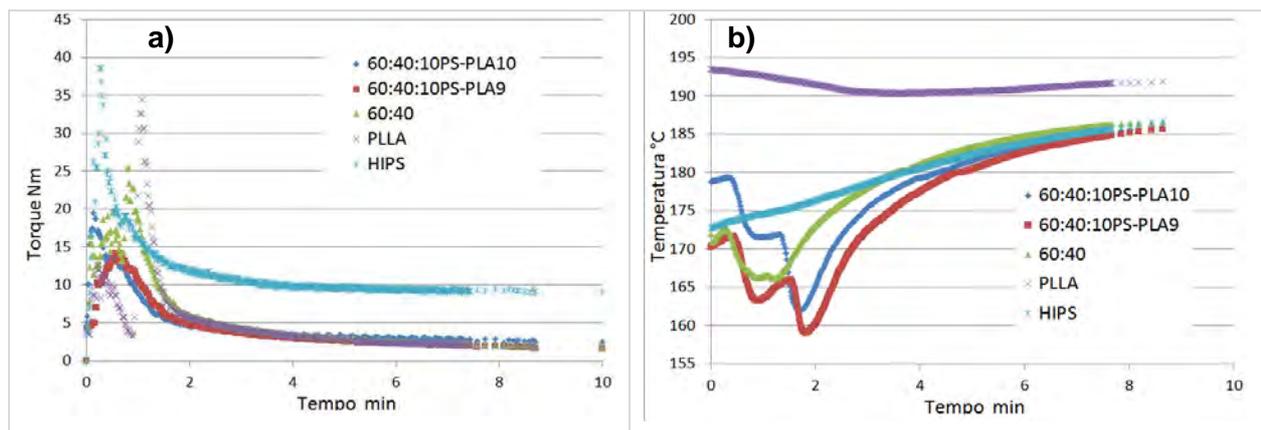


Figura 73: Curva de a) torque e b) temperatura x tempo da bioblenda 60:40, suas versões compatibilizadas, PLLA e HIPS, obtidas a 180°C

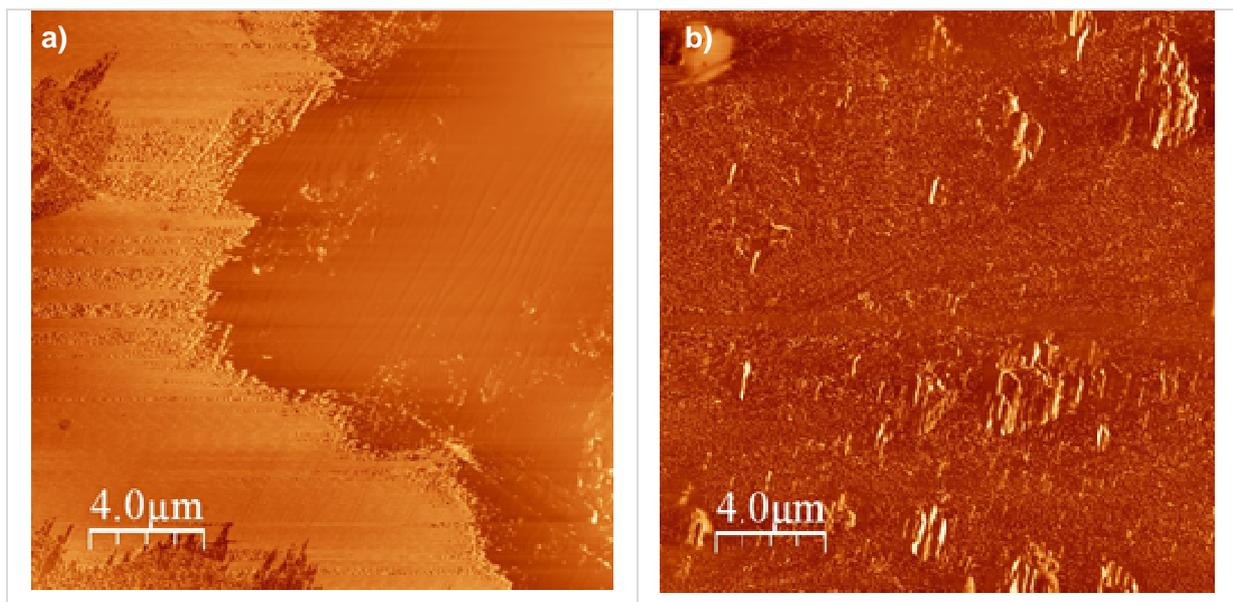
Os componentes da bioblenda foram adicionados à câmara de mistura com temperatura setada a 180°C. Importante citar que os pellets de PLLA adicionados estavam em sua forma cristalina porque passaram por um processo de desumidificação/recozimento por parte do fabricante, e assim são comercializados. Na etapa inicial o torque é ascendente e a temperatura na câmara diminui em função da absorção de calor promovida pelos materiais. O HIPS é o primeiro a fluir, quando a temperatura ultrapassa a sua T<sub>g</sub>. Mesmo sendo o componente minoritário nas bioblendas, nesta fase inicial o HIPS é a fase contínua<sup>107</sup> por ser o primeiro a escoar. O HIPS vai aumento sua fluidez até que a temperatura da massa atinja a de início da fusão do PLLA, em torno de 165°C. A partir daí, uma inversão de fases deve ocorrer, de modo que o PLLA passa a ser a fase contínua (matriz), uma vez que é o componente majoritário. Possivelmente, esta inversão de fases ocorra a cerca de 2 minutos de mistura, conforme se pode verificar no gráfico de temperatura x torque, sendo mais nítida para as composições compatibilizadas. A inversão de fases ocorre durante o processamento quando a fase minoritária apresenta T<sub>g</sub> ou temperatura de fusão inferior à temperatura de fusão do componente majoritário<sup>154</sup>. O PLLA tem uma T<sub>g</sub> inferior à do PS, mas neste caso, como já comentado, o PLLA em *pellet* é altamente cristalino e, portanto, sua temperatura de fusão deve ser considerada. As análises de microscopia eletrônica, mostradas na sequência, comprovam a existência de domínios de PLLA ocluídos na fase PS em função da inversão de fases.

Em função do cisalhamento, a fase HIPS passa por um processo de formação de camadas que são estiradas até seu rompimento e formação de um domínio próprio (gotas). A força motora desta separação de fases é a instabilidade promovida por efeitos de fluxo e tensão interfacial. A temperatura, o tipo e a taxa de cisalhamento são fatores determinantes para a formação dos domínios de cada fase. Neste estudo não foi explorado o efeito do tipo e da taxa de cisalhamento sobre a morfologia, apenas da temperatura. Na sequência, a partir de 2 a 3 minutos pode-se identificar uma estabilização no torque até o encerramento

da mistura. Os domínios de HIPS já estão formados e dispersos na matriz de PLLA, e então se estabelece um equilíbrio entre a quebra e a coalescência dos domínios de HIPS<sup>114</sup>. Nas bioblendas que contêm copolímero PS-*b*-PLA, se de fato for um compatibilizante eficiente, a coalescência deverá ser minimizada através da diminuição da tensão interfacial entre os polímeros imiscíveis. Por fim, a mistura é retirada da câmara de mistura e resfriada ao ar, havendo um último evento térmico que é a cristalização de parte do PLLA. Conforme verificado na sequência, a cristalização do PLLA é influenciada pela presença do HIPS. Com as informações disponíveis não se pode estabelecer qual a sequência dos processos de separação de fases e cristalização durante o resfriamento, mas, conforme Utracki<sup>123</sup>, a separação de fases ocorre antes da cristalização durante o resfriamento.

Comparadas com a versão sem compatibilizante, as bioblendas compatibilizadas apresentaram menor área sob a curva, indicando que o compatibilizante atuou de maneira a diminuir a energia necessária para formação da morfologia. Este dado corrobora com a informação da MO, que indica alteração da morfologia pela adição do compatibilizante.

Na Figura 74 são apresentadas micrografias de AFM obtidas pelo modo de não contato, a partir de superfície polida em ultramicrotomo para a bioblenda 60:40. A Figura 74 a) mostra a interface entre a fase de HIPS (cor clara) e a fase de PLLA (cor escura) da bioblenda 60:40. Para as composições compatibilizadas com PS-PLA 9 e 10, Figura 74 b) e c), não foi possível a distinção das fases, indicando maior interação entre as fases e corroborando os resultados anteriormente obtidos por MO. A Figura 74 d) foi obtida para o HIPS, apenas para mostrar como também é possível identificar por AFM as partículas de PB com diâmetro aproximado de 1 a 4 micron, dispersas na matriz de PS.



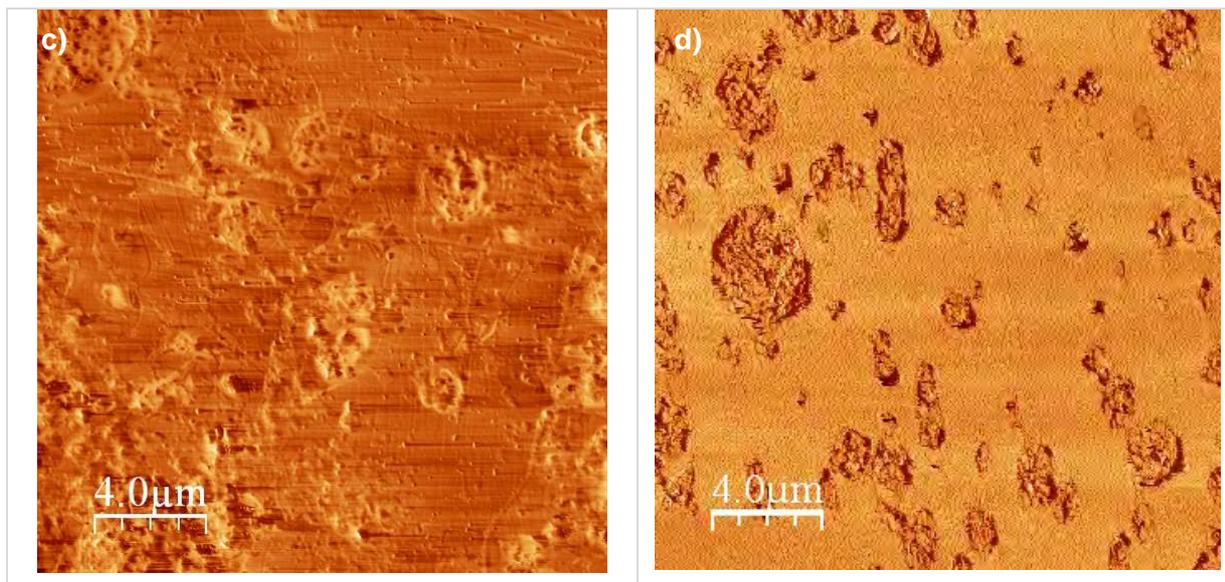


Figura 74: Micrografias de AFM da bioblenda 60:40 (a), da sua versão compatibilizada (b) 10% de PS-PLA 9 (c) 10% de PS-PLA 10 e d) HIPS, obtidas a 180°C

A Figura 75 apresenta as micrografias por MET da a) bioblenda 60:40 e de suas versões compatibilizadas com (b) 10% de PS-PLA 9 e (c) 10% de PS-PLA 10. Através do manchamento químico seletivo de cada fase pode-se identificar a matriz de PLLA em cinza claro (sem manchamento), a fase PS em cinza escuro, e as partículas de PB em preto (manchada com  $\text{OsO}_4$ ). Como já relatado anteriormente, os domínios de HIPS dispersos na matriz de PLLA são heterogêneos na sua forma, e tendem a diminuir de tamanho pela adição do compatibilizante. Uma informação adicional trazida pela MET é a presença de pequenos domínios de PS (cinza escuro), dispersos na matriz de PLLA. Estes domínios menores devem alterar a característica de cristalização da fase PLLA, fato que foi explorado através de análises de DSC, mostrados na sequência. E também se identifica a presença de pequenos domínios de PLLA (cinza claro) no interior dos domínios de HIPS, em função da formação da morfologia com inversão de fases.

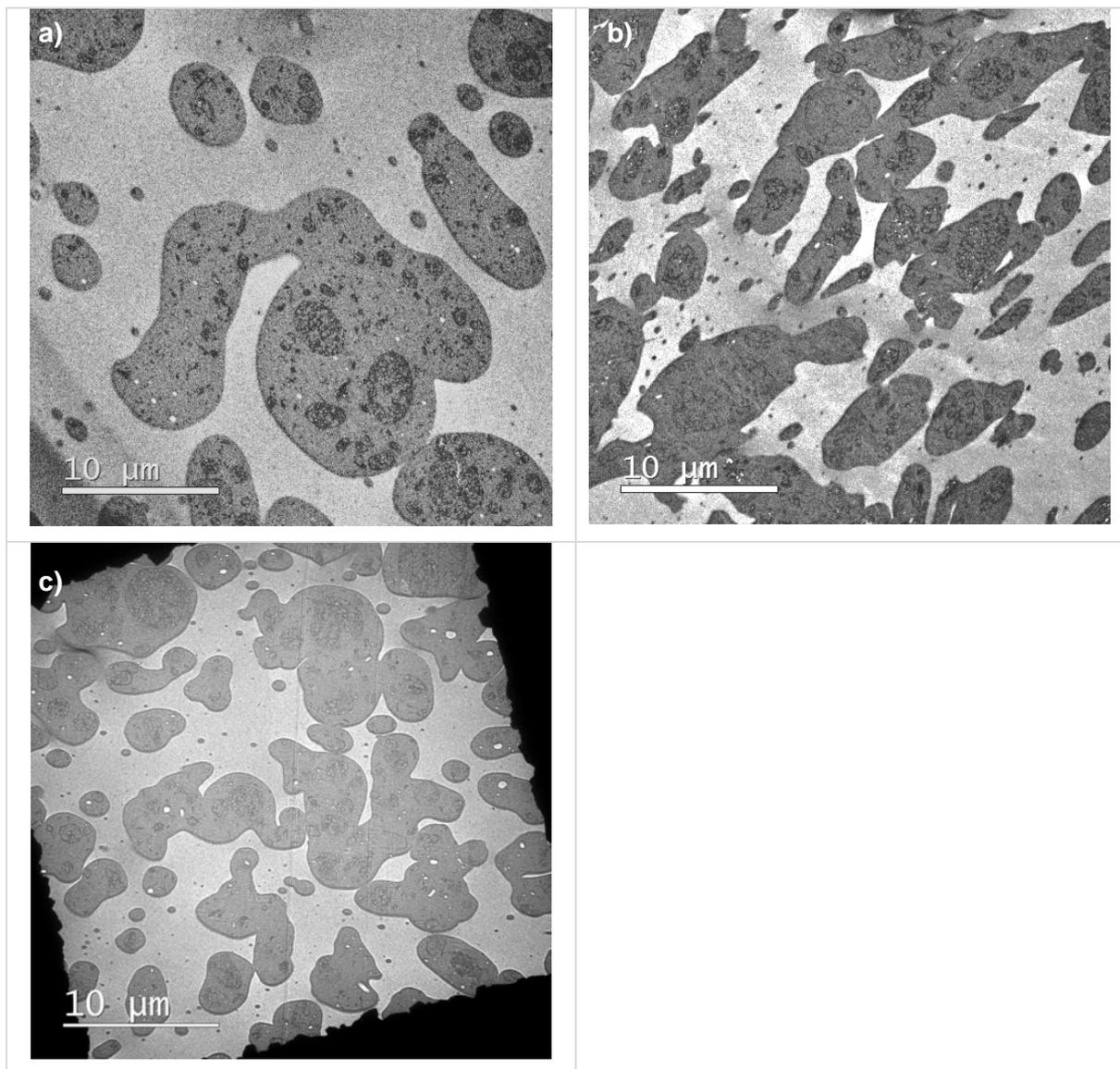


Figura 75: Micrografias de MET da a) bioblenda 60:40 e das suas versões compatibilizadas com (b) 10% de PS-PLA 9 e (c) 10% de PS-PLA 10, obtidas a 180°C.

A Figura 76 apresenta as micrografias obtidas por MEV da a) bioblenda 60:40 e de suas versões compatibilizadas com (b) 10% de PS-PLA 9 e (c) 10% de PS-PLA 10, com aumento de 800x. Confirma-se com esta técnica que a compatibilização resulta em redução do tamanho dos domínios dispersos de HIPS, indicando certa eficiência dos copolímeros PS-*b*-PLA como compatibilizante para a composição 60:40.

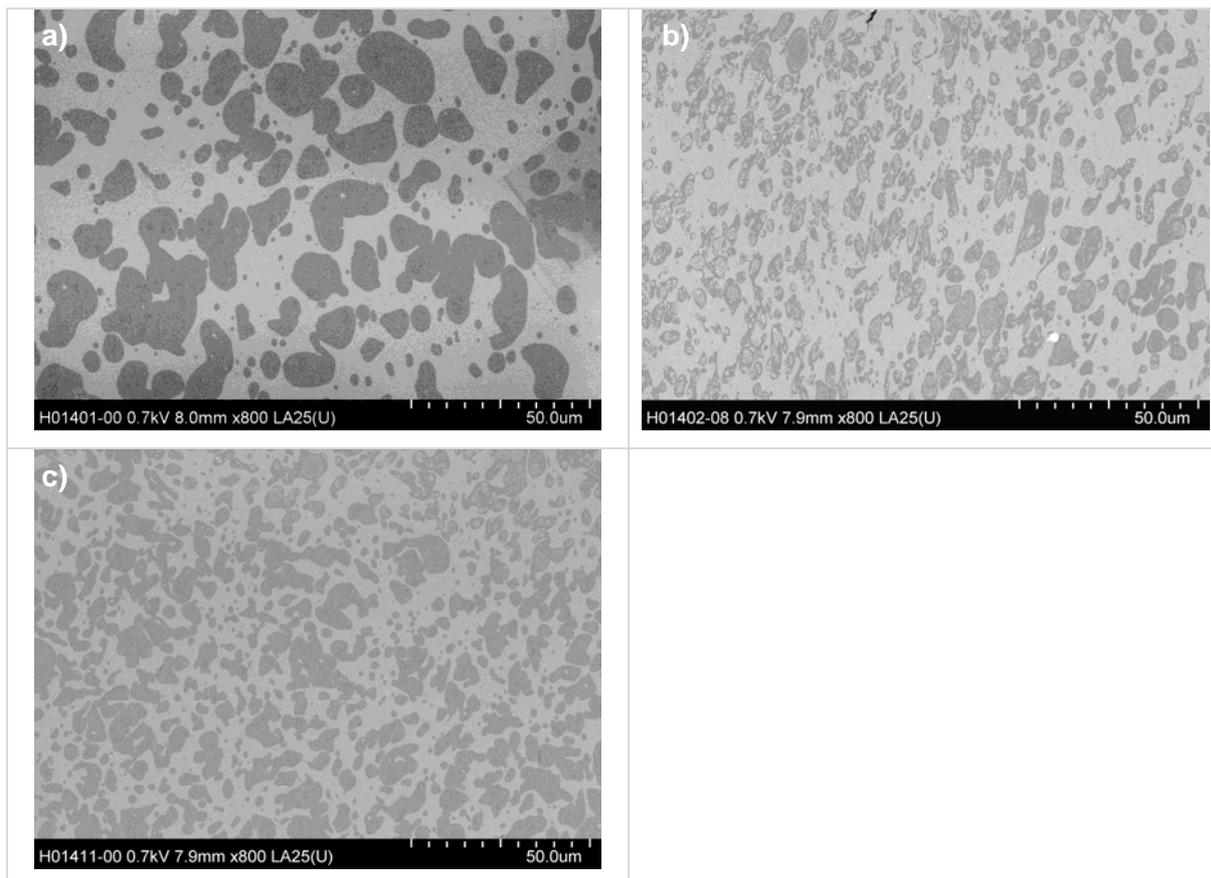


Figura 76: Micrografias de MEV da a) bioblenda 60:40 e das suas versões compatibilizadas com (b) 10% de PS-PLA 9 e (c) 10% de PS-PLA 10, obtidas a 180°C

As micrografias da Figura 76 foram binarizadas (Figura 77 a), b) e c)) usando o software Image J para análise quantitativa das partículas de HIPS dispersas na matriz de PLLA. Na sequência das imagens, para uma mesma área da micrografia, estão expressos o número de partículas, área média destas partículas e seu desvio padrão. Com a compatibilização, houve um significativo aumento no número de partículas dispersas de HIPS, e uma redução da área média de  $36,1 \mu\text{m}^2$  (não compatibilizada) para  $8,6 \mu\text{m}^2$  e  $13,3 \mu\text{m}^2$ , respectivamente para PS-PLA 9 e 10, além de redução do desvio padrão da média. Deve-se, entretanto, levar em consideração que estes resultados de área não são plenamente reais, pois há um efeito da espessura do corte das amostras na área medida de cada partícula<sup>155</sup>. Esta análise digital tem significado comparativo entre as amostras.

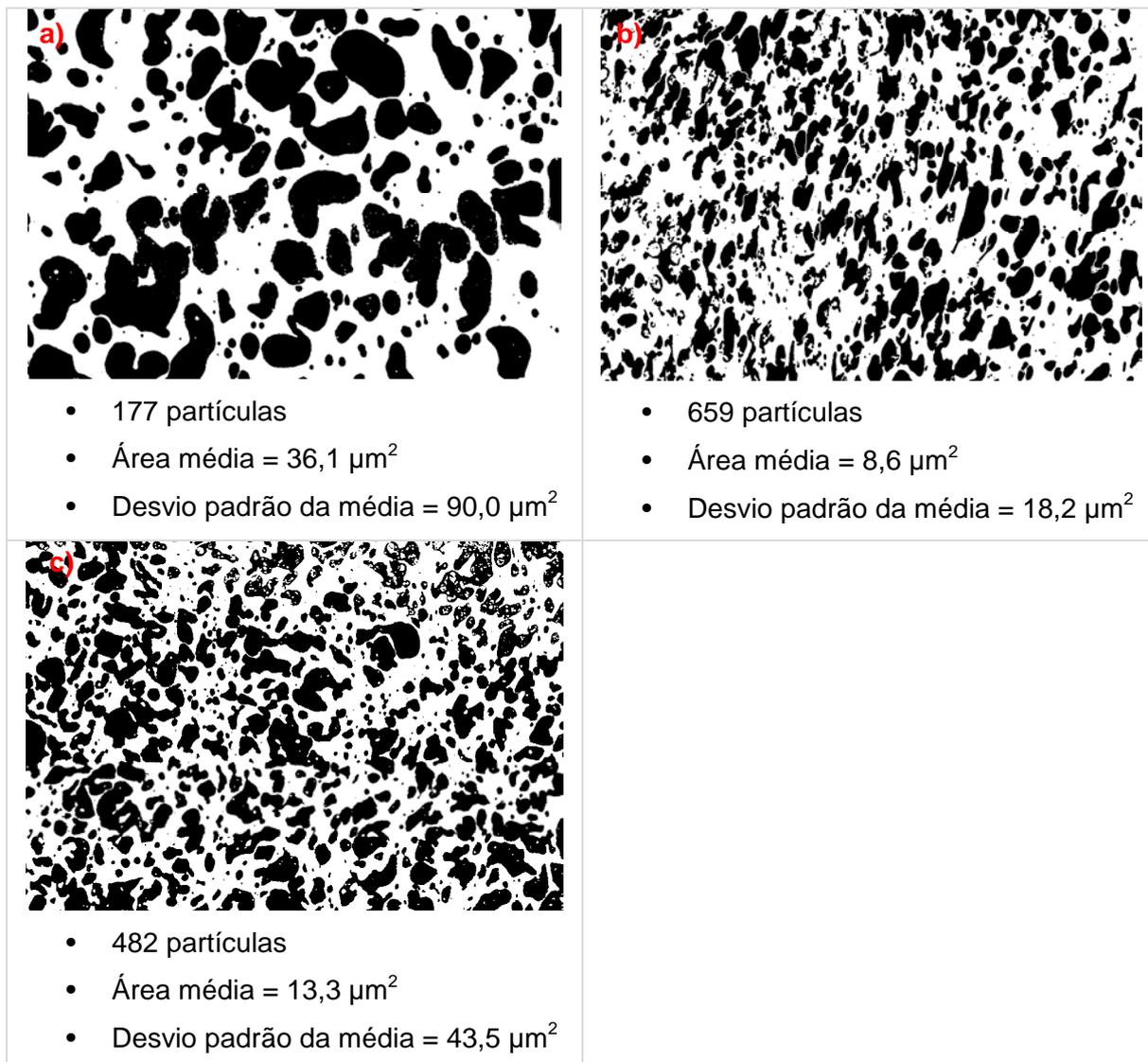


Figura 77: Micrografias binarizadas de MEV da a) bioblenda 60:40 e da sua versão compatibilizada com (b) 10% de PS-PLA 9 e (c) 10% de PS-PLA 10, obtidas a 180°C

A Figura 78 a) e b) mostra graficamente a mudança na distribuição de tamanho dos domínios de HIPS em função da compatibilização da bioblenda 60:40 obtida a 180°C. Por efeito da compatibilização, houve um acréscimo significativo do número de partículas com área menor que 2  $\mu\text{m}^2$  (Figura 79 a)), e uma diminuição no número de partículas de HIPS com área maior que 150  $\mu\text{m}^2$  (Figura 78 a)), o que pode ser interpretado como uma ação de prevenção da coalescência por parte do copolímero PS-*b*-PLA. A ação compatibilizante de copolímeros di-bloco se dá pela diminuição da tensão interfacial entre as fases imiscíveis e diminuição dos domínios dispersos no produto final. Cada bloco do copolímero tem afinidade por uma das fases, de forma que o compatibilizante PS-*b*-PLA se aloca preferencialmente na interface entre HIPS e PLLA.

O copolímero PS-PLA 9 foi mais efetivo que o PS-PLA 10 como compatibilizante na bioblenda 60:40 obtida a 180°C, considerando-se o número total e área média das partículas por micrografia.

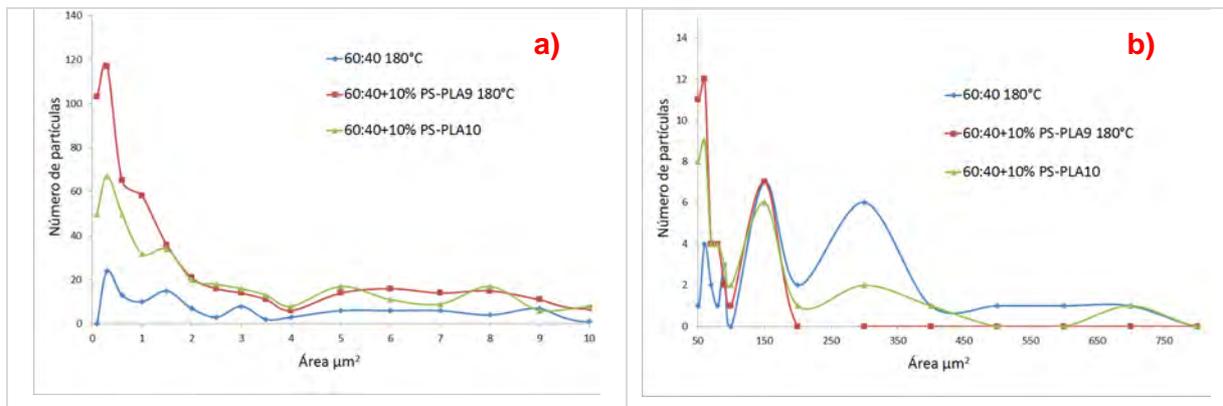


Figura 78: Distribuição do número de partículas de HIPS da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, obtidas a 180°C

Sarazin e Favis<sup>128</sup> já haviam reportado a eficiência do copolímero PS-PLA como compatibilizante de blendas entre PLLA e PS (homopolímero), diminuindo por um fator de 2 o tamanho dos domínios de PS para uma blenda 50:50. Neste estudo com 40% de HIPS, a eficiência do copolímero foi ainda maior, havendo uma diminuição dos domínios dispersos por um fator de 4. De qualquer forma, deve-se considerar que o tamanho dos domínios de HIPS é maior do que aquele reportado para o PS, possivelmente em função da maior viscosidade do HIPS.

Por MEV também é possível identificar domínios micrométricos de PLLA no interior dos domínios de HIPS, dispersos na fase PS, evidenciando a ocorrência da inversão de fases, discutida previamente com base no gráfico de torque das misturas. A Figura 79 apresenta micrografias com maior magnificação de a) MET e b) MEV para a composição 60:40 + 10% PS-PLA 10 com identificação dos domínios ocluídos de PLLA.

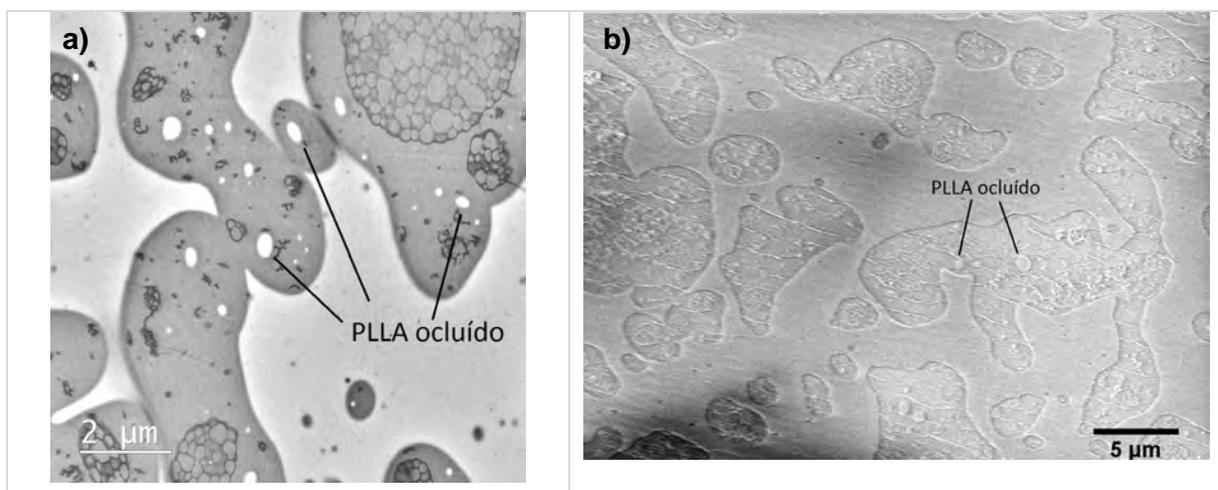


Figura 79: Micrografias de a) MET e b) MEV da bioblenda 60:40 + 10% de PS-PLA 10

Entre as técnicas de microscopia até então aplicadas, a MET e a MEV são as que trouxeram informações mais detalhadas sobre a morfologia das amostras, mas são as que demandam mais tempo de preparo e análise, além de maior custo envolvido. A MO é a técnica de resposta mais rápida e de menor custo, trazendo informações suficientes para uma primeira análise, e pode ser usada como técnica de controle da morfologia. A técnica de AFM foi usada de forma exploratória para as primeiras amostras, e as informações trazidas sobre a morfologia das bioblendas não justificam seu emprego para as demais amostras. Para a sequência deste estudo a primeira análise morfológica foi feita por MO, seguida de análises por MET e MEV.

Os termogramas de TGA da bioblenda 60:40 (Figura 80) e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 (Figura 81) e 10 (Figura 82) revelam o perfil de degradação térmica de cada fase. A fase PLLA apresenta menor estabilidade térmica e apresentou pico de degradação entre 330 e 346°C. O HIPS é mais estável termicamente e apresentou pico de degradação entre 433 e 435°C, sem alteração significativa entre as composições e em relação ao HIPS puro (Figura 83).

Através do TGA foi determinado que o teor real de PLLA na bioblenda 60:40 é de 60,7%, na versão compatibilizada com PS-PLA 9 é de 62,3%, e de 53,4% para a bioblenda com PS-PLA 10. Estes dados de composição foram usados para o cálculo de cristalinidade da fase PLLA, discutidos na sequência.

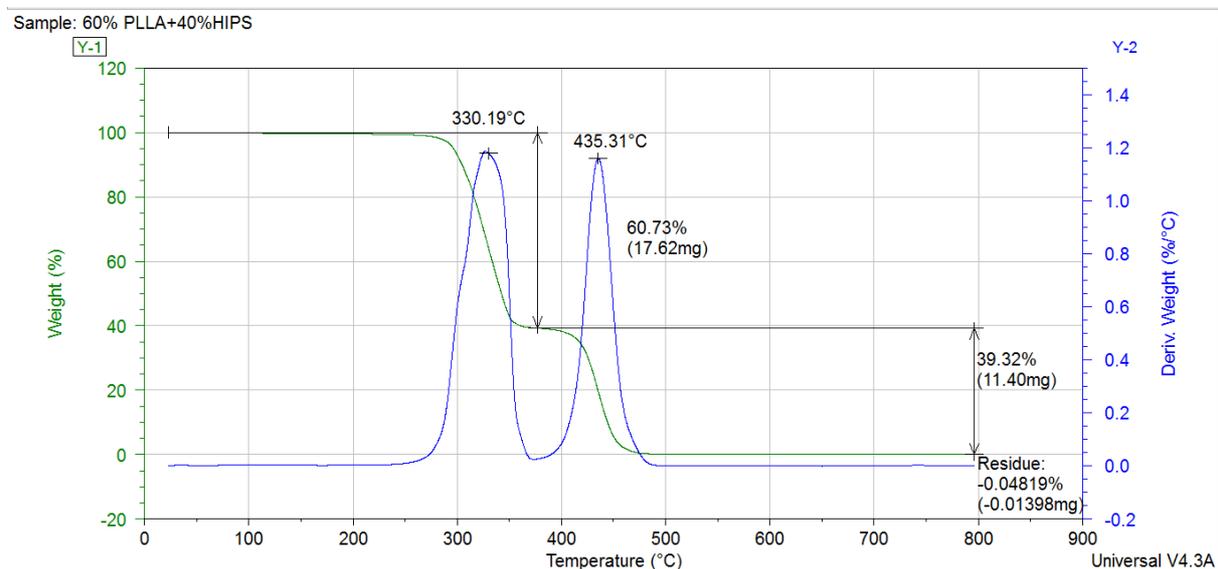


Figura 80: Termograma de TGA da bioblenda 60:40, obtida a 180°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

Sample: 60% PLLA+40%HIPS+10%PS-PLA

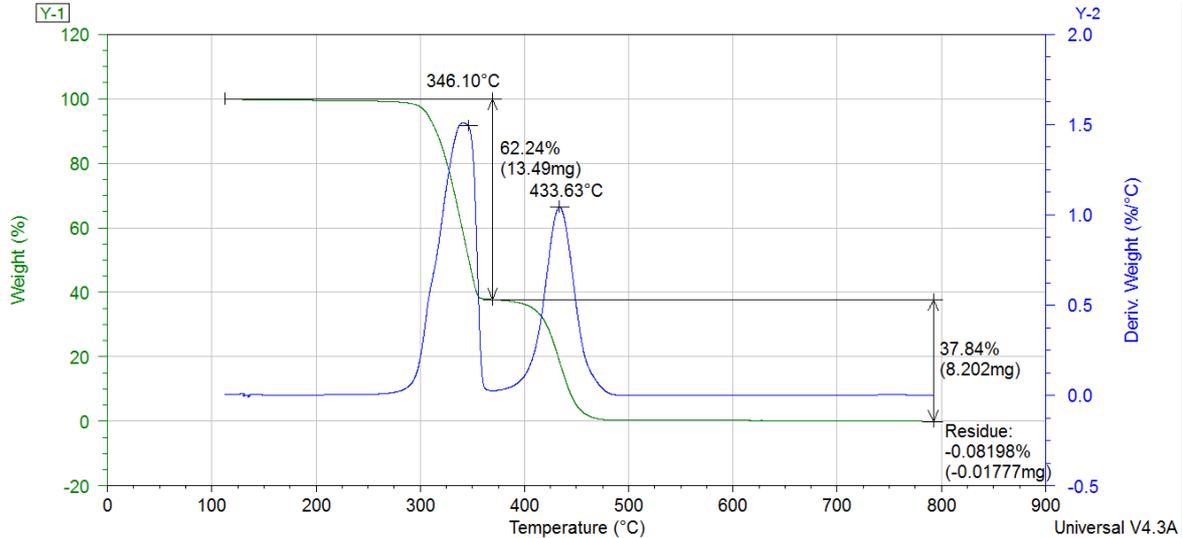


Figura 81: Termograma de TGA da bioblenda 60:40 compatibilizada com 10% de PS-PLA 9, obtida a 180°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

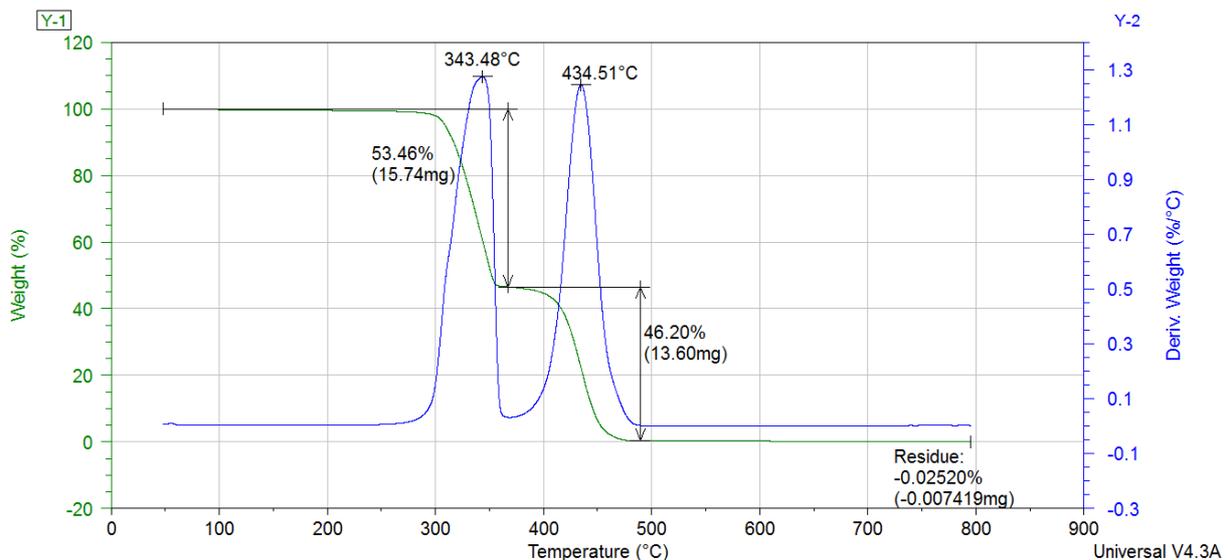


Figura 82: Termograma de TGA da bioblenda 60:40 compatibilizada com 10% de PS-PLA 10, obtida a 180°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A maior temperatura de degradação da fase PLLA nas bioblendas compatibilizadas pode estar relacionada com as alterações de morfologia e relações interfaciais entre PLLA e HIPS. Mas quando se compara com o PLLA puro, analisado antes do processamento (análise do pellet, com pico de degradação em 365°C), todas as bioblendas apresentaram menor resistência à degradação térmica. Este dado pode estar relacionado com a redução da massa molar do PLLA em função do processamento. O Mw original do PLLA (pellet) medido por GPC é de 98900 g/mol, mas, após o processamento a 180°C por 10 minutos na câmara de mistura, houve uma redução do Mw para 45400 g/mol.

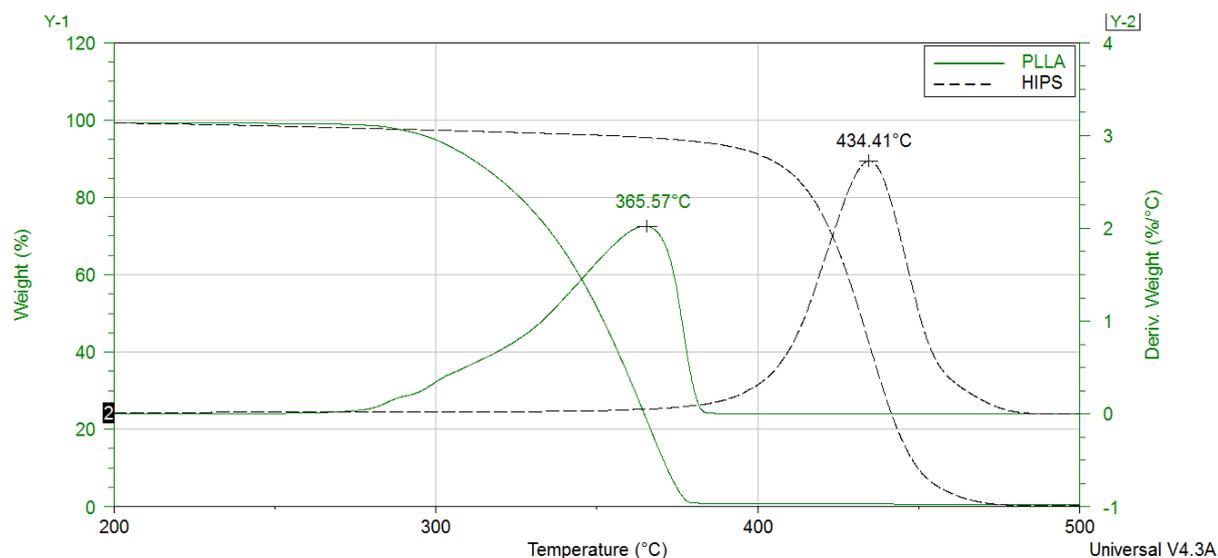


Figura 83: Termograma de TGA do PLLA e do HIPS (10°C/min, N<sub>2</sub>)

Os termogramas de DSC (1º aquecimento da amostra, após câmara de mistura a 180°C), Figura 84, apresentam as transições térmicas da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas. Foi identificada uma pequena diminuição da T<sub>g</sub> da fase amorfa do PLLA na bioblenda compatibilizada com PS-PLA 9 (56,6°C) em relação à composição sem compatibilizante (58,3°C), sem haver alteração importante para a bioblenda compatibilizada com PS-PLA 10. Nos termogramas pode-se notar a cristalização a frio do PLLA, que ocorreu entre 70 e 100°C. Assim, a transição endotérmica ocorrida em 176°C para as composições 60:40, resulta da fusão dos cristais de PLLA formados durante o resfriamento e dos cristais formados durante o aquecimento no DSC (cristalização a frio). Nos termogramas também é possível identificar, em cerca de 160°C, uma pré-cristalização imediatamente anterior ao início da fusão do PLLA.

Para o cálculo da cristalinidade original do PLLA na bioblenda, deve-se descontar a entalpia de cristalização a frio<sup>156</sup>. Por exemplo, para a bioblenda 60:40 o cálculo de cristalinidade seria o seguinte: entalpia de fusão (34,26 J/g) – entalpia de cristalização a frio (17,44 J/g) = 16,82 J/g. Já que o teor de PLLA na bioblenda é de 60,7%, conforme análise por TGA, a entalpia cristalina do PLLA foi de 27,71 J/g. Este valor resultante é relacionado com a entalpia de fusão de um PLLA 100% cristalino, de valor teórico de 93 J/g<sup>157</sup>. Assim, a cristalinidade original do PLLA na bioblenda PLLA-HIPS 60:40 é de 29,8%.

Nas bioblendas compatibilizadas com PS-PLA 9 e 10 a cristalinidade original do PLLA é de 34,5 e 32,0%, respectivamente, levando em conta o teor de PLLA determinado por TGA.

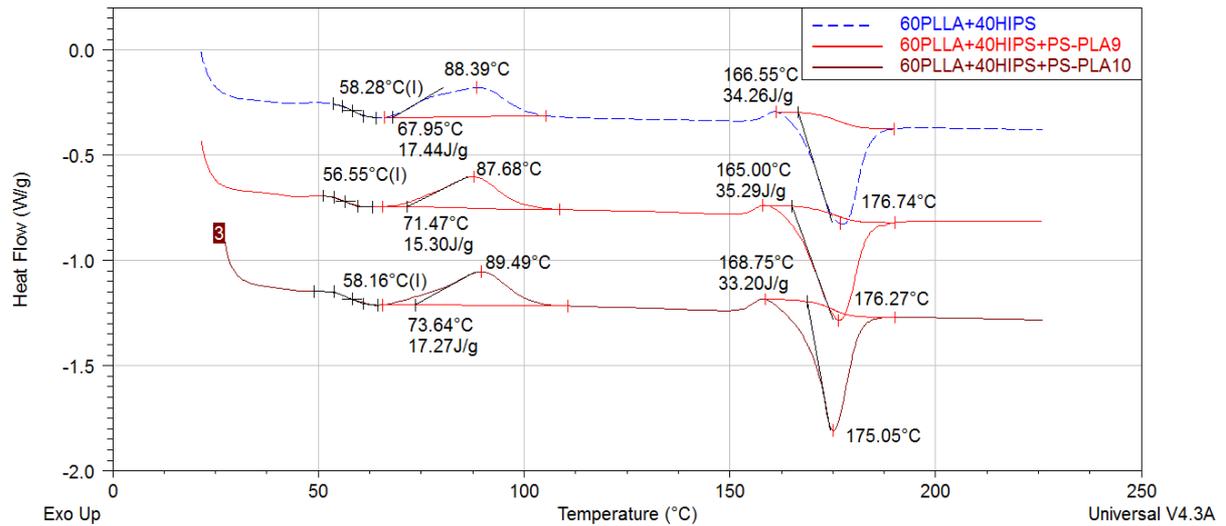


Figura 84: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, obtidas a 180°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A T<sub>g</sub> do PLLA e do PS do HIPS nas mesmas condições de análise foi de 61°C e 102°C, respectivamente, e o pico de fusão do PLLA ocorreu a 177°C, conforme Figura 85. As medidas foram realizadas no primeiro aquecimento para amostras que sofreram o mesmo processamento (180°C por 10 minutos). Comparando-se com o termograma da Figura 84, em relação ao PLLA puro, pode-se identificar nas bioblendas 60:40 uma diminuição da T<sub>g</sub> e das temperaturas nos picos de cristalização a frio e fusão do PLLA. A cristalinidade medida por DSC para o PLLA nas bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas foi levemente superior aos 28,7% para o PLLA puro (Figura 85).

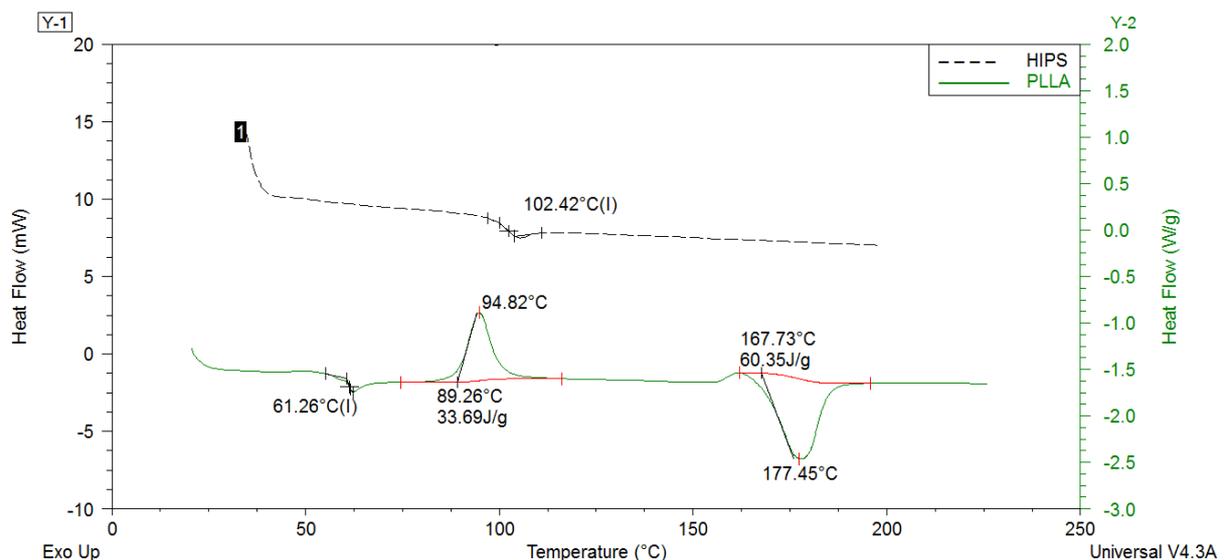


Figura 85: Termograma de DSC do PLLA e do HIPS (10°C/min, N<sub>2</sub>)

Um incremento mais significativo da cristalinidade do PLLA foi verificado para a bioblenda 60:40 pela presença do PS-PLA 9. Com os dados disponíveis não foi possível

identificar se esta alteração ocorreu na taxa de nucleação e crescimento dos cristais, ou no tamanho e forma dos esferulitos<sup>123</sup>.

#### 5.3.2.1.2 Simulação de processamento a 180°C

O experimento de simulação do efeito do processamento na bioblendas, obtidas previamente em câmara de mistura a 180°C, foi realizado de forma estática, sem cisalhamento, por prensagem de placas de 4 mm por 10 minutos a 180°C. Este experimento é uma maneira de dirigir o sistema para o equilíbrio termodinâmico<sup>127</sup>, e assim simular o efeito do processamento sobre a estabilidade da morfologia em função do tempo de exposição à temperatura elevada. O resfriamento foi realizado ao ar, de forma lenta, para permitir a máxima cristalização da fase PLLA, com posterior avaliação do efeito sobre as propriedades da bioblenda 60:40. Como já discutido na seção 2.5.1, por serem polímeros incompatíveis, há uma tendência à segregação de fases em bioblendas de PLA e PS em função do aquecimento ou processamento. Conforme Leung e demais autores<sup>158</sup>, PS e PLA tendem a segregação de fases mesmo em temperaturas abaixo da Tg do PS, como relatado para experimentos de *annealing* a 70°C e análise de morfologia por AFM. A Figura 86 mostra o tempo de resfriamento das placas de 4 mm da bioblenda 60:40 com água e com ar, simulando processos com distintas velocidades de resfriamento, a partir de 180 e 210°C.

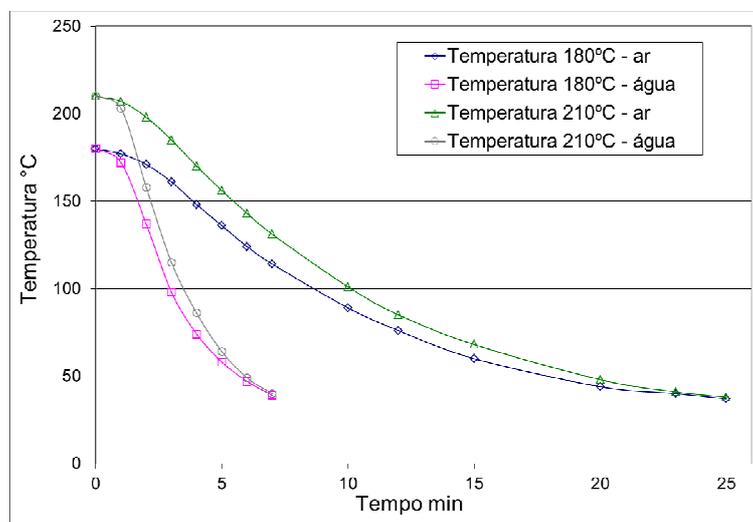


Figura 86: Tempo de resfriamento com água e com ar, a partir de 180 e 210°C

Na Figura 87 são apresentadas as imagens de MO (aumento 600x) da a) bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada com b) 10% de PS-PLA 9 e c) 10% de PS-PLA 10, obtidas a 180°C, após simulação de processamento.

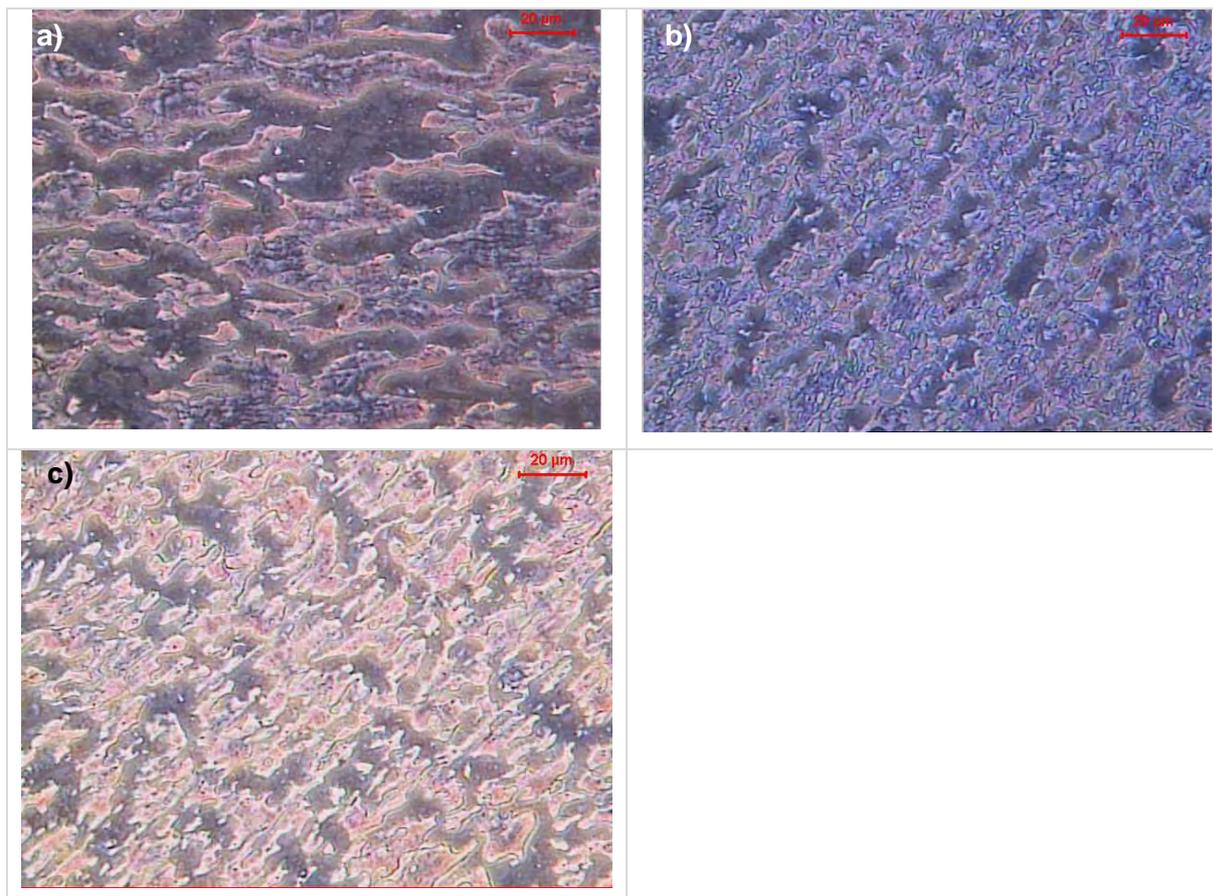


Figura 87: Imagens de MO da a) bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada com b) 10% de PS-PLA 9 e c) 10% de PS-PLA 10, após simulação de processamento

A Figura 88 apresenta micrografias de MEV para a) bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada com b) 10% de PS-PLA 9 e c) 10% de PS-PLA 10, ambas após simulação de processamento. Os domínios de HIPS são identificados pela cor cinza mais escura, dispersos na matriz de PLLA, em cinza claro. O resfriamento lento após a prensagem promoveu um aumento no tamanho dos domínios de HIPS, possivelmente por mecanismo de coalescência, fato que já foi reportado para blendas não compatibilizadas de PS e PLA<sup>128</sup>.

Na versão compatibilizada por 10% de PS-PLA 9 (Figura 88 b)) a morfologia foi melhor preservada em relação às demais biblendas, mas ainda assim identificou-se o crescimento dos domínios de HIPS em relação a micrografia da Figura 76 b), obtida antes da prensagem.

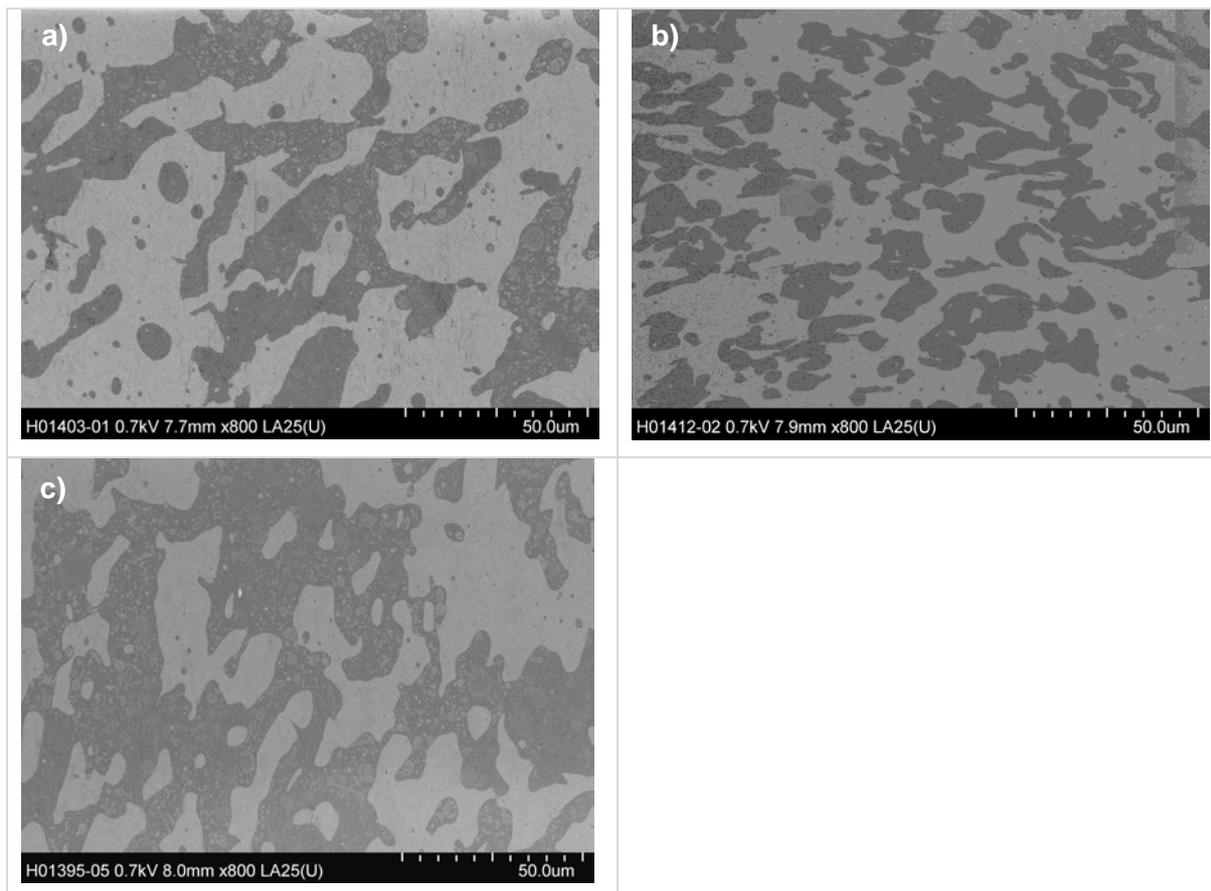


Figura 88: Micrografias de MEV da a) bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada com b) 10% de PS-*b*-PLA 9 e c) 10% de PS-*b*-PLA 10, após simulação de processamento

Apesar do aumento dos domínios de HIPS, houve manutenção parcial da morfologia, sendo possível visualizar as partículas de PB dispersas na fase HIPS e os domínios de PLLA ocluídos no HIPS (Figura 89, 60:40+10% PS-PLA 9). Inversamente, na matriz de PLLA é possível identificar pequenos domínios de HIPS.

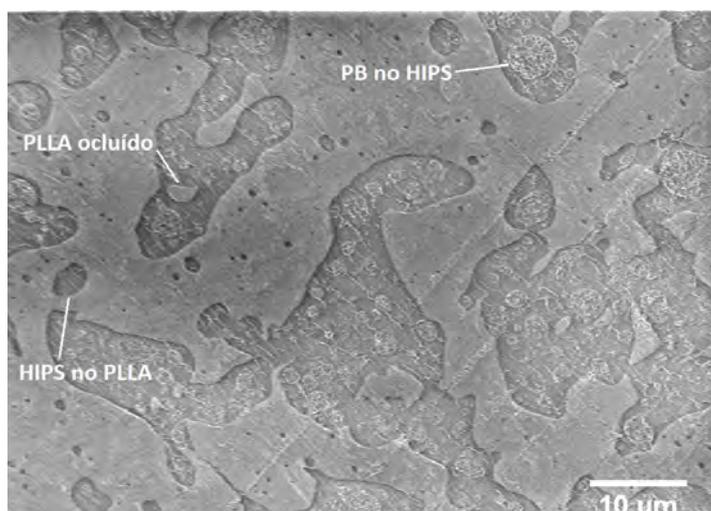


Figura 89: Micrografia de MEV da bioblenda 60:40+10% PS-PLA 9, após simulação de processamento

As amostras também foram avaliadas por MET, Figura 90 a) bioblenda 60:40, b) versão compatibilizada com 10% de PS-PLA 9 e c) 10% de PS-PLA 10, todas após simulação de processamento. Através do manchamento químico seletivo de cada fase pode-se identificar a matriz de PLLA em cinza claro (sem manchamento), a fase PS em cinza escuro e as partículas de PB em preto (manchada com  $\text{OsO}_4$ ). Especialmente na bioblenda compatibilizada é possível identificar a presença de pequenos domínios de HIPS (cinza escuro) dispersos na matriz de PLLA. No interior da fase há ainda domínios ocluídos de PLLA.

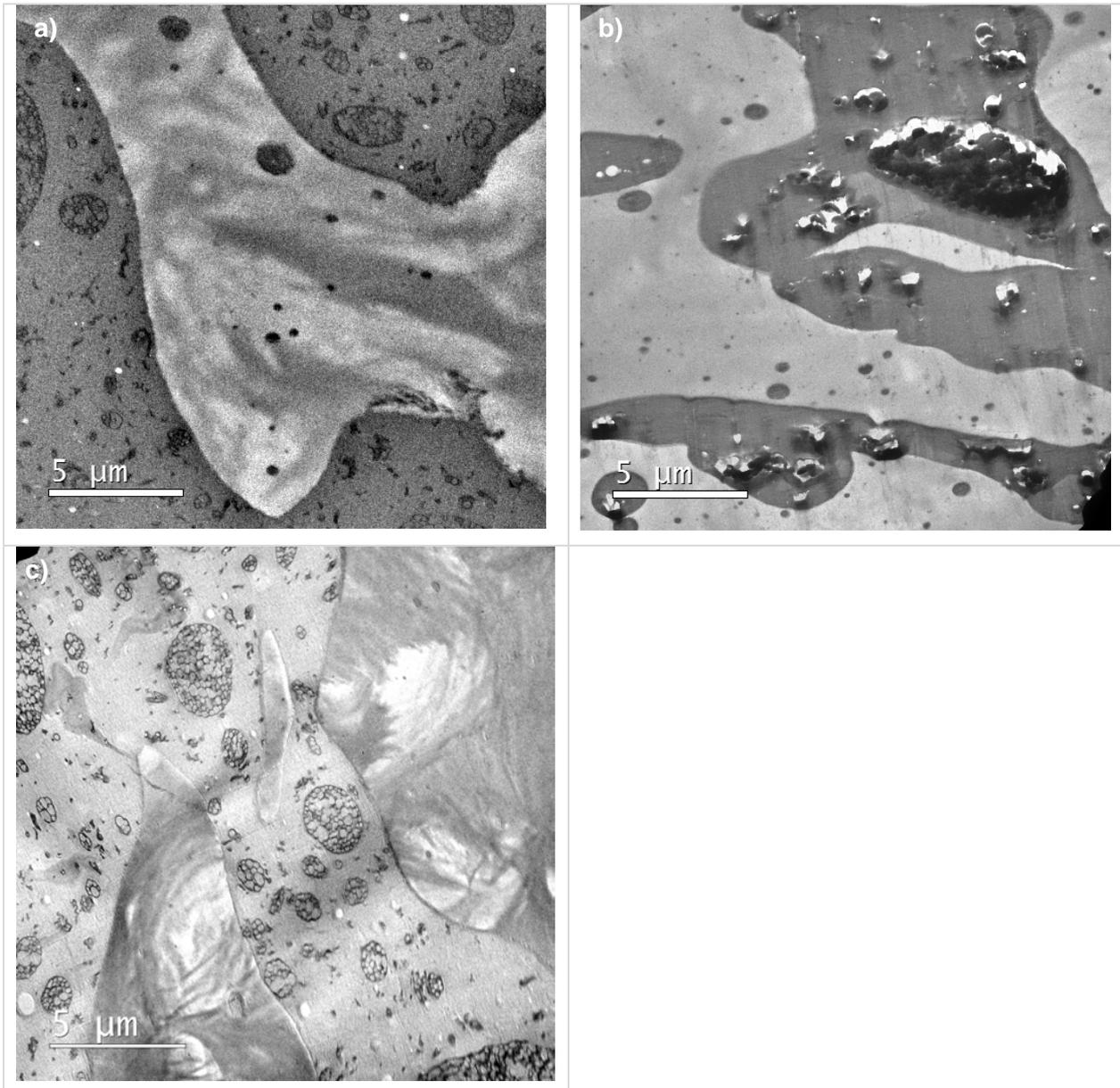


Figura 90: Micrografias de MET da a) bioblenda 60:40 e com b) 10% de PS-PLA 9 e c) 10% de PS-PLA 10, após simulação de processamento

A Figura 90 c) mostra a cristalização da fase PLLA, o que era esperado em função do resfriamento lento após a prensagem a  $180^\circ\text{C}$ . A presença de cristais de PLLA também

foi identificada nas demais amostras após a simulação de processamento. Assim, além da coalescência, a alteração da morfologia também deve ter sido induzida pela cristalização da fase PLLA, fato reportado pioneiramente por Tanaka e Nishi<sup>159</sup>, e por Stein e Jungnickel<sup>160</sup>, ambos em blendas de PS e PCL (poli  $\epsilon$ -caprolactona). Nas bioblendas aqui estudadas, em função da cristalização do PLLA se estabelece uma competição entre cristalização e separação de fases com o HIPS, resultando em uma morfologia diferente daquela observada para as fases amorfas, obtidas na câmara de mistura.

A Figura 91 mostra os termogramas de DSC para o 1º aquecimento da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, após prensagem a 180°C por 10 minutos. Não foi detectada a presença de Tg da fase PLLA, confirmando a eficiência do resfriamento lento para a cristalização do PLLA. O teor de PLLA cristalino nas bioblendas 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10 foi de 78,2%, 72,8% e 61,0%, respectivamente. As bioblendas compatibilizadas apresentaram menor cristalinidade (menor  $\Delta H$  de fusão) e temperatura do pico de fusão do PLLA, com redução mais expressiva para a composição contendo PS-PLA 10, copolímero que contém 70% de PLA em bloco. As razões desta alteração são atribuídas à presença do copolímero PS-*b*-PLA, sua possível dispersão na fase PLLA, e seu efeito sobre a área interfacial e morfologia. Como não houve cristalização a frio, foi possível identificar a Tg da fase PS entre 100 e 102°C.

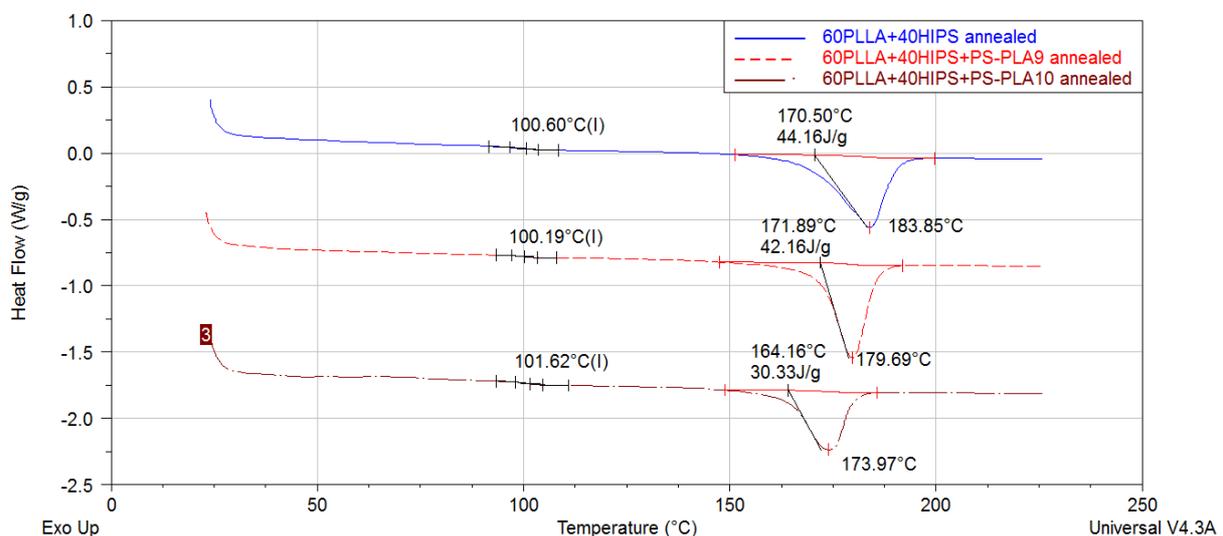


Figura 91: Termograma de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, após simulação de processamento (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A Figura 92 mostra os termogramas de TGA da bioblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, após simulação de processamento. Foi identificada uma mudança no perfil de degradação térmica da fase PLLA entre as amostras.

A degradação inicia em temperatura semelhante para as 3 amostras, mas pode-se identificar uma menor resistência à degradação térmica da fase PLLA para as composições compatibilizadas se avaliarmos a temperatura do pico e final de degradação. É possível que o bloco PLA do copolímero PS-*b*-PLA esteja acelerando a degradação do PLLA, devido a maior compatibilização da blenda. Não houve alteração significativa no perfil e temperatura do pico de degradação da fase HIPS entre as biblendas estudadas.

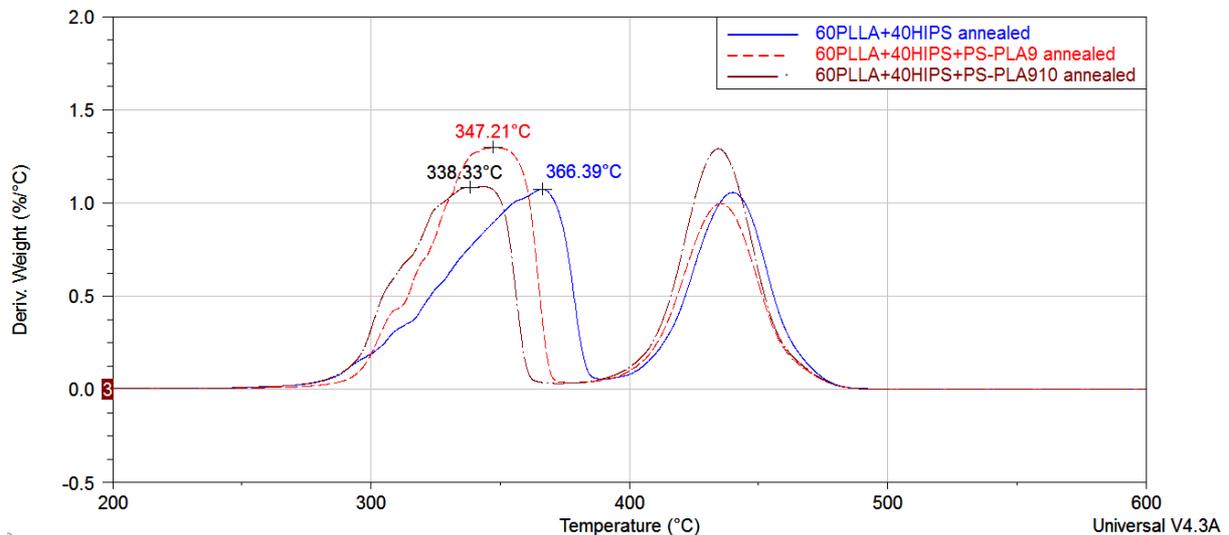


Figura 92: Sobreposição de termogramas de TGA da biblenda 60:40 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA 9 e 10, após simulação de processamento (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A resistência ao impacto e a resistência térmica (Vicat e HDT) foram avaliadas para as biblendas 60:40 obtidas por prensagem, os dados são mostrados na Tabela XVI. Os corpos-de-prova foram obtidos por usinagem de placas de 4 mm prensadas a 180°C, e resfriadas lentamente ao ar para permitir a máxima cristalização do PLLA. O Vicat é a temperatura na qual ocorre a penetração uma ponteira metálica de diâmetro definido, sob um peso de 5 kg, em um material sob aquecimento a taxa de 50°C/h. É um método padrão para avaliar a temperatura de amolecimento de um material, e pode ser relacionado com temperatura limite de aplicação. O HDT é a temperatura na qual ocorre uma determinada deflexão do material sob aquecimento (120°C/h) ao receber uma força de 1,82 MPa exercida por uma barra de dimensão definida. Também é um método padrão que pode ser relacionado com temperatura limite de aplicação.

Não foram identificados ganhos na resistência ao impacto em relação ao PLLA puro, mesmo com a alteração da morfologia por compatibilização. Houve, entretanto, um significativo aumento de resistência térmica em relação ao PLLA amorfo em função da cristalização da fase PLLA nas biblendas, inclusive apresentando Vicat superior ao HIPS

(95,1°C), material que não apresenta restrição para líquidos quentes como chá e café, por exemplo.

Portanto, as variáveis de processamento que aumentam a cristalinidade do PLLA podem agregar resistência térmica às bioblendas com HIPS. Entretanto, sabe-se que o PLLA apresenta muito baixa velocidade de cristalização<sup>161,162,163</sup> e, sem o auxílio de agentes nucleantes, regular sua cristalização através do resfriamento lento acarreta tempos de processamento muito longos, diminuindo a produtividade das peças finais. Alguns dos principais agentes nucleantes para acelerar a cristalização do PLLA são o talco<sup>164,165</sup>, BaSO<sub>4</sub><sup>166</sup> e o PDLA de baixo peso molecular<sup>167,168</sup>, entre outros.

Tabela XVI: Propriedades de bioblendas 60:40 após prensagem a 180°C, com resfriamento lento ao ar

	Unidade	60:40	+10%PS-PLA 9	+10%PS-PLA 10	HIPS	PLLA
Vicat 50°C/h 5Kg	° C	97,6	97,3	95,5	95,1	52,0
HDT 1,82 MPa, 120°C/h	° C	89,8	89,2	91,2	90,1	52,2
Resistência ao Impacto Izod	J/m	10,0	10,4	5,4	78,8	12,5

#### 5.3.2.1.3 Mistura a 210°C

Para estudar o efeito da temperatura sobre a bioblenda 60:40, misturas foram realizadas também a 210°C, por 10 minutos na câmara de mistura. Na Figura 93 são apresentadas as imagens de MO da a) bioblenda 60:40 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA 9. Por ter sido um compatibilizante mais eficiente que o PS-PLA 10 (Figura 77), o PS-PLA 9 foi selecionado como compatibilizante para todos os experimentos seguintes, e será identificado a partir de agora simplesmente como PS-PLA.

Não foi evidenciada a diminuição dos domínios de HIPS pela adição do compatibilizante, tal como verificado para misturas a 180°C. Mas pode-se perceber que houve alteração do tipo de morfologia, passando de domínios arredondos de HIPS para uma morfologia próxima ao tipo co-contínua<sup>106</sup>, ainda que não possa ser definida como tal. A morfologia co-contínua é geralmente formada quando a composição da blenda é simétrica (1:1) ou se aproxima da simetria (1:1)<sup>109</sup>.

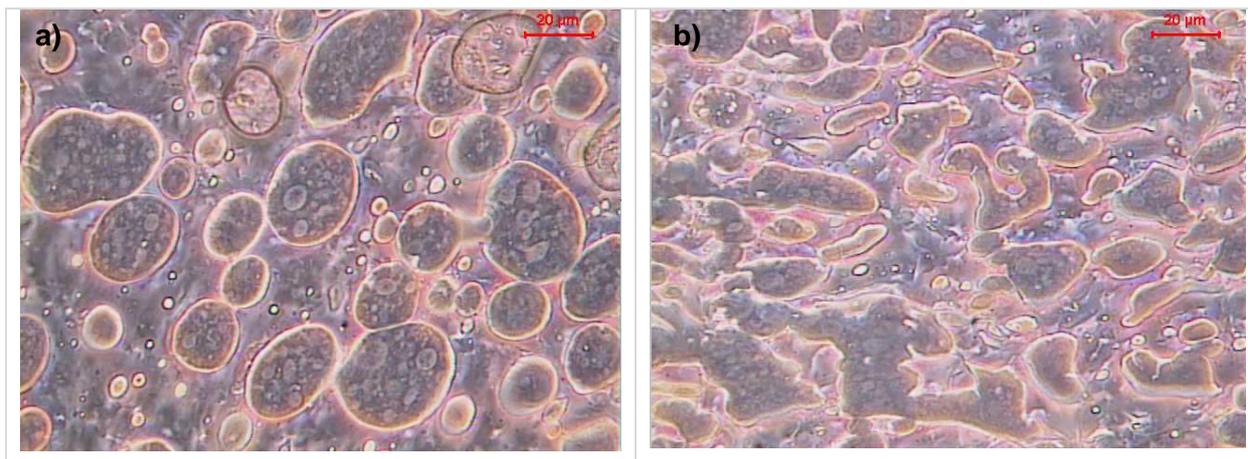


Figura 93: Imagens de MO da a) bioblenda 60:40 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C

A Figura 94 mostra a curva de a) torque e b) temperatura x tempo das misturas obtidas a 210°C, e do PLLA e do HIPS puros como comparativo.

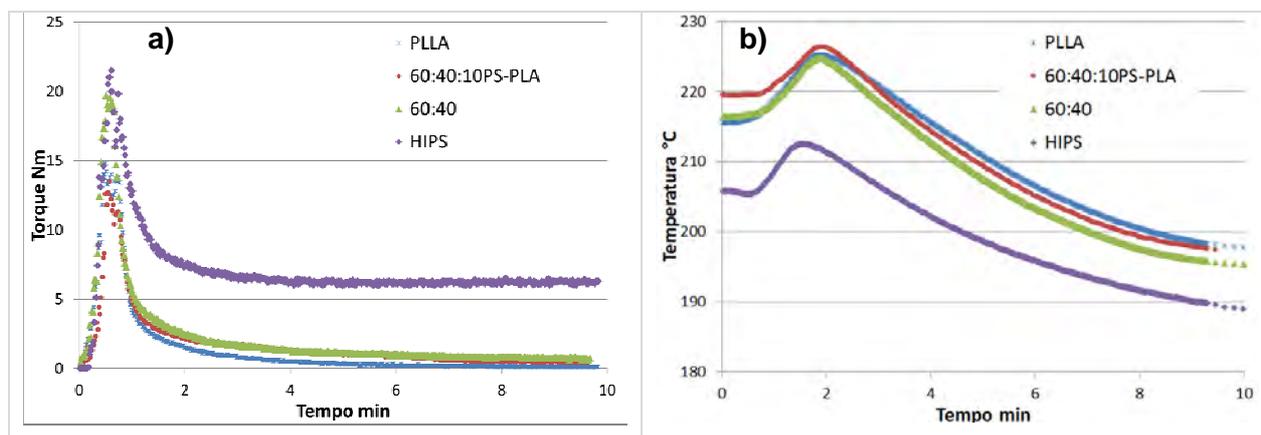


Figura 94: Curva de a) torque x tempo e b) temperatura x tempo da bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada, PLLA e HIPS, obtidas a 210°C

A 210°C o HIPS puro demandou um maior torque que o PLLA, sendo o HIPS, possivelmente, o componente mais viscoso da bioblenda. Entretanto, deve-se considerar que a temperatura na câmara de mistura foi inferior para o HIPS puro quando comparada com as outras composições. No caso do PLLA, uma vez atingida a temperatura de fusão, entre 160 e 180°C, a viscosidade cai drasticamente, o que é típico de polímeros semicristalinos. Esta é uma diferença importante em relação às bioblendas produzidas a 180°C, para as quais a temperatura de fusão do PLLA foi marginalmente atingida. A 210°C o PLLA está ainda mais fluido que a 180°C e, portanto, mais sujeito às deformações promovidas pelo cisalhamento, além de determinar a viscosidade da bioblenda. Possivelmente, a maior temperatura de mistura promove uma alteração no equilíbrio entre coalescência e quebra dos domínios, que fica mais direcionado para a coalescência, conforme indicam as imagens de morfologia.

A bioblenda 60:40 compatibilizada apresentou uma área sob a curva menor do que a sua versão não-compatibilizada. Isto indica que o compatibilizante alterou o comportamento da mistura, que demandou menos energia para definir a morfologia. Comparado com a curva de torque da bioblenda 60:40 a 180°C (Figura 73), observa-se a diferença entre o pico de torque entre a bioblenda não compatibilizada e sua versão compatibilizada se mantém. Mas, com base nas imagens da Figura 93, constata-se que a 210°C o copolímero foi menos eficiente que a 180°C para promover a redução dos domínios.

A Figura 95 apresenta micrografias por MET da a) bioblenda 60:40 e b) sua versão com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C. Na bioblenda 60:40, não compatibilizada, a morfologia é de domínios arredondados de HIPS dispersos na matriz de PLLA, diferente da morfologia obtida para mistura a 180°C (Figura 75 a)). Os domínios de HIPS a 210°C são maiores, indicando a ocorrência de coalescência, o que é típico para blendas não compatibilizadas. Além disso, para as misturas realizadas a 210°C, os domínios ocluídos de PLLA somente foram identificados na composição com 10% de PS-PLA, conforme avaliação por MEV.

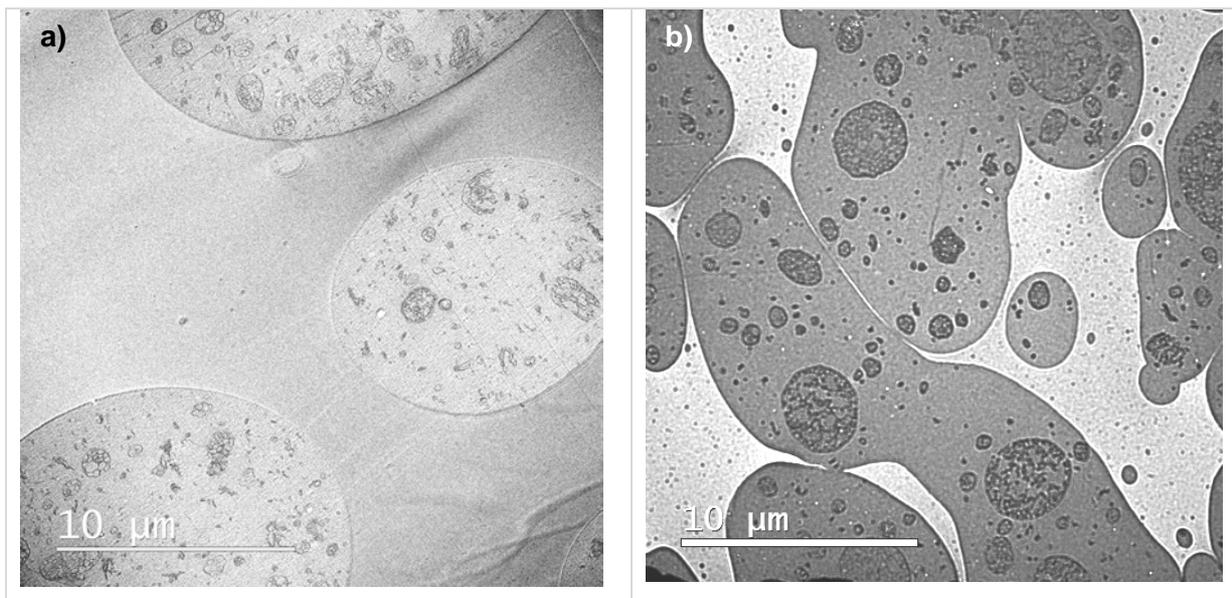


Figura 95: Micrografias de MET da a) bioblenda 60:40 e (b) sua versão com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C

A Figura 96 apresenta micrografias por MEV da a) bioblenda 60:40 e b) de sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA. As análises por microscopia eletrônica não confirmam as observações feitas com base na MO, e a bioblenda compatibilizada não apresenta uma morfologia próxima à co-contínua. Mas confirma que a adição do compatibilizante resulta em domínios menores de HIPS dispersos no PLLA, e que este efeito é menos pronunciado do aquele evidenciado para as misturas realizadas a 180°C.

Já foi reportado que alterações na morfologia não são de fácil detecção por uma única técnica de análise por imagem<sup>169,170,171</sup>, mostrando a importância da aplicação da MEV e da MET adicionais à MO.

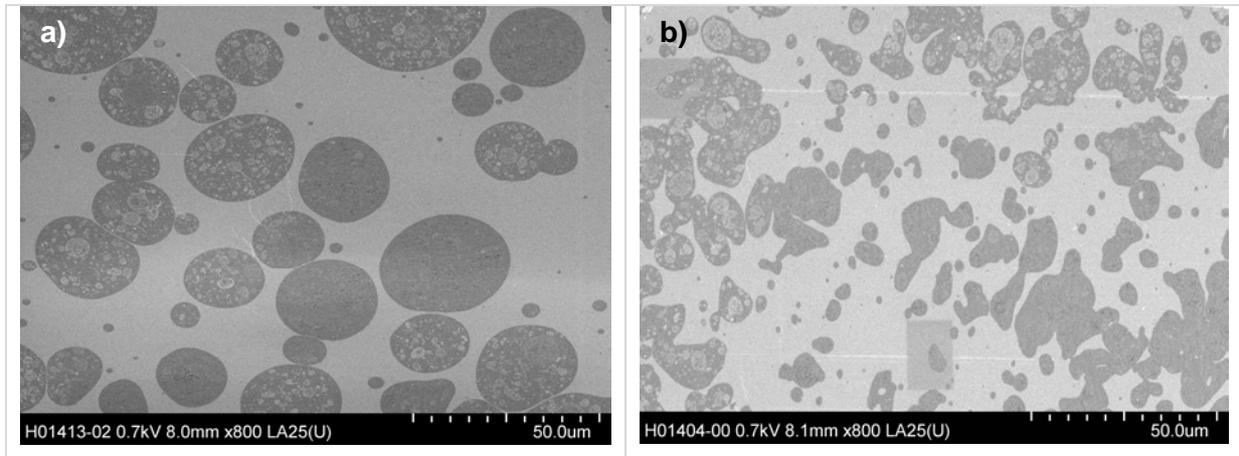


Figura 96: Micrografias de MEV da a) bioblenda 60:40 e (b) sua versão com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C

A Figura 97 mostra a sobreposição dos termogramas de TGA das bioblendas 60:40 compatibilizadas com 10% de PS-PLA obtidas a 180°C e 210°C. A bioblenda obtida a 180°C apresentou menor resistência à degradação térmica (temperatura no pico) que aquela obtida a 210°C. Entretanto, a temperatura em que inicia a degradação térmica da fase PLLA é similar para as bioblendas.

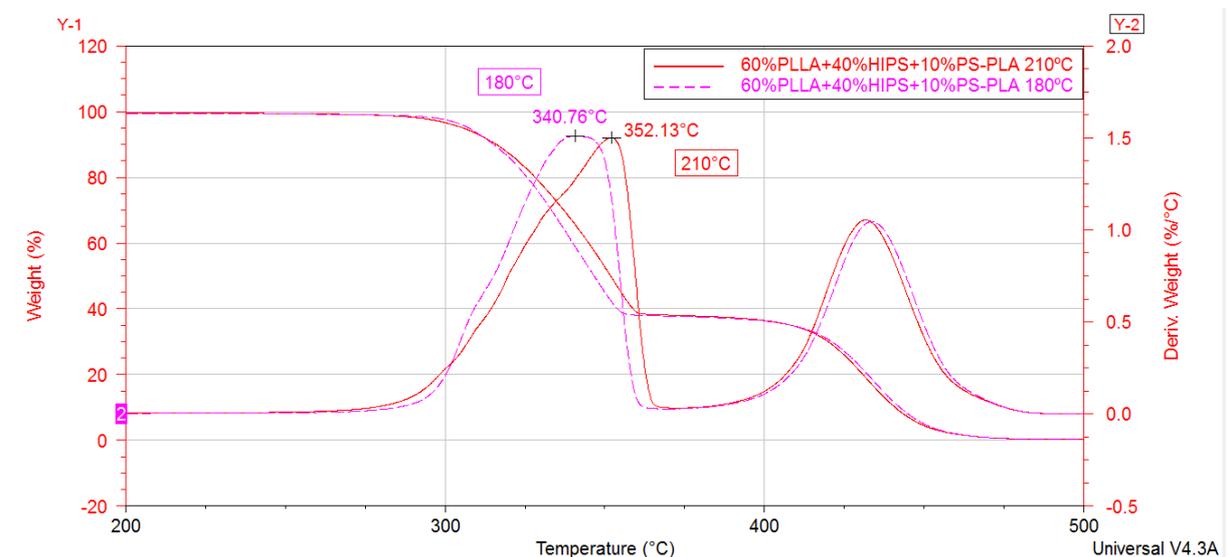


Figura 97: Sobreposição de termogramas de TGA das bioblendas 60:40 compatibilizadas com 10% de PS-PLA, obtidas a 180°C e 210°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

O teor de PLLA medido por TGA foi de 60,6% para a bioblendas 60:40 (curva não mostrada) e de 62,2% para a sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA. Estes dados foram usados para o cálculo de cristalinidade da fase PLLA.

Os termogramas de DSC de 1º aquecimento das bioblendas 60:40, obtidas a 210°C, são apresentados na Figura 98. Identifica-se uma diminuição da T<sub>g</sub>, e do pico das temperaturas de cristalização a frio e fusão para a bioblenda 60:40 compatibilizada. Também houve uma diminuição da cristalinidade da fase PLLA, de 27,6% (não compatibilizada) para 21,7% (compatibilizada).

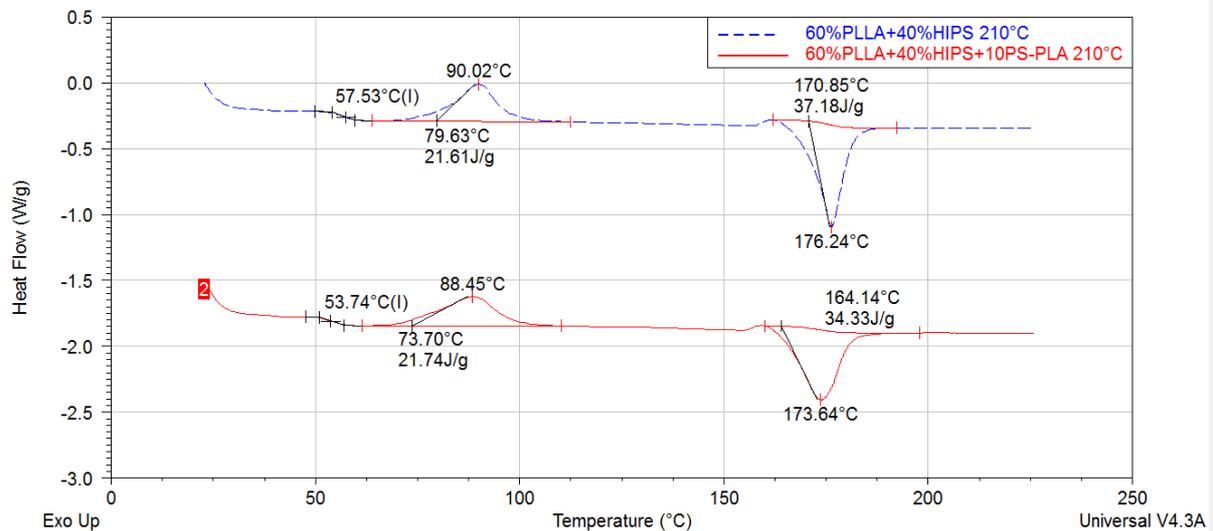


Figura 98: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 60:40 e sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 210°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

Comparando-se os termogramas de DSC em função da temperatura 180°C (Figura 84) e 210°C (Figura 98) para a bioblenda 60:40 não compatibilizada, não se identifica variação significativa na T<sub>g</sub> e cristalinidade calculada da fase PLLA. Entretanto, para a bioblenda 60:40 compatibilizada com 10% de PS-PLA, houve importante influência da temperatura de mistura. Ocorreu uma diminuição da T<sub>g</sub> e da temperatura no pico de fusão da fase PLLA com a maior temperatura, e importante redução na cristalinidade da fase PLLA de 34,5% (180°C) para 21,7% (210°C).

Já que esta mudança de cristalinidade em função da temperatura não foi evidenciada na bioblenda não compatibilizada, a redução da massa molar do PLLA não seria a causa para esta mudança de comportamento cristalino. O Mw medido por GPC para o PLLA após o processamento a 210°C por 10 minutos foi de 16500 g/mol, significativamente inferior ao Mw original do PLLA em pellet (98900 g/mol). Estes dados reforçam os resultados obtidos por MO, que indicam uma mudança no tipo de morfologia da bioblenda 60:40 compatibilizada a 210°C. A alteração cristalina da fase PLLA deve então ser atribuída à presença do copolímero PS-*b*-PLA e seu efeito sobre a morfologia. Uma possibilidade adicional a ser investigada é que o copolímero tenha se dispersado não somente nas interfaces, mas que também tenha se dispersado por ter maior afinidade com a fase PLLA, formando micelas próprias e alterando a cinética de cristalização. Outro aspecto importante

é que a cristalização é alterada na interface entre as fases: a nucleação pelas interfaces contribui para o comportamento de cristalização de forma proporcional à quantidade total de área interfacial no sistema. Ou seja, quanto mais interface houver, ou menores forem os domínios amorfos dispersos, maior será a superfície de contato interfacial, e assim maior será a possibilidade de nucleação a partir destas interfaces. No caso da bioblenda compatibilizada a 210°C, em relação a 180°C, é exatamente isto que foi verificado: houve alteração de morfologia com menor área interfacial (maiores domínios para 210°C), e consequente menor cristalinidade da fase PLLA.

A resistência ao impacto e a resistência térmica (Vicat e HDT) foram avaliadas para as bioblendas 60:40 obtidas a 210°C, em corpos-de-prova obtidos por usinagem de placas de 4 mm prensadas a 210°C (Tabela XVII) e resfriamento com água (ver Figura 86). Não foram identificados ganhos de resistência ao impacto pelo método Izod. Mas, em relação ao PLLA puro (Vicat 52°C, Tabela XVI), para a bioblenda compatibilizada foi identificado um ganho de 12,7°C na resistência térmica pelo método Vicat.

Tabela XVII: Propriedades de bioblendas 60:40 obtidas a 210° por prensagem com resfriamento com água

	Unidade	60:40	60:40+10%PS-PLA
Vicat 50°C/h 5Kg	° C	52,8	64,7
HDT 1,82 MPa, 120°C/h	° C	46,0	43,5
Resistência ao Impacto Izod	J/m	10,6	16,6

### 5.3.2.2 Bioblenda PLLA:HIPS 40:60

#### 5.3.2.2.1 Misturas a 180°C e 210°C

Na Figura 99 são mostradas as imagens de MO da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas na câmara de mistura por 10 minutos a 180°C e 210°C. Estas composições apresentam o HIPS como componente majoritário e, assim, a morfologia gerada nas bioblendas obtidas a 180°C deve mostrar uma dispersão de PLLA em matriz de HIPS.

O efeito compatibilizante do copolímero em relação à morfologia somente foi identificado para a mistura feita a 210°C. Nestas amostras, por MO, não foi possível determinar o tipo de morfologia gerada, apenas pode-se afirmar que exibe um padrão diferente daquele observado com mistura a 180°C.

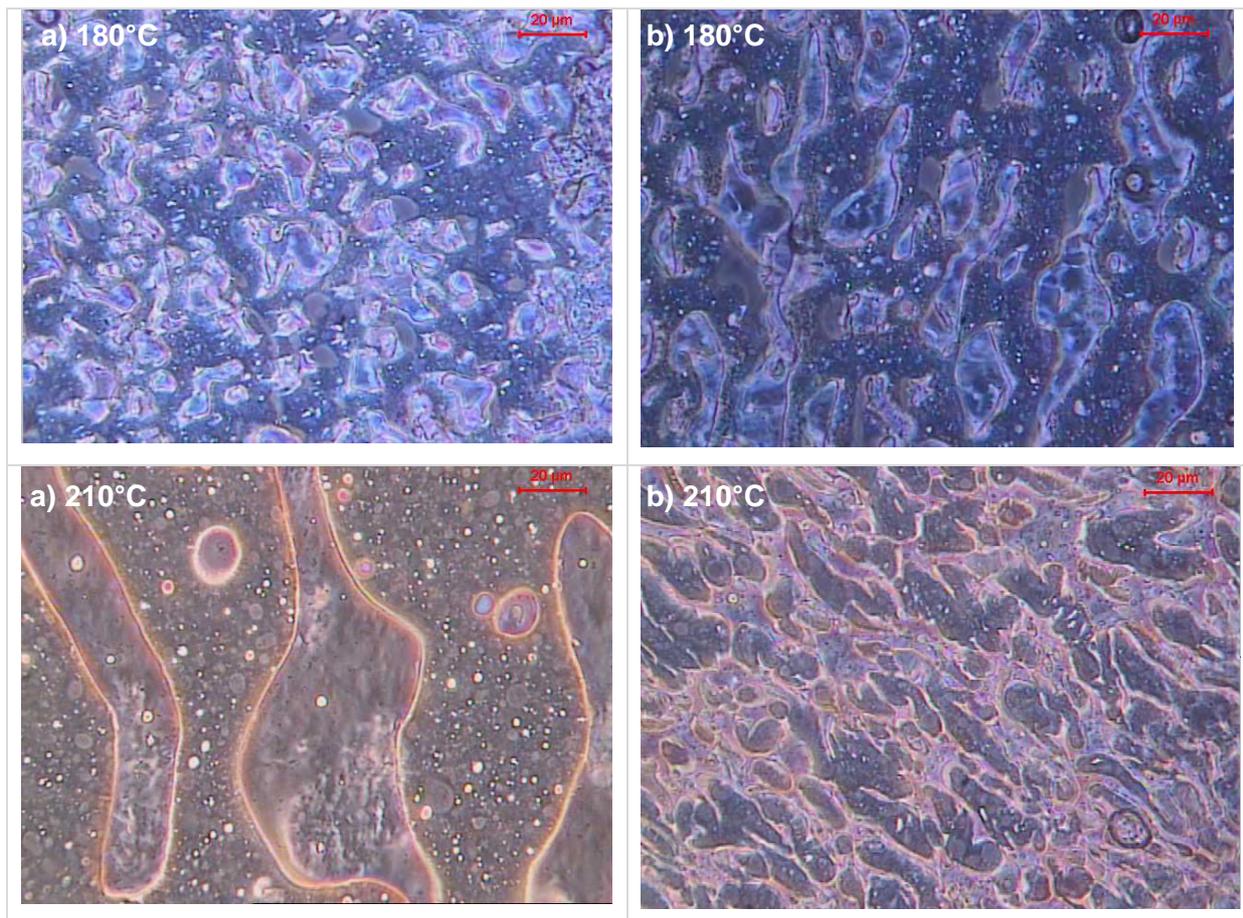


Figura 99: Imagens de MO da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 180 e 210°C

A Figura 100 mostra a curva de a) torque e b) temperatura x tempo das misturas obtidas a 210°C, e do PLLA e do HIPS puros como comparativo. As curvas a 180°C não foram obtidas para esta composição.

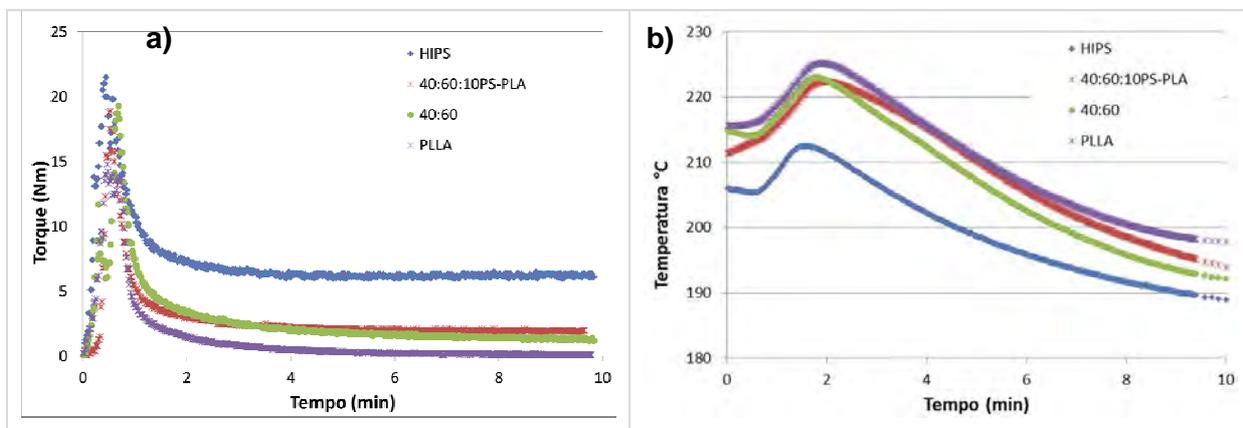


Figura 100: Curva de a) torque e b) temperatura x tempo da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada, PLLA e HIPS, obtidas a 210°C

No processo de aquecimento o HIPS é o primeiro a fluir quando atinge a sua Tg em torno de 100°C, e formará a matriz em todo o processo de mistura. O HIPS vai aumento sua fluidez até que a temperatura da massa atinja a de início da fusão do PLLA, em torno de 165°C. Mesmo que o HIPS seja um componente mais viscoso, e esteja em maior quantidade, a baixa viscosidade do PLLA após a fusão acaba determinando as propriedades de fluxo da bioblenda, tal como observado a partir de 2 minutos até o estágio final de mistura.

Em função do cisalhamento, desta vez é o PLLA que passa pelo processo de formação de camadas, que são estiradas até seu rompimento e formação do domínio próprio (gotas). Pelas imagens de MO observa-se que o copolímero PS-*b*-PLA foi um compatibilizante eficiente, regulando o equilíbrio entre quebra e coalescência dos domínios de PLLA a 210°C. Por fim, a mistura é retirada da câmara de mistura e resfriada ao ar, havendo um último evento térmico que é a cristalização de parte do PLLA.

A bioblenda 40:60 não compatibilizada apresentou área sob a curva equivalente a da sua versão compatibilizada, indicando não haver alteração significativa no comportamento de fluxo pela adição do compatibilizante, mesmo que tenha havido influência sobre a morfologia.

São apresentadas, respectivamente, na Figura 101 e na Figura 102 as micrografias de MET e MEV da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA obtidas na câmara de mistura por 10 minutos a 180°C e 210°C.

Na composição 40:60 sem compatibilizante, tanto para 180°C quanto 210°C, a morfologia é típica de uma blenda imiscível não compatibilizada, com domínios não uniformes e de elevado tamanho. Na composição obtida com maior temperatura de mistura, a 210°C, a coalescência dos domínios foi ainda mais pronunciada que a 180°C. Interessante observar que alguns domínios pequenos (< 5 micron) de PLLA são preservados.

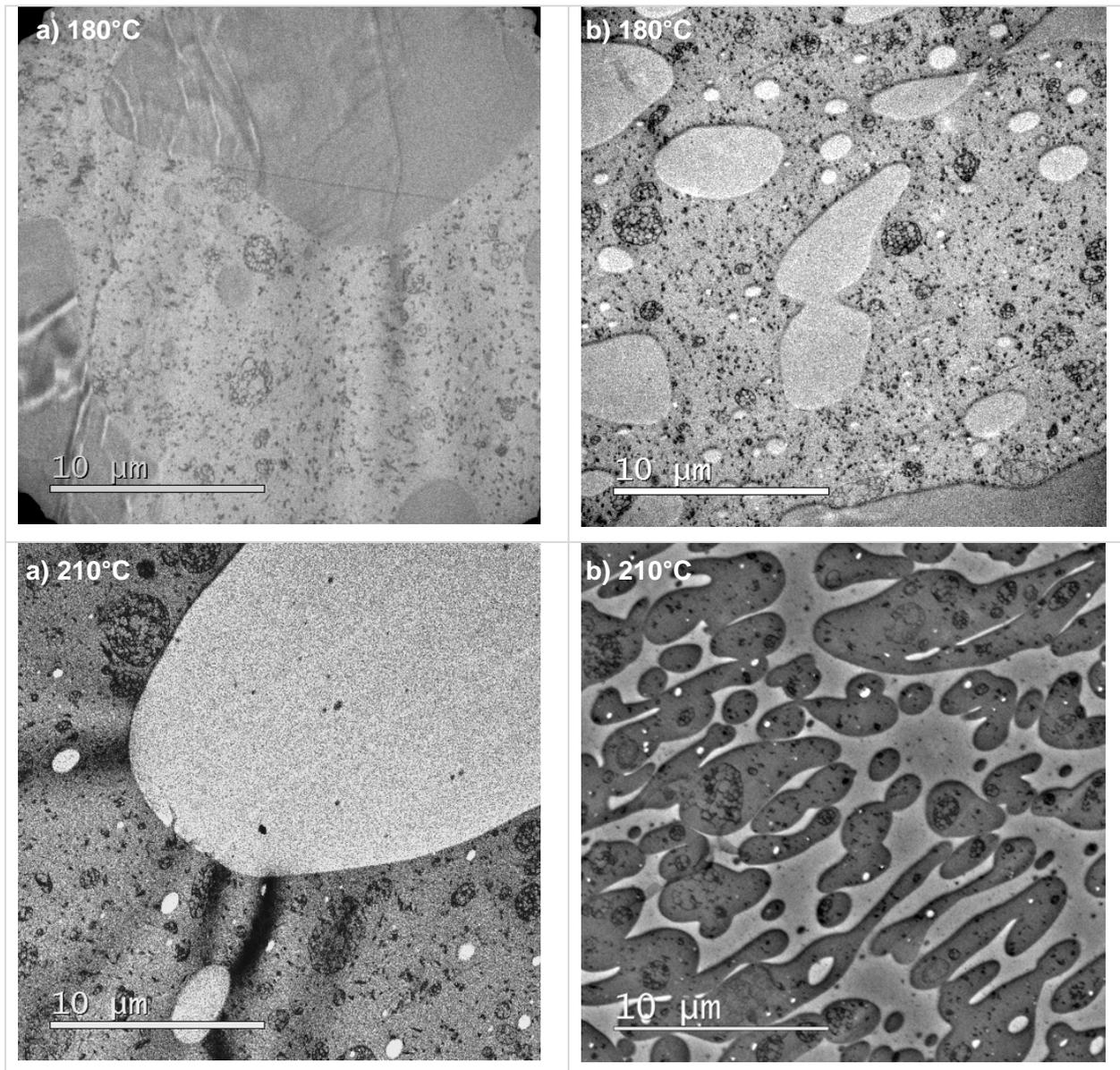


Figura 101: Micrografias de MET da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 180 e 210°C

A adição de 10% do compatibilizante PS-PLA resultou em uma significativa alteração da morfologia. Para a mistura a 180°C, o compatibilizante evitou parte da coalescência, resultando em domínios menores de PLLA dispersos na fase contínua de HIPS. A 210°C, entretanto, o compatibilizante promoveu uma alteração tão significativa na morfologia que o PLLA tornou-se a fase contínua, mesmo sendo o componente minoritário na bioblenda. Por TGA, o percentual medido de PLLA na bioblenda 40:60:10 obtida a 210°C foi de 42,3%, e de 56,7% de HIPS. Ou seja, o compatibilizante provocou uma inversão de fases, que se preservou no produto final mesmo após resfriamento. O teor de PLLA determinado por TGA na bioblenda 40:60, obtida a 210°C, foi de 41,3%.

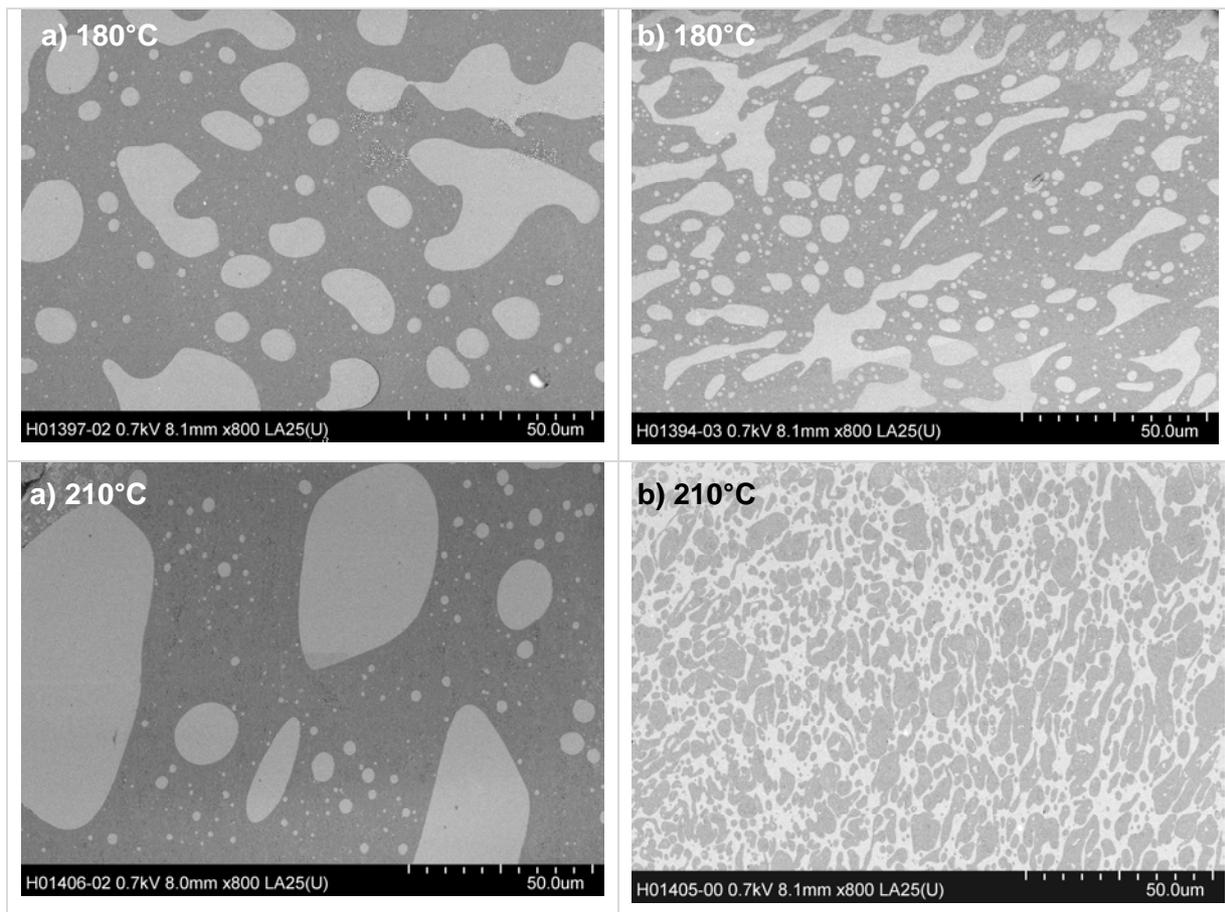


Figura 102: Micrografias de MEV da a) biblendenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 180 e 210°C

Os termogramas de TGA da biblendenda 40:60 (Figura 103) revelam que as versões compatibilizadas apresentam uma faixa mais estreita de perda de massa, porém com temperatura do pico de degradação menor (identificadas na legenda da Figura 103). É possível que o bloco PLA do copolímero esteja acelerando a degradação do PLLA.

O teor de PLLA determinado por TGA foi de 38,5% e 41,2%, respectivamente, para a biblendenda 40:60 e sua versão compatibilizada, obtidas a 180°C.

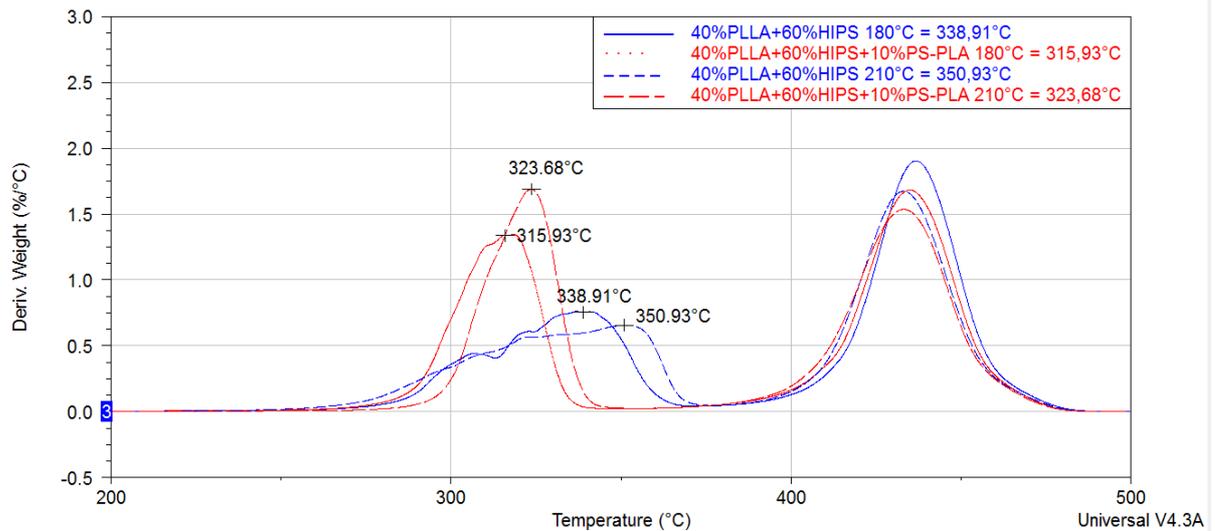


Figura 103: Sobreposição de termogramas de TGA da bioblenda 40:60 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA, obtidas a 180°C e 210°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

Os termogramas de DSC (Figura 104), 1<sup>o</sup> aquecimento da amostra, após câmara de mistura a 180°C e 210°C, apresentam as transições térmicas da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada com 10% de PS-*b*-PLA.

Além de apresentar importante redução da cristalização a frio, a bioblenda compatibilizada obtida a 180°C apresentou uma cristalinidade de 45,3% para a fase PLLA, superior à cristalinidade de 27,2% da fase PLLA da versão não compatibilizada.

A bioblenda 40:60 compatibilizada obtida a 210°C apresentou cristalinidade de 32,9% para a fase PLLA, valor superior aos 26,3% para a fase PLLA da versão sem compatibilizante.

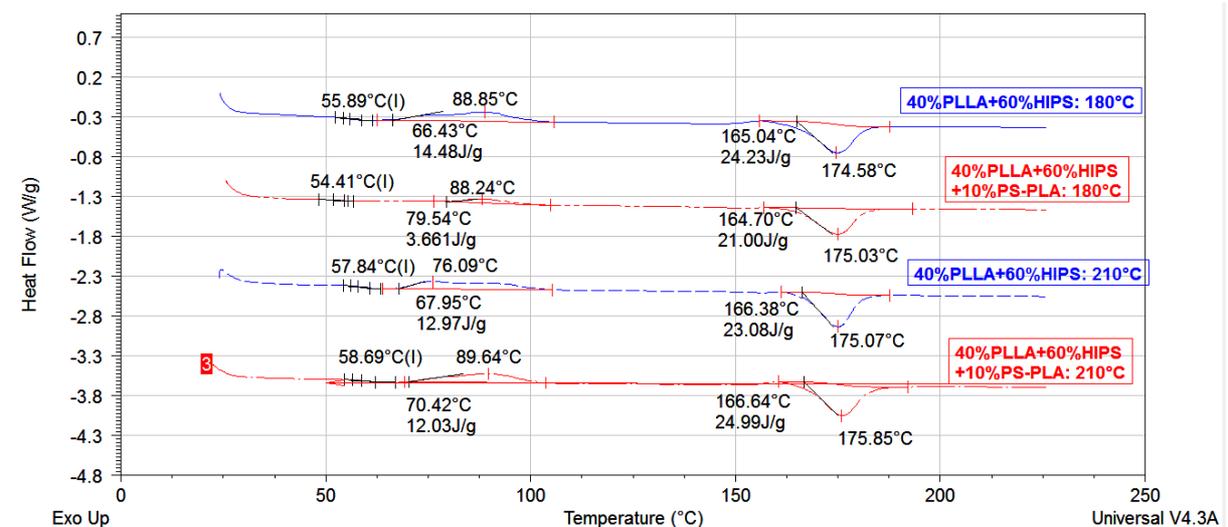


Figura 104: Termogramas de DSC (1<sup>a</sup> aquecimento) da bioblenda 40:60 e suas versões compatibilizadas com 10% de PS-PLA, obtidas a 180°C e 210°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A resistência ao impacto e a resistência térmica (Vicat e HDT) foram avaliadas para as bioblendas 40:60 obtidas a 210°C, em corpos-de-prova preparados por usinagem de placas de 4 mm prensadas a 210°C (Tabela XVIII), e resfriamento com água. Mais uma vez, não foram identificados ganhos de resistência ao impacto nas bioblendas em relação ao PLLA. Mas houve importante ganho de resistência térmica, sem manipulação da cristalinidade do PLLA via resfriamento lento. As composições apresentaram resistência térmica de 19 a 28°C acima do PLLA, mas ainda inferiores ao HIPS. A bioblenda não compatibilizada apresentou resistência térmica superior à compatibilizada, tal como verificado por TGA. É possível que a resistência térmica nas bioblendas de PLLA e HIPS seja influenciada pela forma e tamanho dos cristais de PLLA, e não necessariamente pela sua morfologia em relação às fases. Para as propriedades avaliadas, a compatibilização não trouxe ganhos à bioblenda.

Tabela XVIII: Propriedades de blendas 40:60 obtidas a 210° por prensagem com resfriamento com água

	Unidade	HIPS	PLLA	40:60	40:60+10%PS-PLA
Vicat 50°C/h 5Kg	° C	95,1	52,0	80,5	70,5
HDT 1,82 MPa, 120°C/h	° C	90,1	52,2	77,7	73,6
Resistência ao Impacto Izod	J/m	78,8	12,5	14,9	11,3

#### 5.3.2.2.2 Simulação de processamento a 180°C

O experimento de simulação do efeito do processamento na bioblenda 40:60, obtida previamente em câmara de mistura a 180°C, foi realizado de forma estática, sem cisalhamento, por prensagem de placas de 4 mm por 10 minutos a 180°C. O resfriamento foi realizado ao ar (Figura 86), de forma lenta, para permitir a máxima cristalização da fase PLLA. A bioblenda 40:60 obtida a 210°C não foi submetida à simulação de processamento.

Na Figura 105 são apresentadas as imagens de MO da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, obtidas a 180°C, após simulação de processamento. As bioblendas com e sem compatibilizante apresentaram morfologia equivalente após a simulação de processamento. Mas comparando com a morfologia anterior à prensagem (Figura 99), houve um crescimento dos domínios de PLLA dispersos na matriz de HIPS.

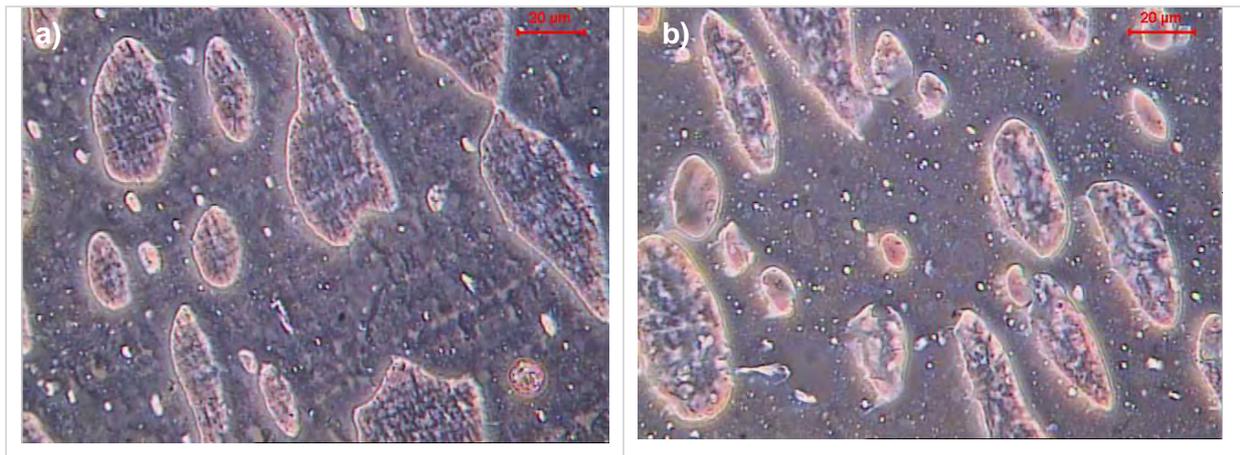


Figura 105: Imagens de MO da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento

Na Figura 106 são apresentadas as micrografias por MET da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada, ambas após simulação de processamento. Como consequência do resfriamento lento após a prensagem, houve cristalização da fase PLLA, evidenciada nas micrografias de MET.

A simulação do processamento promoveu aumento dos domínios e intensa separação de fases, em função da coalescência. Além disso, pela cristalização do PLLA, se estabelece uma competição entre cristalização e separação de fases com o HIPS, resultando em uma morfologia diferente daquela observada para as fases amorfas, anterior à prensagem.

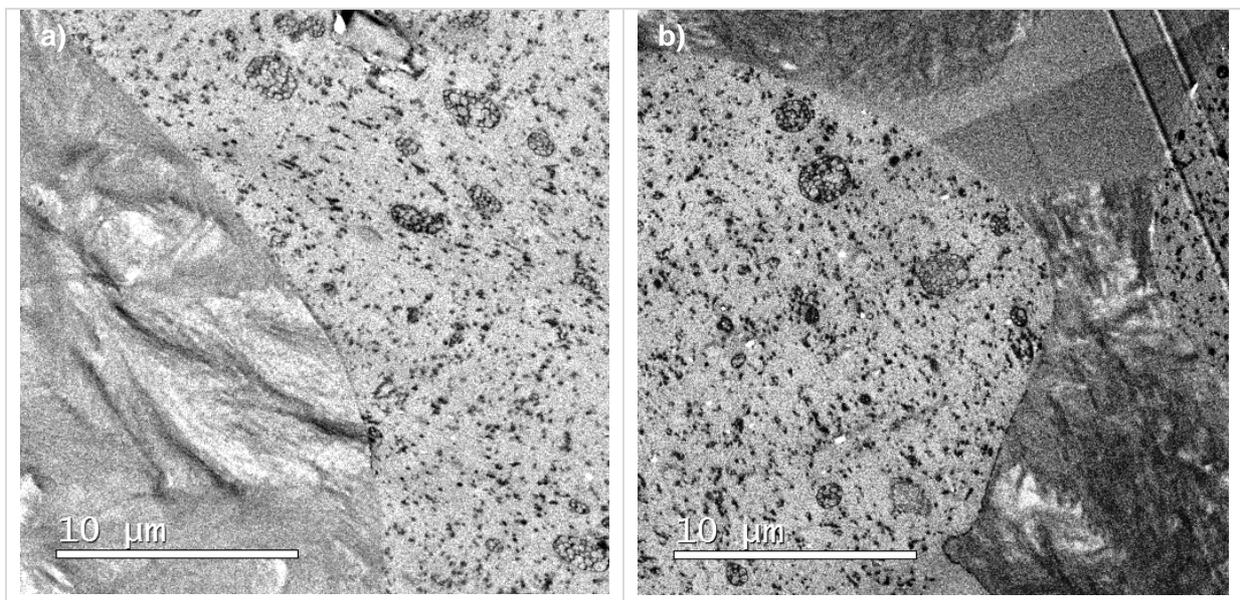


Figura 106: Micrografias de MET da a) bioblenda 40:60 e b) da sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento

Na Figura 107 são apresentadas as micrografias por MEV da a) bioblenda 40:60 e b) sua versão compatibilizada, ambas após simulação de processamento. A técnica de MEV também revela a alteração da morfologia, indicando que o copolímero PS-*b*-PLA não foi eficiente para impedir a coalescência dos domínios.

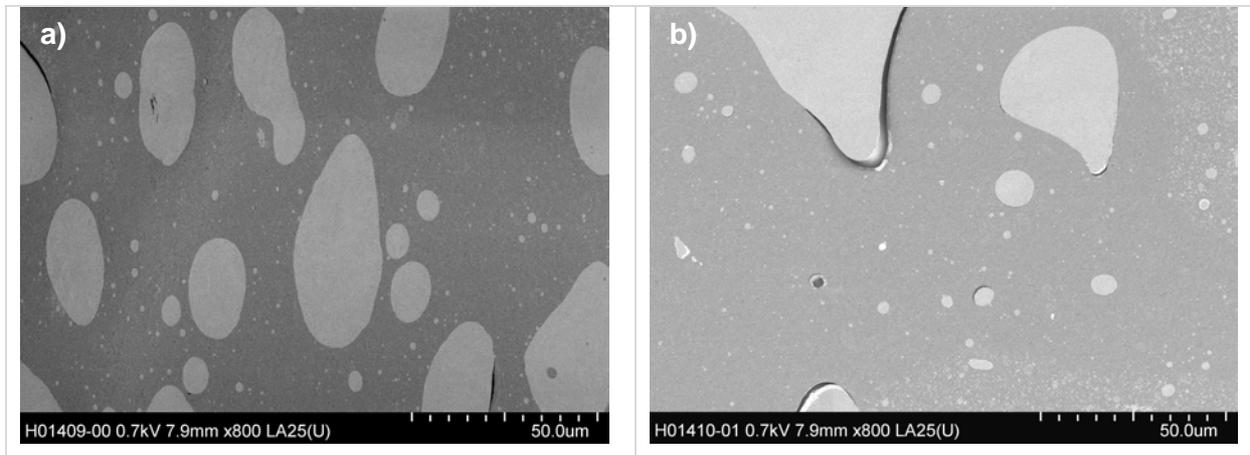


Figura 107: Micrografias de MEV da a) bioblenda 40:60 e b) da sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento

A Figura 108 mostra os termogramas de DSC para o 1º aquecimento da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento. A bioblenda 40:60 apresentou uma cristalinidade da fase PLLA de 72,5%, e de 53,8% para a versão compatibilizada. O resfriamento lento promoveu a cristalização da fase PLLA das amostras de forma que a T<sub>g</sub> e a cristalização a frio do PLLA não foram detectadas.

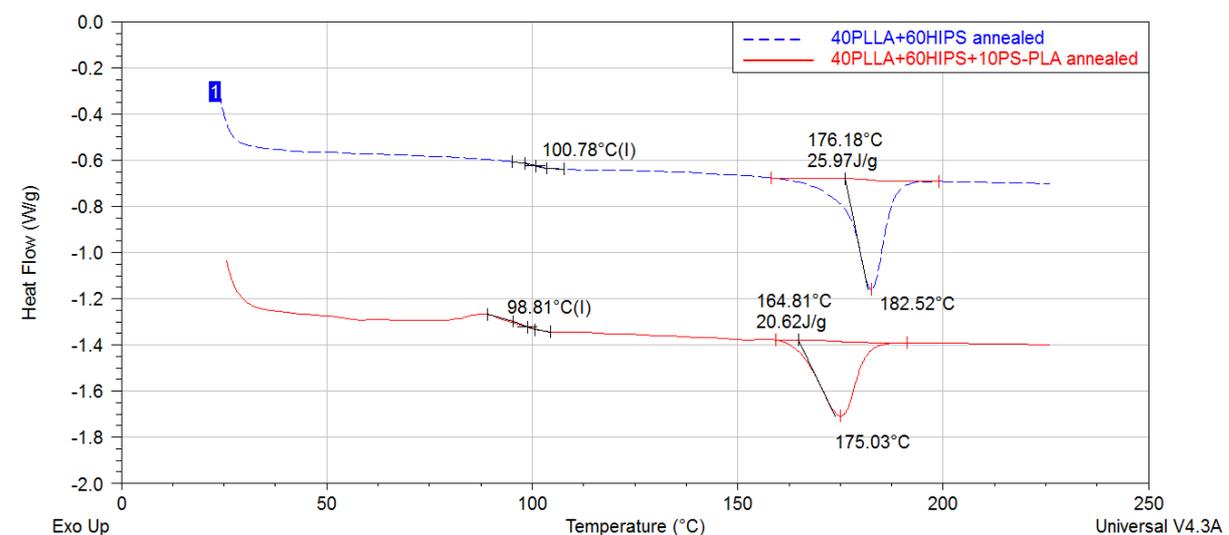


Figura 108: Termograma de DSC (1ª aquecimento) da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A Figura 109 mostra os termogramas de TGA da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada com 10% de PS-PLA, após simulação de processamento. Foi identificada uma mudança no perfil de degradação térmica da fase PLLA entre as amostras, com um perfil mais estreito de perda de massa para a versão compatibilizada. A degradação inicia em temperatura equivalente para as 2 amostras, mas é possível identificar uma menor resistência à degradação térmica da fase PLLA para a composição compatibilizada se avaliarmos a temperatura do pico e final de degradação.

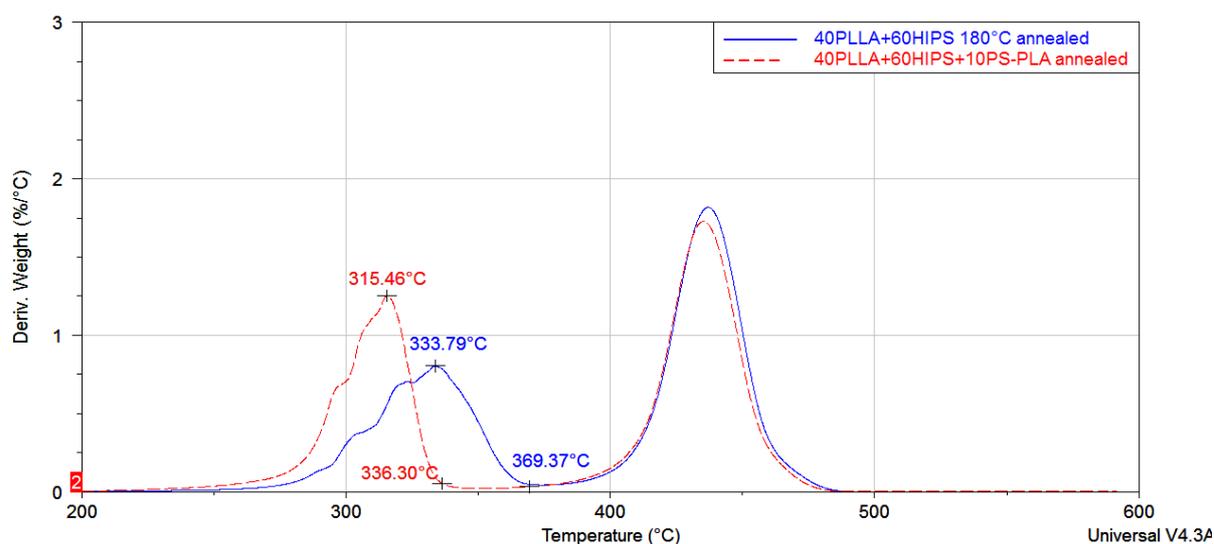


Figura 109: Sobreposição de termogramas de TGA da bioblenda 40:60 e sua versão compatibilizada com 10% de PS-*b*-PLA, após simulação de processamento (10°C/min, N<sub>2</sub>)

#### 5.3.2.2.3 Misturas 40:60 com OH-PS-Br, PLA baixo Mn, e OH-PS-Br + PLA baixo Mn (210°C)

Para não haver dúvida sobre qual agente de fato altera a morfologia das biblendas PLLA:HIPS, foram realizados experimentos substituindo o copolímero PS-*b*-PLA por OH-PS-Br, PLA de baixo Mn e uma mistura de OH-PS-Br e PLA de baixo Mn. Os experimentos foram realizados a 210° para a composição 40:60, composição que apresentou a alteração mais significativa da morfologia em função da compatibilização. A análise da morfologia resultante foi realizada por MO (Figura 110), comparando com a morfologia obtida no experimento original com 10% de copolímero PS-PLA (Figura 99 b) 210°C).

No caso do OH-PS-Br, os 10% de copolímero PS-PLA foram substituídos por 5% do mesmo macroiniciador OH-PS-Br que foi usado para a abertura de anel do lactídeo, que por sua vez foi obtido por ATRP do estireno com 2,2,2-tribromoetanol como iniciador. O objetivo foi determinar se uma eventual presença de OH-PS-Br não reagido durante a formação do copolímero PS-*b*-PLA poderia atuar como compatibilizante, através da formação de copolímero *in situ* com o PLLA durante a mistura a 210°C.

Experimento similar foi realizado substituindo os 10% de copolímero PS-PLA por 5% de PLA obtido por policondensação, com massa molar similar àquela do bloco PLA no copolímero PS-PLA. E por fim, foram realizadas misturas substituindo os 10% de copolímero PS-PLA por uma mistura física de 5% de OH-PS-Br e 5% de PLA de baixa massa molar.

Conforme a Figura 110, a morfologia resultante com estes 3 agentes alternativos não é comparável com a obtida com o copolímero PS-PLA, sendo apenas comparável com a morfologia obtida para a composição equivalente não-compatibilizada (Figura 99 a) 210°C).

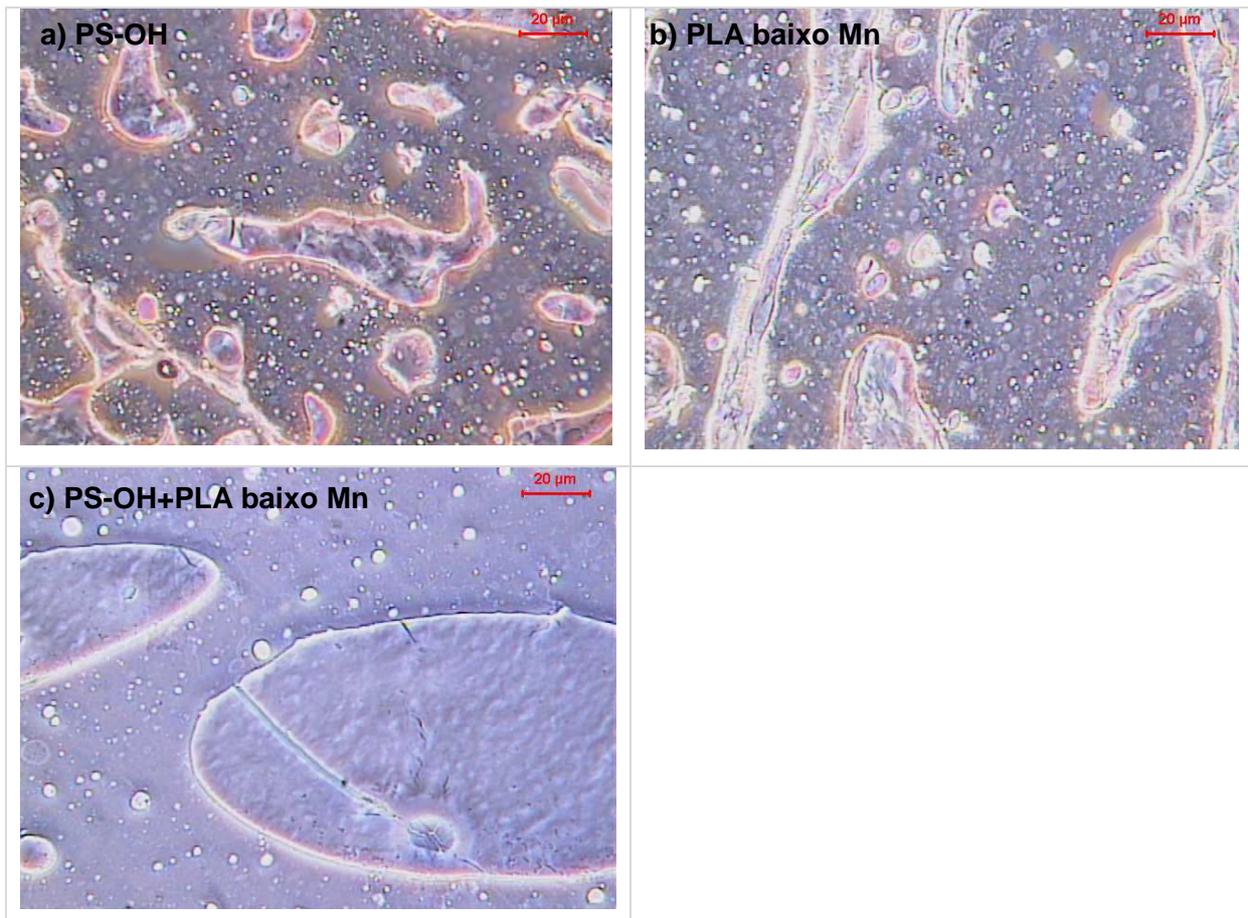


Figura 110: Imagens de MO da biblenda 40:60 com adição de a) 5% OH-PS-Br, b) 5% de PLA baixo Mn e c) 5% OH-PS-Br + 5% PLA baixo Mn, obtidas a 210°C

Desta forma, por exclusão, é possível afirmar que o efeito da compatibilização é devido fundamentalmente à ação interfacial do copolímero PS-*b*-PLA.

### 5.3.2.3 Blenda PLLA-HIPS 10:90

A composição 10:90 não foi identificada como biblenda, pois contém um teor reduzido de PLLA, apresentando o HIPS como componente majoritário. Esta composição foi obtida somente a 210°C e com adição de 3% de compatibilizante, permitindo sua

comparação com a composição equivalente obtida por método *in situ*, a 210°C (temperatura de devolatilização).

Na Figura 111 são apresentadas imagens de MO da a) blenda 10:90 e b) sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas na câmara de mistura por 10 minutos a 210°C. Em matriz de HIPS, os domínios de PLLA (cor clara) são de tamanho reduzido, havendo uma tendência de diminuição em função da compatibilização. Conforme Utracki<sup>123</sup>, é esperado uma diminuição dos domínios da fase dispersa em blendas imiscíveis em função do menor teor de um dos componentes e, conseqüentemente, menor possibilidade de coalescência dos domínios em estado fundido.

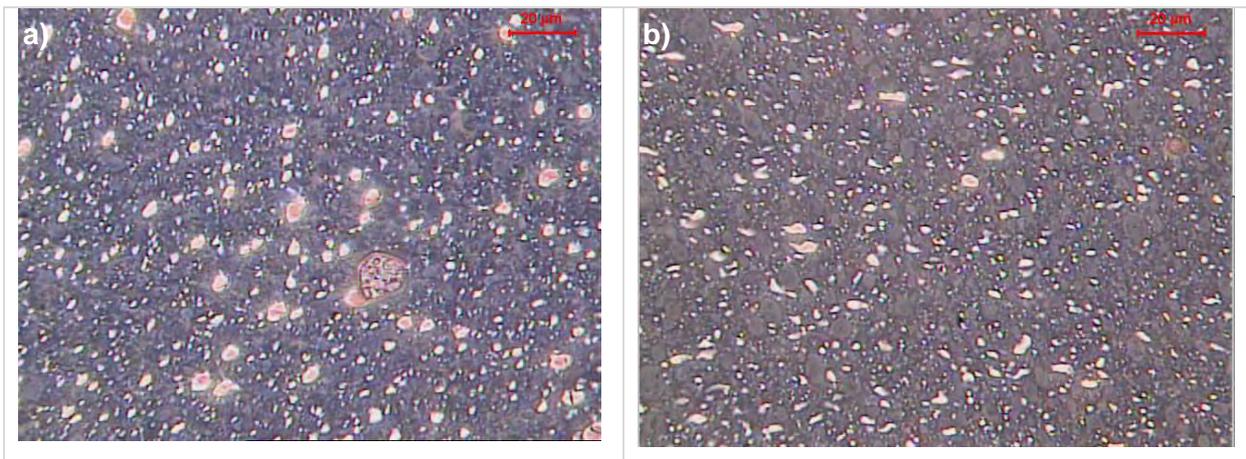


Figura 111: Imagens de MO da a) blenda 10:90 e b) sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas a 210°C via fundido

A Figura 112 mostra a curva de a) torque e b) temperatura x tempo das misturas obtidas a 210°C, do PLLA e do HIPS puros como comparativo. As blendas 10:90 apresentaram equivalente área sob a curva, indicando não haver alteração significativa no comportamento de fluxo pela adição do compatibilizante. Uma diferença importante em relação às composições anteriores é que na blenda 10:90, a viscosidade é determinada pelo HIPS.

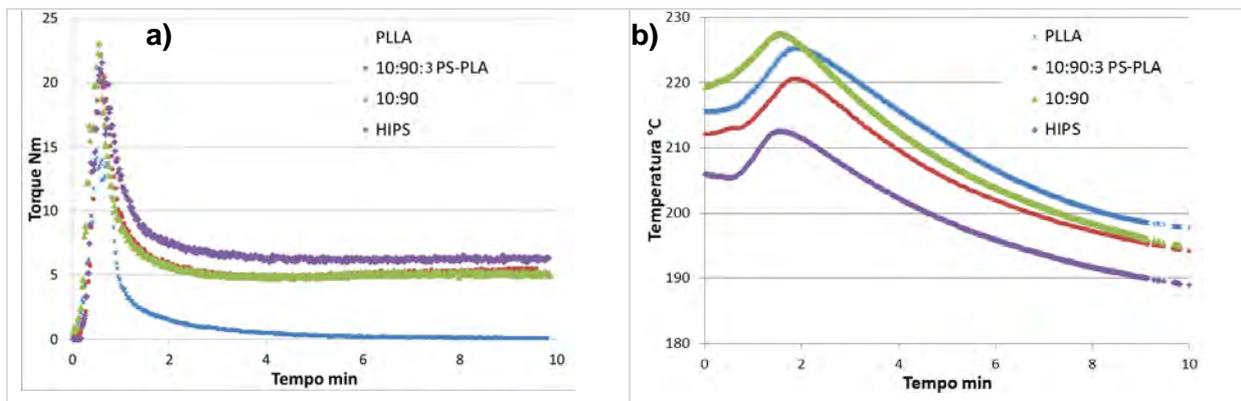


Figura 112: Curva de a) torque e b) temperatura x tempo da blenda 10:90 e sua versão compatibilizada, PLLA e HIPS, obtidas a 210°C

Na Figura 113 são apresentadas as micrografias por MET da a) blenda 10:90 e b) sua versão compatibilizada, obtidas a 210°C. A fase PLLA é revelada com boa nitidez, em cinza claro, apresentando uma tendência de diminuição no tamanho dos domínios em função da compatibilização com 3% de PS-PLA.

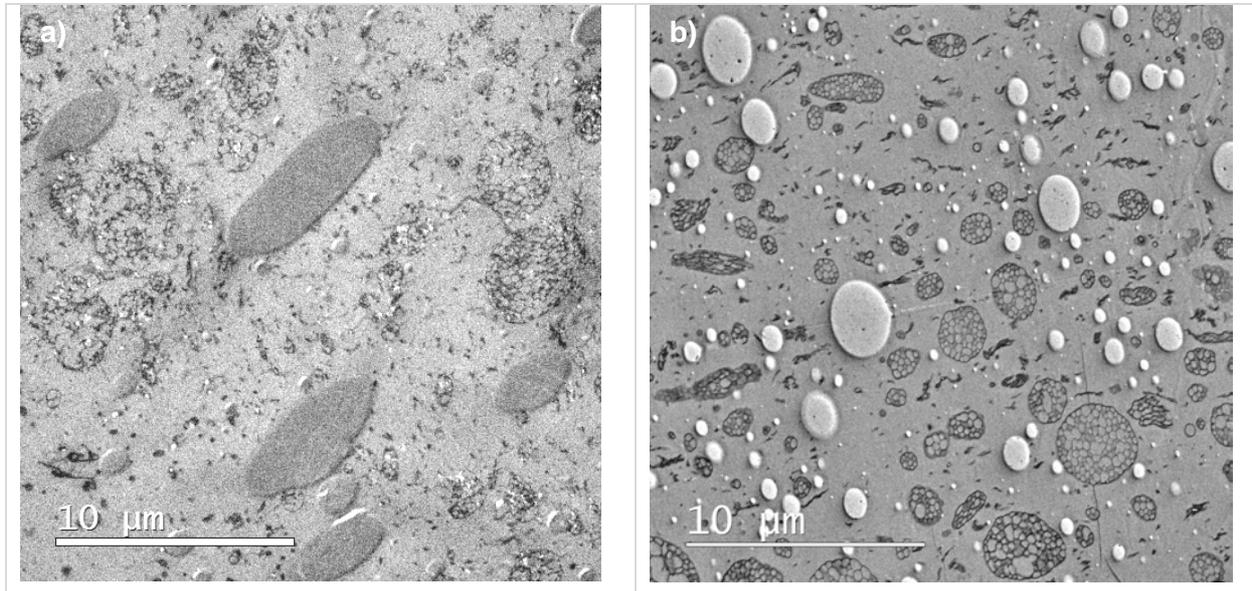


Figura 113: Micrografias de MET da a) blenda 10:90 e b) da sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas a 210°C

Por MEV não foi possível identificar com clareza os domínios de cada fase para a composição 10:90 e, por isso, o estudo morfológico foi baseado somente na micrografia de MET.

Os termogramas de DSC na Figura 114 referem-se ao 1º aquecimento da amostra, após câmara de mistura a 210°C, apresentam as transições térmicas da blenda 10:90 e sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA. A cristalinidade da fase PLLA da blenda 10:90 foi de 4,5% e de 7,3% para a versão compatibilizada. Pode-se identificar nos termogramas um evento térmico, com início em cerca de 150°C, que antecede o pico de fusão do PLLA e que não foi observado para as demais bioblendas. Conforme Pan e demais autores<sup>172</sup>, esta transição está relacionada com a fusão de cristais de PLLA de baixa massa molar.

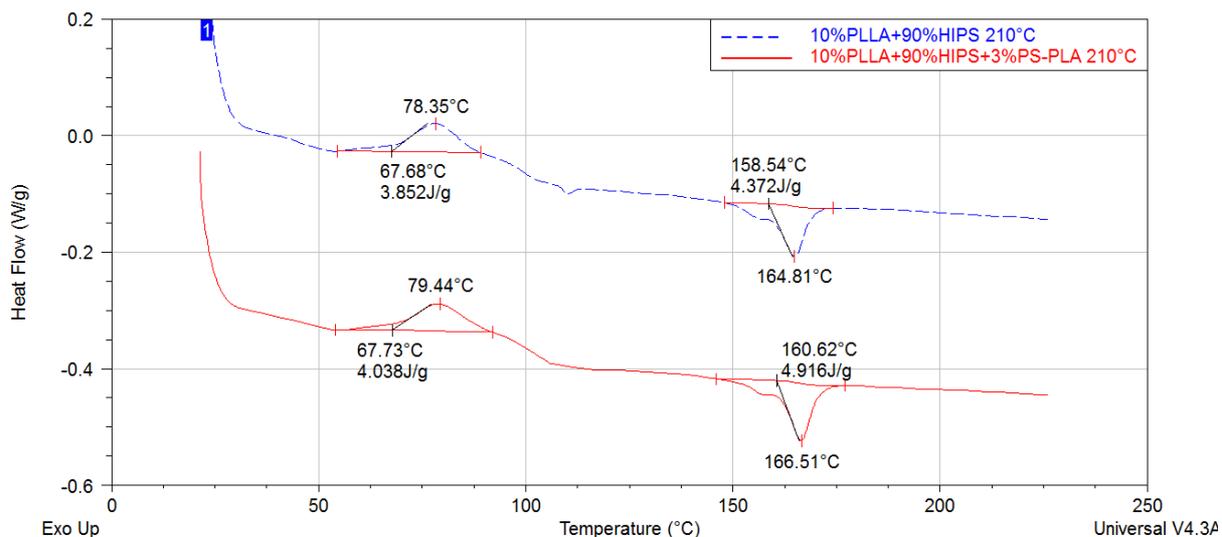


Figura 114: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) da blenda 10:90 e sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas a 210°C via fundido (10°C/min, N<sub>2</sub>)

Os termogramas de TGA sobrepostos (Figura 115) da composição 10:90 indicam uma menor temperatura no pico de degradação do PLLA para a composição compatibilizada com 3% de PS-PLA, fato já evidenciado para a bioblenda 40:60. Assim como foi detectado para a T<sub>g</sub> do PLLA em relação às blendas com maior teor de PLLA, foi detectada uma significativa redução da temperatura de degradação do PLLA. O teor de PLLA medido por TGA foi de 12,3% e 12,9% para a blenda 10:90 e sua versão compatibilizada, respectivamente.

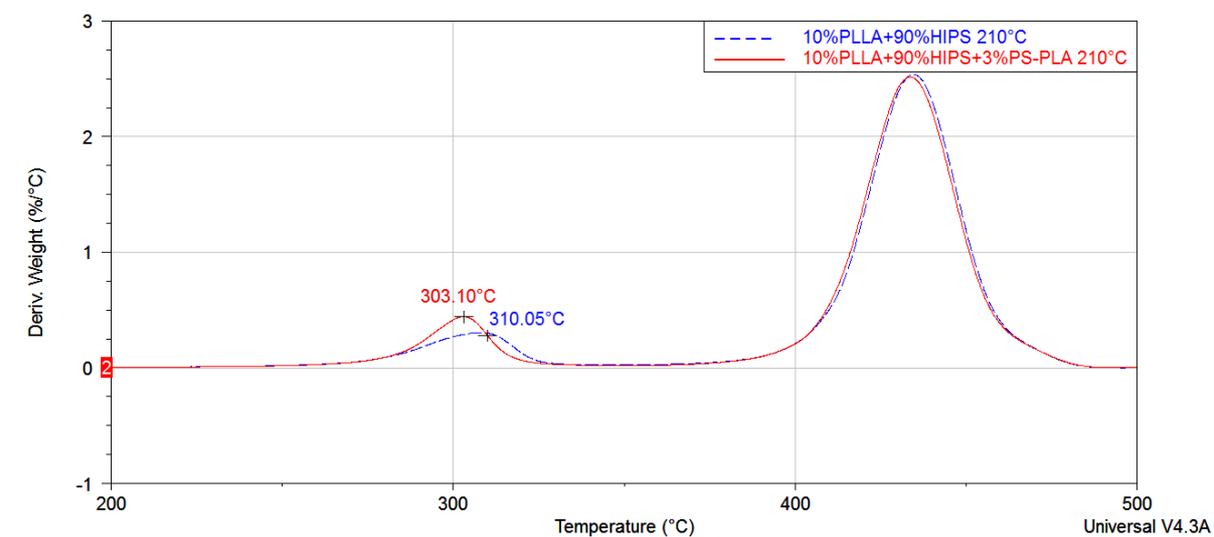


Figura 115: Sobreposição de termogramas de TGA da blenda 10:90 e sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidas a 210°C via fundido (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A resistência ao impacto e a resistência térmica (Vicat e HDT) foram avaliadas para as blendas 10:90 obtidas a 210°C, em corpos-de-prova obtidos por usinagem de placas prensadas a 210°C (Tabela XIX), e resfriamento rápido com água.

A resistência ao impacto das blendas é quase 3 vezes superior ao PLLA, mas levando em consideração que possuem 90% de HIPS e comparando com a resistência ao impacto do HIPS, o ganho não é tão significativo. Pode-se dizer neste caso que a presença de 10% de PLLA apresentou efeito negativo sobre a resistência ao impacto do HIPS. As propriedades térmicas, por sua vez, aproximaram-se do HIPS e são bem superiores ao PLLA. Para as propriedades avaliadas, a compatibilização não trouxe ganhos à blenda.

Tabela XIX: Propriedades de blendas 10:90 obtidas a 210° por prensagem com resfriamento rápido com água

	Unidade	HIPS	PLLA	10:90	10:90+3%PS-PLA
Vicat 50°C/h 5Kg	° C	95,1	52,0	89,3	89,3
HDT 1,82 MPa, 120°C/h	° C	90,1	52,2	83,8	85,6
Resistência ao Impacto Izod	J/m	78,8	12,5	32,0	28,8

#### 5.3.2.4 Transições térmicas do PLLA nas blendas

A Tabela XX traz um resumo das principais transições térmicas do PLLA determinadas por DSC e TGA para cada uma das blendas, obtidas via fundido a 180 e 210°C na câmara de mistura.

Tabela XX: Principais transições térmicas da fase PLLA nas blendas obtidas via fundido a 180 e 210°C

Entrada	PLLA	HIPS	PS-PLA	T °C	Temp. °C degradação por TGA		Transições térmicas por DSC			
					Pico PLA	Final PLA	Tg PLLA	Tm PLLA	% PLLA cristalino	ΔH (J/g)
1	60	40		180	326,3	372,4	58,3	176,7	29,8	34,3
2	60	40		210	360,2	379,1	57,5	176,2	27,6	37,2
3	60	40	10	180	340,8	363,5	56,6	176,3	34,5	35,3
4	60	40	10	210	352,1	370,7	53,7	173,6	21,7	34,3
5	40	60		180	338,9	370,5	55,9	174,6	27,5	24,2
6	40	60		210	350,9	376,7	57,8	175,1	26,3	23,1
7	40	60	10	180	315,9	343,3	54,4	175,0	45,3	21,0
8	40	60	10	210	323,7	354,0	58,7	175,9	32,9	25,0
9	10	90		210	307,7	334,2	n.d	164,8	4,5	4,4
10	10	90	3	210	304,1	335,2	n.d	166,5	7,3	4,9

n.d = não detectada

Foi identificada uma relação entre o % de PLLA na bioblenda e a temperatura do pico de fusão do PLLA, conforme mostrado na Figura 116.

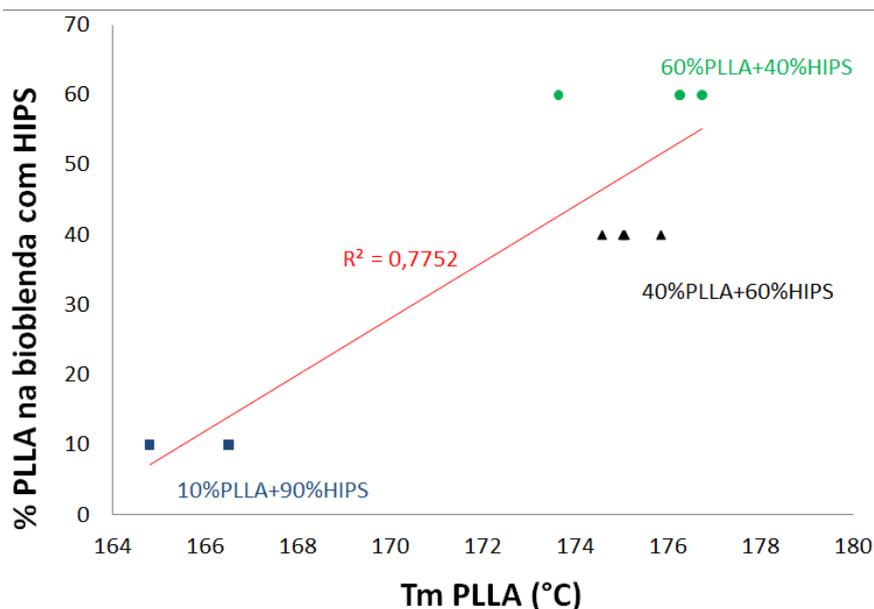


Figura 116: % PLLA na bioblenda com HIPS x temperatura do pico de fusão do PLLA

Conforme Mohamed e demais autores<sup>124</sup>, que obtiveram resultados similares em estudo de blendas de PS e PLA, os valores de Tg e Tm que variam com a composição indicam a existência de algum tipo de interação entre os polímeros, e desta forma, algum grau de miscibilidade. A interação entre PS e PLA ocorreria pela interação eletrônica de ligação n- $\pi$  da carbonila do PLA e os anéis aromáticos do PS. A Tg mais baixa nas blendas indica uma estrutura menos compacta, que se pode relacionar com uma espécie de “confinamento” dos domínios dispersos.

As alterações de morfologia promovidas para as blendas entre HIPS e PLLA neste estudo, pela adição de copolímero PS-*b*-PLA e diferentes temperaturas de mistura, trazem novos elementos à discussão. Deve-se também considerar que a cristalização é alterada na interface entre as fases<sup>123</sup>. A nucleação pelas interfaces contribui para o comportamento de cristalização de forma proporcional à quantidade total de área interfacial no sistema. Ou seja, quanto menor o tamanho do domínio, maior será a superfície de contato interfacial, e assim maior será a possibilidade de nucleação a partir destas interfaces. Estes aspectos superficiais, juntamente com o tamanho dos domínios de cada fase devem alterar não somente a taxa de cristalização, mas também a forma e tamanho dos cristais de PLLA.

### 5.3.3 Incorporação de PLLA em HIPS por polimerização *in situ*

Uma nova estratégia de produzir composições de PS/HIPS e PLLA foi desenvolvida via método *in situ*, através da polimerização de estireno na presença do PLA de baixa massa molar e do PLLA solubilizado no próprio estireno. O método é similar ao processo de obtenção do HIPS, no qual uma solução de PB (polibutadieno) em estireno é polimerizada, gerando domínios de PB na matriz de PS. A 60°C, temperatura típica de dissolução de PB

em estireno para obtenção de HIPS, o PLA de baixa massa molar é solúvel em estireno. O PLLA (de elevada massa molar) somente foi plenamente solubilizado em estireno a 80°C. É desejável que o PLA incorporado ao HIPS apresente elevada massa molar, uma vez que as propriedades mecânicas e térmicas têm relação direta com a massa molar. Entretanto, este método *in situ* apresenta limitação do teor de PLA que pode ser incorporado e as blendas geradas são majoritariamente compostas de PS ou HIPS. Os experimentos com PLLA de alta massa molar indicam que é possível solubilizá-lo até 10% em estireno a 80°C.

Os primeiros experimentos foram exploratórios, com foco em avaliar a possibilidade de incorporar PLLA no PS via polimerização *in situ*, na proporção de 3 e 10% em massa em relação ao PS. A polimerização radicalar da solução de PLLA em estireno, sem PB, produziu um polímero esbranquiçado com propriedades mecânicas insuficientes. A morfologia de partículas de PLLA dispersas na matriz de PS é apresentada pelas imagens de MO da Figura 117 a) e b), com aumento de 1000x. Os testes foram realizados inicialmente sem a presença de PB para facilitar a identificação dos domínios de PLLA em PS, que podem ser identificados como pontos brancos nas imagens.

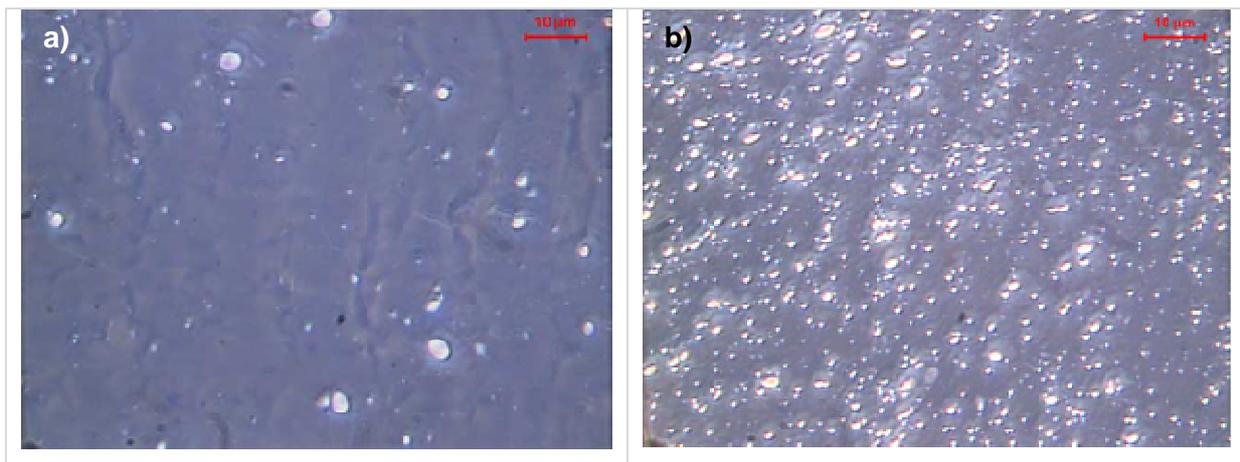


Figura 117: Imagens de MO de PS com a) 3% e b) 10% de PLLA (1000x)

A morfologia da amostra de PS contendo 3% de PLLA foi também analisada no MEV. A Figura 118 a) mostra a imagem da superfície de fratura em N<sub>2</sub> líquido, que foi submetida à extração com a solução de NaOH com o objetivo de remover a fase PLA, e assim comprovar que a fase dispersa era de fato composta por PLLA. A Figura 118 b) mostra a imagem de MEV para uma superfície polida em ultramicrótomo e logo após submetida à extração com a solução de NaOH.

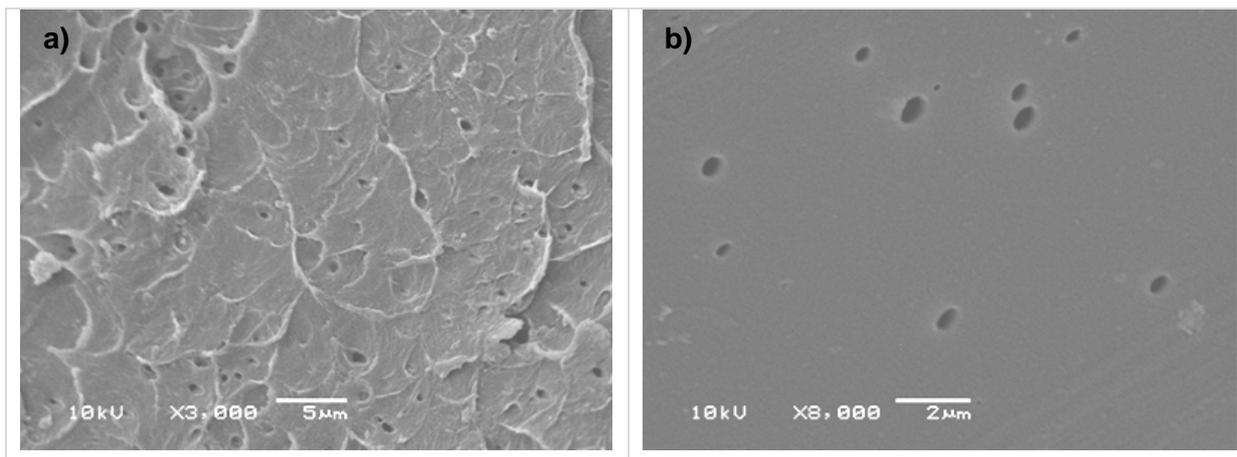


Figura 118: Micrografias de MEV de PS com 3% de PLLA: a) superfície de fratura + extração com NaOH (3000x) e, b) superfície polida em ultramicrotomo + extração com NaOH (8000x)

Na sequência, foram realizados experimentos de incorporação *in situ* de 3% de PLA de baixa massa molar, 3 e 10% de PLLA, e sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, em uma solução de PB (5,6%) em estireno usada para obtenção de HIPS. A conversão de estireno na reação é de aproximadamente 90%.

A Figura 119 mostra as imagens de MO para o HIPS com a) 3% PLLA e b) 3% PLA de baixa massa molar. As partículas de PLA são identificadas por pontos brancos na imagem, enquanto as partículas de PB estão em tom de azul, ambas dispersas na matriz de PS. A polimerização radicalar da solução contendo PLA e PB em estireno produziu um polímero com partículas de PLA microdispersas na matriz de PS.

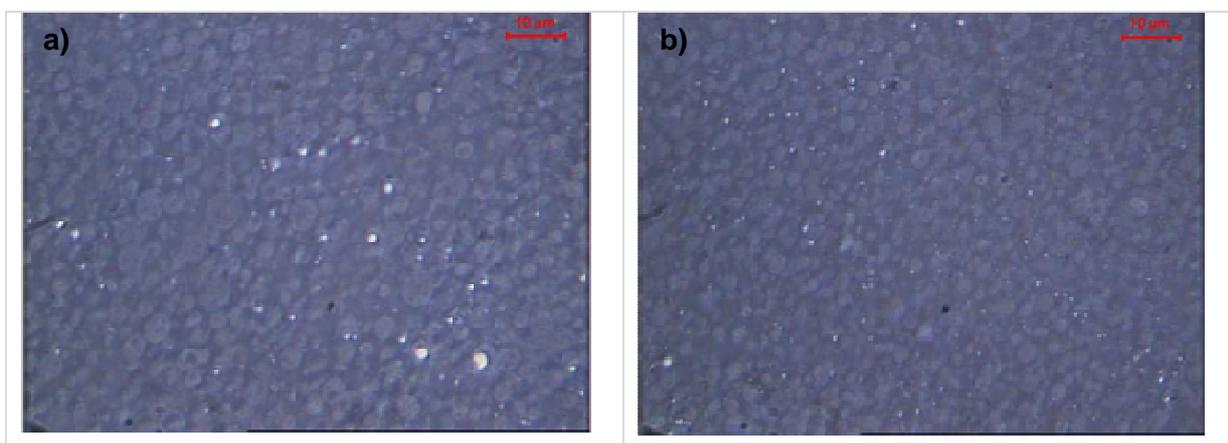


Figura 119: Imagens de MO de HIPS com (a) 3% de PLLA e (b) 3% de PLA de baixa massa molar (1000x)

A Figura 120 é uma imagem de MEV da superfície de fratura sob  $N_2$  líquido de PLLA-HIPS 3:97 *in situ*. Pode-se perceber que os domínios de PLA (pequenos vazios na superfície) estão homoganeamente dispersos na matriz de PS e, em uma primeira análise, não estão presentes nos domínios de PB.

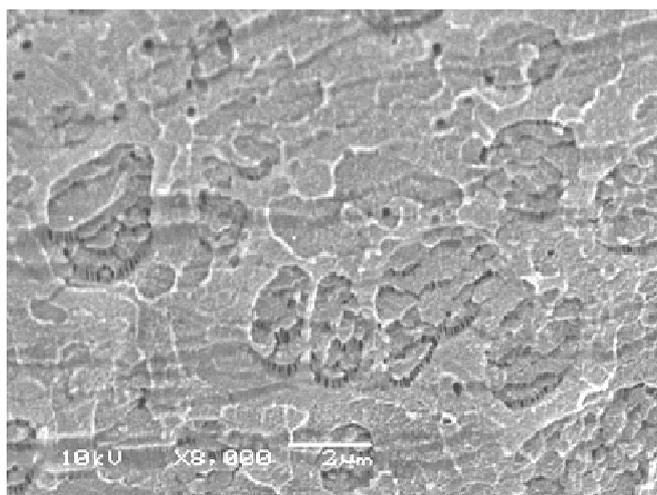


Figura 120: Micrografia de MEV da superfície de fratura sob N<sub>2</sub> líquido de PLLA:HIPS 3:97 *in situ* (8000x)

A Figura 121 apresenta as imagens de MO da composição a) 10:90 *in situ* e b) sua versão compatibilizada *in situ* com 3% de PS-*b*-PLA. Os domínios de PLLA já eram de tamanho reduzido para a composição 10:90 *in situ*, desta forma o efeito da adição do compatibilizante não pode ser avaliado por MO. Identificou-se uma tendência de formação de domínios menores de PLLA das composições 10:90 *in situ*, quando comparados com as composições equivalentes obtidas via fundido (Figura 111).

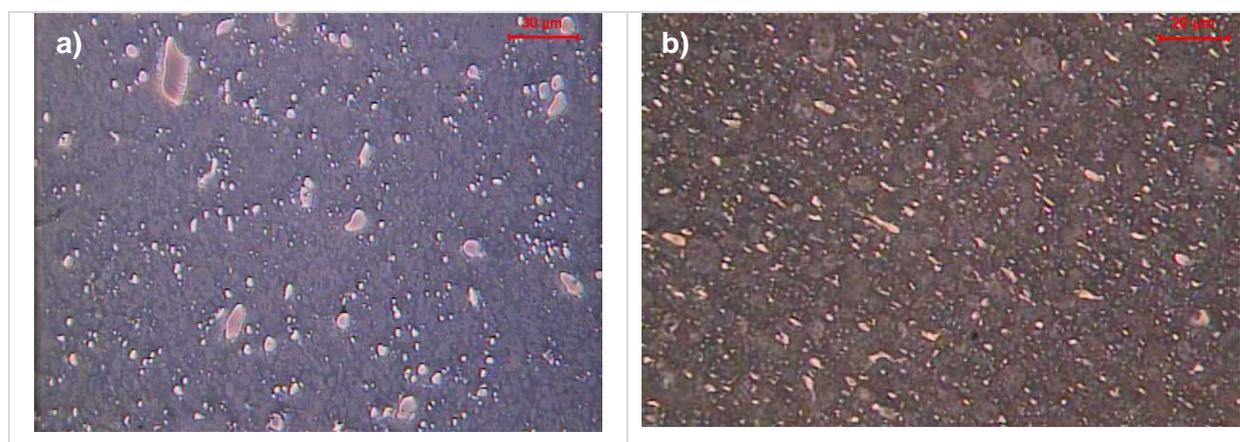


Figura 121: Imagens de MO das composições a) 10:90 *in situ* e b) 10:90 + 3% PS-PLA *in situ*

Na Figura 122 são apresentadas as micrografias por MET da a) blenda 10:90 e b) sua versão compatibilizada *in situ*, confirmando os resultados observados por MO, de que a compatibilização promoveu uma pequena diminuição nos domínios de PLLA dispersos no HIPS. A fase PLLA é bastante sensível ao feixe de elétrons, e dependendo da intensidade e exposição ao feixe o PLLA pode ser parcialmente degradado, explicando os vazios que podem ser identificados na Figura 122.

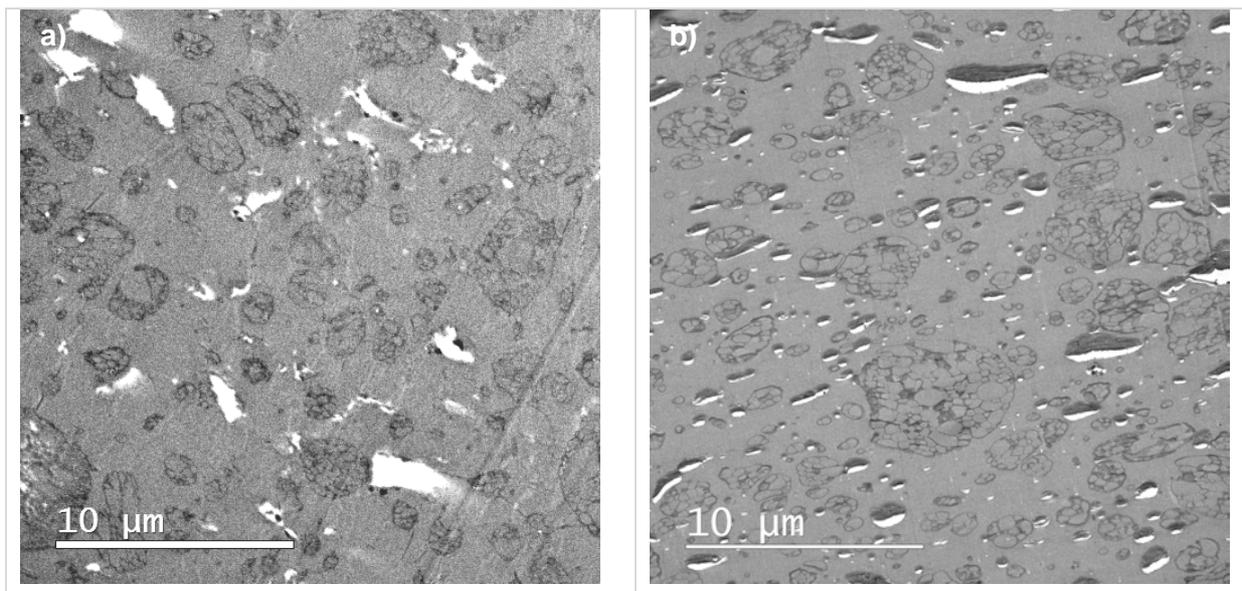


Figura 122: Micrografias de MET das composições a) 10:90 *in situ* e b) 10:90 + 3% PS-PLA *in situ*

Por MEV não foi possível identificar com clareza os domínios de cada fase para a composição 10:90, conforme mostra a Figura 123 para a composição compatibilizada *in situ*. Desta forma, o estudo morfológico foi baseado somente na micrografia de MET.

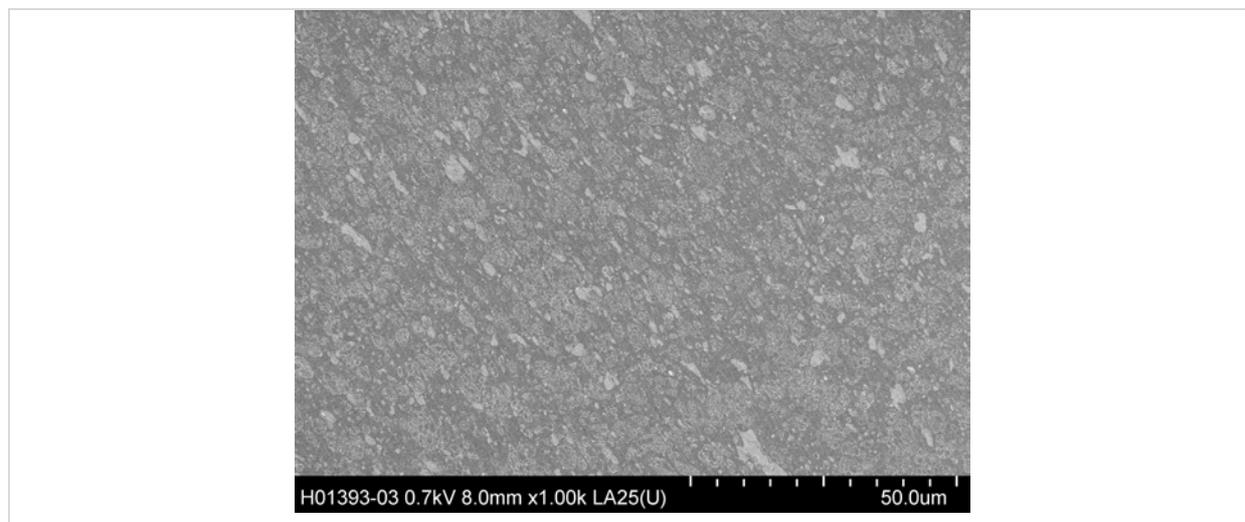


Figura 123: Micrografia de MEV da composição 10:90 + 3% PS-PLA *in situ*

Por DSC não foram identificadas diferenças significativas entre as composições 10:90 *in situ* e sua versão compatibilizada. Entretanto, há diferenças significativas nas transições térmicas quando se compara as composições iguais obtidas pelos diferentes métodos *in situ* e via fundido, analisadas por DSC (Figura 124) e por TGA (Figura 125). Uma possível razão para a diminuição da  $T_m$  seria o maior tempo (aproximadamente 40 minutos a 210°C) que o PLLA permaneceu a alta temperatura durante o método *in situ*, ocorrendo quebra de cadeias e redução da massa molar. A degradação térmica analisada por TGA

também apresenta diferença entre as amostras, com um perfil mais estreito de perda de massa e uma temperatura menor no pico de degradação da fase PLLA para a composição que foi obtida via fundido.

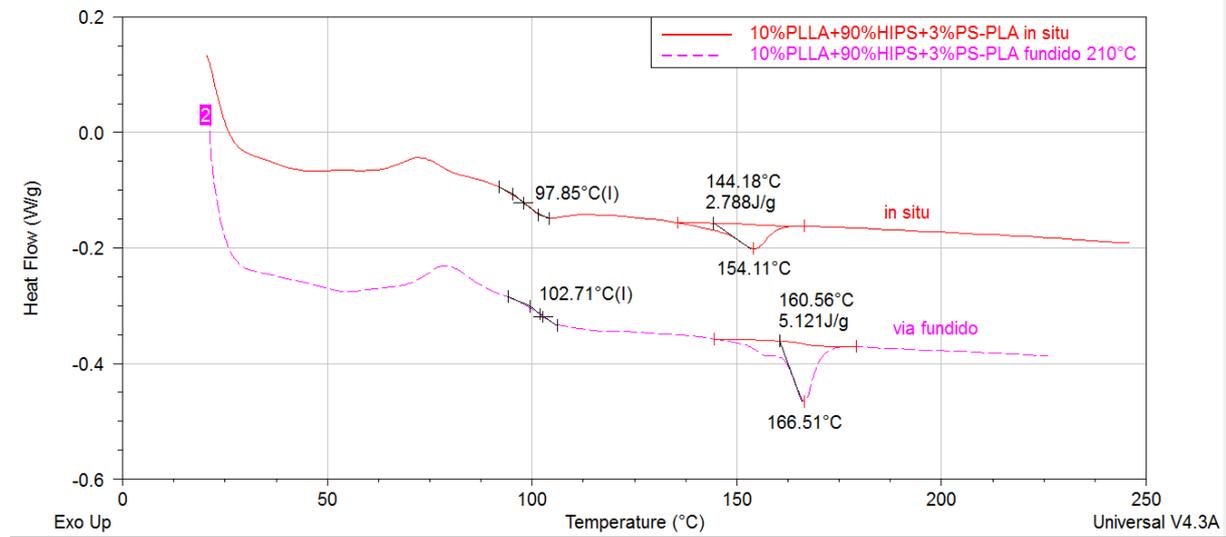


Figura 124: Termogramas de DSC (1ª aquecimento) das blends 10:90 + 3% de PS-PLA, obtidas *in situ* e via fundido a 210°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

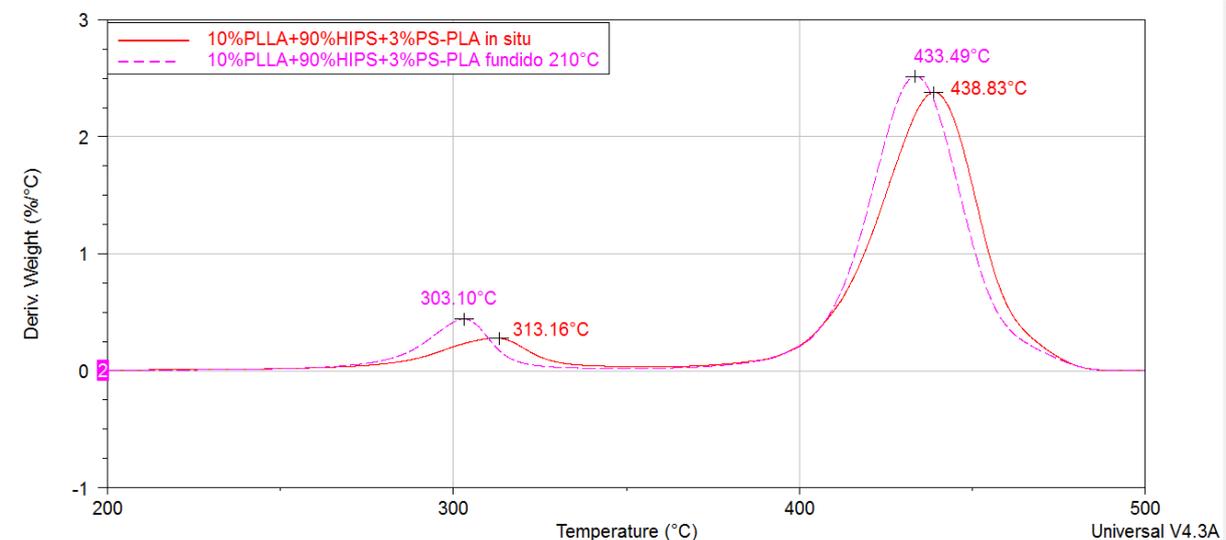


Figura 125: Termogramas de TGA das blends 10:90 + 3% de PS-PLA, obtidas *in situ* e via fundido a 210°C (10°C/min, N<sub>2</sub>)

A Tabela XXI mostra as principais propriedades mecânicas, resistência térmica (Vicat e HDT) e massa molar ponderal média (Mw) das amostras, em comparação com o HIPS produzido em condições iguais, e com o PLLA. No caso do HIPS, o Mw se refere à matriz de PS. As análises foram feitas em corpos-de-prova injetados a 210°C. Deve-se considerar que as propriedades medidas em corpos-de-prova injetados diferem daquelas medidas em corpos-de-prova obtidos por prensagem.

Tabela XXI: Principais características de HIPS contendo 3% de PLA de baixa massa molar, 3 e 10% de PLLA e sua versão compatibilizada com 3% de PS-PLA, obtidos *in situ*

	Unidade	HIPS	PLLA	HIPS+3% PLA baixa massa molar	HIPS+3% PLLA	HIPS+10% PLLA	HIPS+10%PLLA+3% PS-PLA
Mw x 10 <sup>-3</sup>	g/mol	194	99	189	171	188	179
Vicat 50°C/h 5Kg	° C	91,6	55,6	78,2	83,0	79,4	83,9
HDT 1,82 MPa, 120°C/min	° C	80,5	57,2	n.d	n.d	72,0	66,4
Módulo elástico sob tração	MPa	1950	3410	1770	1710	1800	1740
Alongamento na ruptura	%	64	3	60	52	22	16
Resist. à tração na ruptura	MPa	28	68	24	27	18	18
Resist. à tração limite elástico		25	72	23	22	20	21
Resistência ao Impacto Izod	kJ/m <sup>2</sup>	11,1	2,2	8,8	7,8	5,3	5,3

Com base no HIPS de referência, que contém cerca de 6% de PB, a presença de PLLA diminuiu a resistência térmica do HIPS, conforme indicado pela temperatura Vicat, e o valor desta temperatura depende também da massa molar do PLA incorporado. As propriedades mecânicas também foram alteradas pela presença do PLLA, havendo diminuição da rigidez (indicada pelo módulo elástico sob tração), da resistência à tração na ruptura e limite elástico, e da resistência ao impacto.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ATRP-ARGET do estireno permitiu a obtenção de PS funcionalizado com estreita PDI, mantendo o caráter controlado da polimerização radicalar, confirmando resultados já reportados por Jakubowski e demais autores<sup>40</sup>. A técnica é robusta para obtenção de PS de baixa massa molar, até aproximadamente 10000 g/mol.

A simplificação da técnica de ATRP-ARGET e o aumento da conversão do estireno foram obtidos através da alteração de parâmetros de reação, com manutenção da funcionalidade, estreita PDI e caráter controlado. O aumento da temperatura de reação de 90 para 100°C praticamente dobrou a conversão do estireno. Para simplificar a técnica, a reação pode ser conduzida sob atmosfera oxidativa normal, sem a necessidade de purificação do monômero (retirada de TBC), e pelo uso de etilbenzeno como solvente. A presença de 15 ppm de TBC no estireno aumentou a conversão de estireno a PS, possivelmente em função da complexação do inibidor com o catalisador deslocando o equilíbrio da reação.

A funcionalização do PS pode ser obtida por diferentes rotas, sendo a mais eficiente, através de iniciadores que já contenham a terminação funcionalizada. A obtenção de PS funcionalizado via iniciador 2,2,2 tribromoetanol não possível via ATRP-ARGET, somente via ATRP convencional. As estratégias de substituição de bromo por OH em PS-Br não se mostraram eficientes para obtenção de PS-OH.

Copolímeros PS-*b*-PLA de diferentes composições e massa molar foram obtidos usando OH-PS-Br como macroiniciador para a polimerização por abertura de anel de lactídeo. A rota inversa, usando o PLA funcionalizado com 2,2,2 tribromoetanol (PLA-Br) como macroiniciador da ATRP do estireno, também se mostrou uma estratégia sintética eficiente. Foi ainda possível obter copolímero PS-*b*-PLA via esterificação catalisada por ácido de Lewis de OH-PS-Br com PLA, mas as condições experimentais desta reação precisam ser otimizadas.

Pela primeira vez, o copolímero PS-*b*-PLA foi usado como compatibilizante em blendas de PLLA e HIPS em diferentes proporções. Para misturas obtidas via fundido foi identificada uma alteração da morfologia em função da presença de 10% do compatibilizante.

No caso da composição PLLA:HIPS 60:40 obtida via fundido a 180°C, a compatibilização promoveu um acréscimo significativo do número de partículas dispersas de HIPS com área menor que 2  $\mu\text{m}^2$ , uma redução da área média de 36,1  $\mu\text{m}^2$  (não compatibilizada) para 8,6  $\mu\text{m}^2$  e 13,3  $\mu\text{m}^2$ , respectivamente para PS-PLA 9 e 10. O

copolímero PS-PLA 9 foi mais efetivo que o PS-PLA 10 como compatibilizante na bioblenda 60:40 obtida a 180°C, considerando-se o número total e área média das partículas por micrografia.

Sarazin e Favis<sup>128</sup> já haviam reportado a eficiência do copolímero PS-PLA como compatibilizante de blendas entre PLLA e PS (homopolímero), diminuindo por um fator de 2 o tamanho dos domínios de PS para uma blenda 50:50. Neste estudo com 40% de HIPS, a eficiência do copolímero foi ainda maior, havendo uma diminuição dos domínios dispersos por um fator de 4. De qualquer forma, deve-se considerar que, em valores absolutos, o tamanho dos domínios de HIPS é maior do que aquele reportado para o PS, possivelmente em função da maior viscosidade do HIPS.

A presença de domínios micrométricos de PLLA no interior dos domínios de HIPS indica que a formação da morfologia ocorreu via mecanismo de inversão de fases. A simulação de processamento com resfriamento lento da bioblenda promoveu um aumento no tamanho dos domínios dispersos devido ao mecanismo de coalescência. Entretanto, nas versões compatibilizadas por 10% de PS-*b*-PLA a morfologia foi preservada, confirmando eficiência do compatibilizante. Não foram identificados ganhos na resistência ao impacto nas bioblendas em relação ao PLLA, mesmo com a alteração da morfologia por compatibilização. Houve, entretanto, um significativo aumento de resistência térmica em relação ao PLLA amorfo em função da cristalização da fase PLLA nas blendas após resfriamento lento, inclusive apresentando Vicat superior ao HIPS.

Para composição 60:40 obtida via fundido a 210°C, a adição do compatibilizante resultou em domínios menores de HIPS dispersos no PLLA, mas este efeito foi menos pronunciado do que aquele evidenciado para as misturas a 180°C. Em relação ao PLLA puro, não foram identificados ganhos de resistência ao impacto, mas para a bioblenda compatibilizada houve um ganho de 12,7°C na resistência térmica Vicat.

No caso da composição 40:60 obtida via fundido a 180°C, o compatibilizante evitou parte da coalescência, resultando em domínios menores de PLLA dispersos na matriz de HIPS. A 210°C o compatibilizante promoveu uma alteração significativa da morfologia, a ponto de tornar o PLLA a matriz da bioblenda, mesmo sendo o componente minoritário. Mais uma vez, não foram identificados ganhos de resistência ao impacto nas blendas em relação ao PLLA. Mas houve importante ganho de resistência térmica, sem manipulação da cristalinidade do PLLA via resfriamento lento. As composições apresentaram resistência térmica de 19 a 28°C acima do PLLA, mas ainda inferiores ao HIPS. Para as propriedades mecânicas avaliadas, a compatibilização não trouxe ganhos à bioblenda. A simulação de processamento a 180°C, com resfriamento lento, promoveu aumento dos domínios e intensa separação de fases nas blendas 40:60, e o copolímero PS-*b*-PLA não foi eficiente para

impedir a coalescência dos domínios após simulação do processamento com resfriamento lento.

A composição 10:90 foi obtida via fundido e por polimerização *in situ* do estireno com PLLA a 210°C, e a compatibilização foi estudada através da adição de 3% de PS-*b*-PLA. A morfologia resultante apresentou domínios micrométricos de PLLA homoganeamente dispersos na matriz de HIPS, havendo uma tendência de diminuição dos domínios de PLLA em função da compatibilização. A resistência ao impacto das blendas obtidas via fundido é quase 3 vezes superior ao PLLA, mas levando em consideração que possuem 90% de HIPS e comparando com a resistência ao impacto do HIPS, o ganho não é significativo.

Uma nova estratégia de produzir composições de PS/HIPS e PLLA foi desenvolvida via método *in situ*, através da polimerização de estireno na presença do PLA de baixa massa molar e do PLLA solubilizado no próprio estireno. Em relação às composições equivalentes obtidas via fundido, identificou-se uma tendência de formação de domínios menores de PLLA das composições 10:90 obtidas *in situ*. A presença de PLLA diminuiu a resistência térmica do HIPS, além de promover diminuição da resistência à tração e ao impacto.

Em resumo, a presença de PS-*b*-PLA permitiu controle da morfologia em determinadas condições de mistura, mas a morfologia resultante não resultou em evidentes melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas das blendas. É possível que a compatibilização evite a macro separação de fases entre HIPS e PLLA durante a formação de peças, por exemplo, para a termoformagem de um pote ou copo, mas esta possibilidade não foi confirmada em função da reduzida quantidade de material disponível.

## 7 CONCLUSÕES

- Bioblendas de PLLA e HIPS compatibilizadas por copolímero PS-*b*-PLA foram obtidas, e sua morfologia foi avaliada por diferentes técnicas de microscopia.
- A otimização e maior conversão da ATRP-ARGET do estireno foram obtidas por alteração de parâmetros reacionais, mantendo a funcionalidade terminal e o caráter controlado.
- PS-*b*-PLA de diferentes composições e massas molares foram obtidos usando OH-PS-Br como macroiniciador da polimerização por abertura de anel de lactídeo.
- PS-*b*-PLA foi também obtido por esterificação de OH-PS-Br com PLA, e via ATRP do estireno iniciada por PLA-Br, mas as condições experimentais destas reações precisam ser otimizadas.
- Em bioblendas de PLLA e HIPS, obtidas via fundido, foi identificada alteração da morfologia pela presença de 10% de PS-*b*-PLA.
- O PS-PLA 9 (31% de PLA) foi mais efetivo que o PS-PLA 10 (70% PLA) como compatibilizante na bioblenda 60:40 obtida a 180°C.
- Em relação ao PLLA, as bioblendas 60:40 e 40:60 apresentaram maior resistência térmica pela manipulação da morfologia ou cristalinidade da fase PLLA, mas não foi identificado ganho de resistência ao impacto.
- A bioblenda 10:90 apresentou resistência ao impacto 3x superior ao PLLA com tendência de diminuição dos domínios de PLLA pela compatibilização.
- Uma nova estratégia de produzir composições HIPS:PLLA foi desenvolvida via método *in situ*, através da polimerização de estireno na presença do PLA solubilizado no estireno.

## 8 SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS

- Aumento de escala na obtenção de copolímero PS-*b*-PLA, de forma que permita testar a sua eficiência de compatibilização em blendas PLLA:HIPS em condições de maior escala. Desta forma, seria possível verificar eventuais ganhos da compatibilização para evitar a separação visual de fases durante formação de peças por extrusão/termoformagem e injeção.
- Estudar a eficiência de compatibilização dos copolímeros PS-*b*-PLA com relação à massa molar e composição de PS e PLA.
- Estudar o comportamento em solução dos copolímeros PS-*b*-PLA com relação à massa molar e composição de PS e PLA.
- Obter e avaliar propriedades de blendas via fundido de PLLA e HIPS através da adição de PLLA à mistura 10:90 obtida *in situ*, aproveitando que esta blenda já possui domínios reduzidos e definidos.
- Avaliar propriedades e morfologia das blendas obtidas via fundido através da adição gradativa de PLLA ao HIPS. Por exemplo, 1) obter mistura PLLA:HIPS 10:90 em um ciclo de extrusão, 2) adicionar mais 10% de PLLA à mistura obtida em 1), em um segundo ciclo de extrusão, e assim sucessivamente. Esta estratégia de mistura poderia permitir maior controle sobre a morfologia e possivelmente evitar a formação de domínios excessivamente grandes.
- Alterar a ordem de adição dos componentes da blenda, por exemplo: 1) adicionar o HIPS + PS-*b*-PLA e após o PLLA, ou 2) HIPS e após PS-*b*-PLA + PLLA.
- Estudar a biodegradabilidade das blendas PLLA:HIPS e suas versões compatibilizadas.

## 9 BIBLIOGRAFIA:

---

- 1 Wang, J.; Matyjaszewski, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- 2 Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
- 3 Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2012**, 45, 4015–4039.
- 4 Matyjaszewski, K.; Jianhui, X.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 9, 2921-2990.
- 5 Pintauer, T.; Matyjaszewski, K.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1087–1097.
- 6 Grodzinski, J., *React. Funct. Polym.* **2001**, 49, 1–54.
- 7 Matyjaszewski, K.; *Science* **2011**, 333, 6046, 1104-1105.
- 8 Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N.V.; *Nature Chemistry* **2009**, 1, 276-288.
- 9 Matyjaszewski, K.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 34, 10, 1785–1801.
- 10 Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.V.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2009**, 42, 6348–6360.
- 11 Matyjaszewski, K.; *Macromol. Symp.* **1998**, 134, 105-118.
- 12 Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **1998**, 31, 4710–4717.
- 13 Fischer, H.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1885–1901.
- 14 Tsarevsky, N.V.; Braunecker, W.A.; Tang, W.; Matyjaszewski, K.; *Controlled/living radical polymerization* **2009**, 6, 85-96.
- 15 Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N.V.; Coote, M.L.; Matyjaszewski, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10702–10713.
- 16 Nanda, A.K., Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2003**, 36, 599–604.
- 17 Nanda, A.K., Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2003**, 36, 1487–1493.
- 18 Tang, W.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2006**, 39, 4953–4959.
- 19 Matyjaszewski, K.; Goebelt, B.; Paik, H.; Horwitz, C.P.; *Macromolecules* **2001**, 34, 430–440.
- 20 Tang, W.; Nanda, A.K.; Matyjaszewski, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1171–1177.
- 21 di Lena, F.; Matyjaszewski, K.; *Progr. Polym. Sci.* **2010**, 35, 959-1021.

- 
- 22 Tomislav, P.; Matyjaszewski, K.; *Metal Catalysts in Olefin Polymerization* 2009, 221-251.
- 23 Matyjaszewski, K.; Kelly, D.; Timothy, P.; Mingli, P.; *Tetrahedron* **1997**, 53, 45, 15321-15329.
- 24 Pickett, P.D.; Tillman, E.S.; Voter, A.F.; *Polymer* **2011**, 52, 55-62.
- 25 Nakagawa, Y.; Matyjaszewski, K.; *Polymer Journal* **1998**, 30:2, 138-141.
- 26 Pietrasik, J.; Dong, H.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2006**, 39, 19, 6384-6390.
- 27 Tang, H.; Shen, Y.; Li, B.; Radosz, M.; *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1834–1838.
- 28 Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N.E.; *Macromolecules* **1997**, 30, 26, 8161.
- 29 Ferro, R.; Milione, S.; Bertolasi, V.; Capacchione, C.; Grassi, A.; *Macromolecules* **2007**, 40, 24, 8544.
- 30 Bai, I.; Zhang, L.; Zhang, Z.; Tu, Y.; Zhou, N.; Cheng, Z.; Zhu, X.; *Macromolecules* **2010**, 43, 22, 9283.
- 31 He, D.; Xue, Z.; Khan, M.Y.; Noh, S.K.; Lyoo, W.S.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 144–151.
- 32 Yu, H.; Zhang, Z.; Cheng, Z.; Zhu, J.; Zhou, N.; Zhang, W.; Zhu, X.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 2182–2187.
- 33 Wang, Y.; Kwak, Y.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2012**, 45, 15, 5911–5915.
- 34 Wang, L.; Yan, X.; Fu, Z.; Dai, Y.; Shi, Y.; *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, 25, 3, 190.
- 35 Canturk, F.; Karagoz, B.; Bicak, N.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 3536–3542.
- 36 Wang, Y.; Soerensen, N.; Zhong, M.; Schroeder, H.; Buback, M.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2013**, 46, 683–691.
- 37 Mendonça, P.V.; Serra, A.M.; Coelho, J.F.J.; Popov, A.V.; Guliashvili, T.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 1460–1466.
- 38 Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, 40, 1858–1863.
- 39 Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11, 3825–3830.
- 40 Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2006**, 39, 1, 39-45.

- 
- 41 Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2007**, 40, 1789-1791.
- 42 Fu, Y.; Mirzaei, A.; Cunningham, M.F.; Hutchinson, R.A.; *Macromol. React. Eng.* **2007**, 1, 4, 425–439.
- 43 Fu, Y.; Cunningham, M.F.; Hutchinson, R.A.; *Macromol. Symp.* **2007**, 259, 151- 163.
- 44 Chan, N.; Cunningham, M.F.; Hutchinson, R.A.; *Macromol. React. Eng.* **2010**, 4, 369–380.
- 45 Destarac, M.; *Macromol. React. Eng.* **2010**, 4, 165–179.
- 46 Matyjaszewski, K.; Spanswick, J.; *Materials Today* **2005**, 8, 3, 26-33.
- 47 [http://www.kanekatexas.com/MSPoly\\_XMAP.html](http://www.kanekatexas.com/MSPoly_XMAP.html), acessado em 21/02/2013.
- 48 Matyjaszewski, K.; Coessens, V.; Nakagawa, Y.; Xia, J.; Qiu, J. Gaynor, S.; Coca, S.; Jasieczek, C.; *Functional Polymers* **1998**, ACS Symposium Series, 704, 2, 16–27.
- 49 Yurteri, S.; Cianga, I.; Yagci, Y.; *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 14, 204.
- 50 Otazaghine, B.; David, G.; Boutevin, B.; Robin, J.J.; Matyjaszewski, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 154–164.
- 51 Durmaz, Y.Y.; Aydogan, B.; Cianga, I.; Yagci, Y.; *Controlled/living radical polymerization* **2009**, 12, 171-187.
- 52 Domingues, K.M.; Tillman, E.S.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 5737–5745.
- 53 Sarbu, T.; Lin, K.; Ell, J.; Siegwart, D.J.; Spanswick, J.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2004**, 37, 3120-3127.
- 54 Sarbu, T.; Lin, K.; Spanswick, J.; Gil, R.R.; Siegwart, D.J.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2004**, 37, 9694-9700.
- 55 Kulis, J.; Bell, C.A.; Micallef, A.S.; Monteiro, M.J.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 2214–2223.
- 56 Postma, A.; Davis, T.P.; Moad, G.; O’Shea, M.S.; *React. Funct. Polym.* **2006**, 66, 137–147.
- 57 Dirany, M.; Lacroix-Desmazes, P.; Vayer, M.; Erre, R.; Boutevin, B.; Sinturel, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 5, 2944.
- 58 Antoun, T.; Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Grande, D.; *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites* **2009**, 5, 2, 44-51.

- 
- 59 Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Daniel, G., *Macromol. Symp.* **2010**, 287, 127-134.
- 60 Grande, D.; Penelle, J.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, 140, 34–39.
- 61 Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K.; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 337-377.
- 62 Coessens, V.; Matyjaszewski, K.; *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 127–134.
- 63 Okcu, S.S.; Durmaz, Y.Y.; Yagci, Y.; *Des. Monomers Polym.* **2010**, 13, 459–472.
- 64 Wang, Y.; Lu, L.; Wang, H.; Lu, D.; Tao, K.; Bai, R.; *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1922–1927.
- 65 Liu, Y.; Chen, M.; Hsu, K.; *React. Funct. Polym.* 2009, 69, 424–428.
- 66 Site <http://www.scopus.com>, acessado em 15/março/2013.
- 67 Dirany, M.; Vayer, M.; Sinturel, C.; Erre, R.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B.; *Polym. Preprints* **2008**, 49, 2, 302.
- 68 Zalusky, A.S.; Olayo-Valles, R.; Taylor, C.J.; Hillmyer, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 43, 12761–12773.
- 69 Olayo-Valles, R.; Lund, M.S.; Leighton, C.; Hillmyer, M.A.; *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2729-2731.
- 70 Mao, H.; Arrechea, P.L.; Bailey, T.S.; Johnson, B.J.S. Hillmyer, M.A.; *Faraday Disc.* **2005**, 128, 149-162.
- 71 Mao, H.; Hillmyer, M.A.; *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 1647–1656.
- 72 Rong-Ming Ho, Wen-Hsien Tseng, Hui-Wen Fan, Yeo-Wan Chiang, Chu-Chieh Lin, Bao-Tsan Ko, Bor-Han Huang, *Polymer* **2005**, 46, 9362–9377
- 73 Ho, R.; Lin, F.; Tsai, C.; Lin, C.; Ko, B.; *Macromolecules* **2004**, 37, 5985-5994.
- 74 Hou, X.; Li, Q.; He, Y. Jia, L.; Li, Y.; Zhu, Y.; Cao, A.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2009**, 47, 14, 1393.
- 75 Xu, Y.; Tao, L.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 436–433.
- 76 Luan, B.; Yuan, Q.; Pan, C.; *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2097–2104.
- 77 Dorff, G.; Hahn, M.; Laschewsky, A.; Lieske, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127,120-126.

- 
- 78 Dorff, G.; Hahn, M.; Laschewsky, A.; Lieske, A.; patente europea WO 2012/052186 A1, 26/04/2012.
- 79 Parthiban, A.; Likhitsup, A.; Yu, H.; Chai, L.; *Polym. Int.* **2010**, 59, 145–154.
- 80 Zhao, L.; Byun, M.; Rzayev, J.; Lin, Z.; *Macromolecules* **2009**, 42, 9027–9033.
- 81 Rzayev, J.; *Macromolecules* **2009**, 42, 2135-2141.
- 82 Xiaodong, H.; Yong, H.; Lin, J.; Yingdan, Z.; Ruilong, S.; Amin, C.; *Acta Polym. Sin.* **2010**, 6, 739-746.
- 83 Majdoub, R.; Antoun, T.; Droumaguet, B.L.; Benzina, M.; Grande, D.; *Reac. Funct. Polym.* **2012**, 72, 495–502.
- 84 Kipping, M.; Krahl, F.; Döring, A.; Adler, H.P.; Kuckling, D.; *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 313–323.
- 85 Echte, A.; *Rubber Toughened Plastics* **1989**, C. K. Riew, American Chemical Society.
- 86 Vonka, M.; Seda, L.; Kosek, J.; *Macromol. Symp.* **2011**, 302, 151-160.
- 87 Grassi, V.G.; Forte, M.M.C.; Dal Pizzol, M.F.; *Polímeros* **2001**, 11, 3, 158-168.
- 88 Rovere, J.; Correa, C.A. Grassi, V.G.; Dal Pizzol, M.F.; *Polímeros*, **2008**, 18, 1, 12-19.
- 89 Soderquist, M.E.; Dion, R.P.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **1989**, 16, 88-97.
- 90 Rovere, J.; Correa, C.A.; Grassi, V.G.; Dal Pizzol, M.F.; *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 952–959.
- 91 Morales, G.; Leon, R.D.; Acuña, P.; Flores, R.F.; Robles, A.M.; *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 1333.
- 92 Keskkula, H.; Schwars, M., Paul, D.R.; *Polymer* **1986**, 27, 211.
- 93 Correa, C.A.; Sousa, J.A.; *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 6539.
- 94 Tjong, S.C.; Ke, Y.C.; *Polym. Eng. Sci.* **1996**, 36, 21, 2626-2633.
- 95 Xavier, S.F.; *Polymer Blends Handbook* **2003**, Springer, 861-950.
- 96 Dorgan, J.R.; Lehermeier, H.J.; Palade, L.; Cicero, J.; *Macromol. Symp.* **2001**, 175, 55–66.
- 97 Inkinen, S.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A.; Sodergard, A.; *Biomacromolecules* **2011**, 12, 523–532.
- 98 Mehta, R.; Kumar, V.; Bhunia, H.; Upadhyay, S.N.; *Polym. Rev.*, **2005**, 45, 4, 325 – 349.

- 
- 99 Dijkstra, P.J.; Du, H.; Feijen, J. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 520–527.
- 100 Chisholm, M.H.; *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 1647–1662.
- 101 Dutkiewicz, S.; Grochowska-Lapienis D.; Tomaszewski, W.; *Fibres Text. East. Eur.* **2003**, 11, 4, 43.
- 102 Yoo, D.K.; Kim, D.; *Macromol. Res.* **2005**, 13, 1, 68-72.
- 103 Garlotta, D.; *J. Polym. Environ.*, **2001**, 9, 2, 63-84.
- 104 Zhang, X.; MacDonald, D.A.; Goosen, M.F.A.; Mcauley, K.B.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, 34, 2965–2970.
- 105 Kim, K.W.; Woo, S.I.; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2245-2250.
- 106 Macosko, C.W.; *Macromol. Symp.* 2000, 149, 1.
- 107 Scott, C.E.; Macosko, C.W.; *Polymer* **1995**, 36, 3, 461-470.
- 108 Willemse, R.C.; de Boer, A.P.; van Dam, J.; Gotsis, A.D.; *Polymer* **1999**, 40, 827–834.
- 109 Lee, J.K.; Han, C.D.; *Polymer* **1999**, 40, 2521–2536.
- 110 Veenstra, H.; van Lent, B.J.J.; van Dam, J.; de Boer, A.P.; *Polymer* **1999**, 40, 6661–6672.
- 111 Jones, T.D.; Schulze, J.S.; Macosko, C.W.; Lodge, T.P.; *Macromolecules* **2003**, 36, 7212-7219.
- 112 Aiji, A.; Utracki, L.A.; *Polym. Eng. Sci.* **1996**, 36, 12, 1574-1585.
- 113 Levitt, L.; Macosko, C.W.; *Macromolecules* **1999**, 32, 6270-6277.
- 114 Li, H.; Hu, G.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 601–610.
- 115 Macosko, C.W.; Guégan, P.; Khandpur, A.K.; *Macromolecules* **1996**, 29, 5590-5598.
- 116 Macosko, C.W.; Jeona, H.K.; Hoyer, T.R.; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 30, 2835–2842.
- 117 Macosko, C.W.; Guégan, P.; Khandpur, A.K.; Nakayama, A.; Marechal, P.; Inoue, T.; *Macromolecules* **1996**, 29, 5590-5598.
- 118 Lee, M.S.; Lodge, T.P.; Macosko, C.W.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, 35, 436–433.
- 119 Scott, C.E.; Macosko, C.W.; *Polymer* **1994**, 35, 5422.
- 120 Sundararaj, U.; Macosko, C.W.; *Macromolecules* **1995**, 28, 2647.

- 
- 121 Milner, S.T.; Xi, H.W.; *J. Rheol.* **1996**, 40, 663.
- 122 Vilaplana, F.; Strömberg, E.; Karlsson, S.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, 95, 2147-2161.
- 123 Utracki, L.A., *Polymer Blends Handbook* **2002**, Kluwer Academic Pub, 3.4, 241-254.
- 124 Mohamed, A.; Gordon, S.H.; Biresaw, G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 1689.
- 125 Hamad, K.; Kaseem, M.; Deri, F.; *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 9, 3013.
- 126 La Carrubba, V.; Pavia, F.C.; Brucato, V.; Piccarolo, S.; *Int. J. Mater. Form.* **2008**, 1, 619–622
- 127 Leung, B.O.; Hitchcock, A.P.; Brash, J.L.; Scholl, A.; Doran, A.; *Macromolecules* **2009**, 42, 5, 1679-1684.
- 128 Sarazin, P.; Favis, B.D.; *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1669.
- 129 Abdelwahab, M.A.; Martinelli, E.; Alderighi, M.; Fernandes, E.G.; Imam, S.; Morelli, A.; Chiellini, E.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 5151–5160.
- 130 Vadori, R.; dissertação de mestrado, **2012**, University of Guelph, Canadá ([https://atrium.lib.uoguelph.ca/xmlui/bitstream/handle/10214/5287/Vadori\\_Ryan\\_201301\\_Msc.pdf?sequence=3](https://atrium.lib.uoguelph.ca/xmlui/bitstream/handle/10214/5287/Vadori_Ryan_201301_Msc.pdf?sequence=3), acesso em 11/07/2013).
- 131 Jo, M.Y.; Ryu, Y.J.; Ko, J.H.; Yoon, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, 231–238.
- 132 Li, Y.; Shimizu, H.; *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 738-746.
- 133 Wang, Y.; Hillmyer, M.A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 39, 2755-2766.
- 134 Anderson, K.S.; Lim, S.H.; Hillmyer, M.A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 3757-3768.
- 135 Britovsek, G.J.P.; England, J.; White, A.J.P.; *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 8125-8139.
- 136 Nicolaÿ, R.; Kwag, Y.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2008**, 41, 4585-4596.
- 137 Jakubowski, W.; Kirci-Denizli, B.; Gil, R.R.; Matyjaszewski, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 32–39.
- 138 Wang, Y.; Zhong, M.; Zhang, Y.; Magenau, A.J.D.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2012**, 45, 8929–8932.
- 139 Mecerreyes, D.; Moineau, G.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Hedrick, J.L.; Hawker, C.J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37.9, 1274-1276.

- 
- 140 Schmidt, B.V.K.J.; Fechler, N.; Falkenhagen, J.; Lutz, J.F., *Nature Chemistry* **2011**, 3, 234-238.
- 141 Wang, W.; Ren, W.; Jiang, L.; Dan, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 118, 2379-2388.
- 142 Grassi, V.G.; Pizzol, M.F.D. patente depositada no INPI (Brasil), PI0400572-4, **2004**.
- 143 Trent, J.S.; Scheinbeim, J.I.; Couchman, P.R.; *Macromolecules* **1983**, 16, 4, 589–598.
- 144 Mueller, L.; Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K.; Pietrasik, J.; Kwiatkowski, P.; Chaladaj, J.; Jurczak, J.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 4, 730.
- 145 Morick, J.; Buback, M.; Matyjaszewski, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 22, 2423-2428
- 146 Seeliger, F.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2009**, 42, 6050–6055.
- 147 Dal Pizzol, M.F.; Grassi, V.G.; Angiolini, F.; *Proceedings of SPE Conference Antec 2002*, acesso em 11/07/2013, <http://www.4plasticsresearch.com/abstract.php?id=2002-00340.pdf&type=hitlist&num=0>.
- 148 Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Jasieczek, C.B.; *Macromolecules* **1998**, 31, 1535–1541.
- 149 Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Di Marco, V.B.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2010**, 43, 9257–9267.
- 150 Pickett, P.D.; Tillman, E.S.; Voter, A.F.; *Polymer* **2011**, 52, 1, 55-62.
- 151 Nasrullah, m.J.; Webster, D.C.; *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 640–650.
- 152 Hong, Z.; Dong-Mei, X.; Ke-Da, Z.; *Chinese J. Chem.*, **2005**, 23, 913—917.
- 153 Gnanou, Y.; Hizal, G.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42.2, 351-359
- 154 Sundararaj, U.; Macosko, C.W.; *Polym. Eng. Sci.* **1996**, (36) 13, 1769-1781
- 155 Maestrini, C.; Merlotti, M.; Vighi, M.; Malaguti, E.; *J. Mat. Sci.* **1992**, (27), 5994-6016.
- 156 Nam, P.H.; Maiti, P.; Okamoto, M.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A. *Polymer* **2001**, 42, 9633.
- 157 Fisher, E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G.; Kolloid, Z.Z.; *Colloid Polym. Sci.* **1973**, 25, 980.
- 158 Leung, B.O.; Hitchcock, A.P.; Brash, J.L.; Scholl, A.; Doran, A.; *Macromolecules* **2009**, 42, 5, 1679-1684.

- 
- 159 Tanaka, H.; Nishi, T.; *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 1102.
- 160 Li, Y.; Stein, M.; Jungnickel, B.; *Colloid. Polym. Sci.* **1991**, 269, 772-780.
- 161 Vasanthakumari, R.; Pennings, A.J.; *Polymer* **1983**, 24, 2, 175–178.
- 162 Wang, Y.; Mano, J.F.; *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 10, 2335–2342.
- 163 De Santis, F.; Pantani, R.; Titomanlio, G.; *Thermochimica Acta* **2011**, 522, 1–2, 128–134.
- 164 Harris, A.M.; Lee, E.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 107, 4, 2246-2255.
- 165 Shakoor, A.; Thomas, N.L.; *Polym. Eng. Sci.* **2013** (early view).
- 166 Liao, R.; Yang, B.; Yu, W.; Zhou, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 1, 310-317.
- 167 Anderson, K.S.; Hillmyer, M.A.; *Polymer* **2006**, 47, 6, 2030–2035.
- 168 Urayamaa, H.; Kanamoria, T.; Fukushimab, K.; Kimura, Y.; *Polymer* **2003**, 44, 19, 5635–5641.
- 169 Jeffrey A. Galloway, Christopher W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, (44) 4, 714-727
- 170 Galloway, J.A.; Montminy, M.D.; Macosko, C.W.; *Polymer* **2002**, 43, 4715–4722.
- 171 Galloway, J.A.; Koester, K.J.; Paasch, B.J.; Macosko, C.W.; *Polymer* **2004**, 45 423–428.
- 172 Pan, P.; Zhu, B.; Kai, W.; Dong, T.; Inoue, Y.; *Macromolecules* **2008**, 41, 4296-4304.