

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIESTIRENO E POLIEDROS OLIGOMÉRICOS
SILSESQUIOXANOS**

Otávio Bianchi

Tese de Doutorado
Porto Alegre, julho de 2011

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIESTIRENO E POLIEDROS OLIGOMÉRICOS SILSESQUIOXANOS**

Otávio Bianchi

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira e co-orientação do Prof. Dr^a. Raquel Santos Mauler, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2011

I

Dedicatória

Dedico esta tese a minha família, a Suzana e a meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira pela orientação, pelos ensinamentos, pela oportunidade, mas, sobre tudo pela amizade ao longo de todos esses anos.

A Prof. Dr^a. Raquel Santos Mauler pela orientação, pelos ensinamentos, pelos conselhos pessoais e profissionais e acima de tudo pela oportunidade de aprendizado.

Ao meu grande amigo Johnny de Nardi Martins, pelo incentivo, pelas valorosas discussões, mas acima de tudo pela amizade de todos esses anos e de muitos que estão por vir.

Ao meu grande amigo Rudinei Fiorio, pelo incentivo, mas acima de tudo pela amizade de todos esses anos e de muitos que estão por vir.

Ao meu grande amigo Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto, pelo incentivo, pelas valorosas discussões, mas acima de tudo pela amizade de todos esses anos e de muitos que estão por vir.

Aos meus grandes amigos, Sérgio G. Echeverrigaray, André Luis dos Santos da Silva, Charles Dal Castel, Luis Gustavo Barbosa, Hugo Tiggerman, Fabrício Celso, Joelson Tomedi, Felipe e Heitor Ornaghi pela amizade de todos esses anos e de muitos que estão por vir.

A todos os alunos de Iniciação científica que estiveram comigo todos esses anos, ao Gustavo Borcelli Repenning, Frederico Shmitz, Laura De Leon Carriconte e Laura Brait.

A todos os colegas do laboratório K-208A do Instituto de Química em especial a César Henrique Wanke e Gislene Zehtmeyer.

A todos os colegas do laboratório K-212 do Instituto de Química em especial a minha amiga Larissa Nardini Carli pela amizade ao longo de todos esses anos.

A Dr^a Giovanna Machado, pelas valorosas discussões, pelas oportunidades e pela amizade ao longo desses anos.

Ao técnico do LAMAT Dr. Julio Cesar Pacheco Vaguetti e ao Prof. Dr. Silvio Pereira Dias pela amizade e ajudas durante a realização desse trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e seus técnicos pelo suporte durante a realização das análises de SAXS.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

A todos os professores das disciplinas que eu cursei no doutorado em especial à: Cesar Liberato Petzhold, Marly Antonia Maldanes Jacobi, Nadya Pesce da Silveira, Liane Lucy de Lucca Freitas e Sônia Marly Borhz Nachtigall pelo conhecimento específico na área de polímeros que contribuiu muito para meu crescimento.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

Partes deste trabalho foram publicadas, ou enviadas para publicação, em periódicos Internacionais e Nacionais e/ou em congressos.

Trabalhos aceitos para publicação:

O. Bianchi; G. B. Repenning; L. B. Canto; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira “Caracterização viscosimétrica de nanocompósitos híbridos PS/POSS” *Polímeros* (2011).

Trabalhos submetidos para publicação:

O. Bianchi; L. G. Barbosa; G. Machado; L. B. Canto; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira “PS-POSS Hybrid Nanocomposites produced by Reactive melt Blending” *Polymer* (2011)

O. Bianchi; G. B. Repenning; L. B. Canto; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira “Kinetics of Thermo-oxidative and Thermal Degradation behaviors of PS/POSS Nanocomposites” *Polymer testing* (2011).

Trabalhos em preparação:

O. Bianchi; L. B. Canto; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira “Solid and Melt Viscoelastic Behavior of PS/POSS Hybrid nanocomposites produced by Reactive melt Blending” *Rheologica Acta* (2011)

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

O. Bianchi; J. De N. Martins; C. Dal Castel; L. B. Canto; R. V. B. Oliveira; R. S. Mauler “Reactive Processing of PS-POSS Hybrid Nanocomposites” In: Polymer Processing Society 26th Annual Meeting, Banff, Canada, 2010.

O. Bianchi; F. Schmitz; L. B. Canto; R. V. B. Oliveira; R. S. Mauler “PS-POSS Hybrid Nanocomposites” In: XII International Macromolecular Colloquium and ISNaPOL 2010, Gramado, Brazil, 2010.

O. Bianchi; F. Schmitz; L. B. Canto; R. V. B. Oliveira; R. S. Mauler “Processamento Reativo de Nanocompósitos Híbridos de PS/POSS” In: XVII Jornada de Jovens Investigadores, Santa Fé, Argentina, 2010.

O. Bianchi; F. Schmitz; L. B. Canto; R. V. B. Oliveira; R. S. Mauler “Preparação e Caracterização Viscosimétrica de Nanocompósitos de PS e POSS In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, Brasil, 2010.

O. Bianchi; L. L. Cariconde. C. Dal Castel; L. B. Canto; R. V. B. Oliveira; R. S. Mauler “Estudo da Degradação Térmica de Nanocompósitos de PP/POSS via TGA-modulado” In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, Brasil, 2009.

Trabalhos completos submetidos em congressos:

O. Bianchi; G. B. Repenning; L. B. Canto; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira “Determinação da conversão de enxertia em nanocompósitos híbridos PS/PS-*graft*-POSS/POSS obtidos por processamento reativo” In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, Brasil, 2011.

Resumos Publicados em Anais de congressos:

O. Bianchi; L. B. Canto; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira “Viscoelastic properties of PP/POSS nanocomposites” In: VII Encontro da SBPMat 2008, Guarujá, Brasil, 2008.

F. Schmitz; O. Bianchi; L. B. Canto; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira “Nanocompósitos Híbridos de PS/POSS” In: XXII Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

O. Bianchi; G. Machado; L. B. Canto; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira “Reactive processing of PS-POSS hybrid nanocomposites: Effects on processing conditions and morphological properties” In: Frontiers in Polymer Science, Lyon, França, 2011.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 GERAIS	4
2.2 ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 POLIESTIRENO (PS).....	5
3.1.1 Nanocompósitos poliméricos com poliestireno.....	9
3.2 POLIEDROS OLIGOMÉRICOS SILSESQUIOXANOS (POSS).....	12
3.3 PROCESSAMENTO REATIVO	24
3.3.1 Processamento reativo contendo POSS	28
4. MATERIAIS.....	33
5. MÉTODOS	34
5.1 PROCESSAMENTOS EM REÔMETRO DE TORQUE.....	34
5.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO	36
5.3 CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	37
5.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ¹ H E ¹³ C.....	38
5.5 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO DA REAÇÃO DE ENXERTIA	39
5.6 PROPRIEDADES VISCOSIMÉTRICAS	41
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	44
5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	45
5.9 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)	45
5.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	48
5.11 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA).....	48
5.11.1 Cinética de Degradação Termo-oxidativa.....	48
5.12 ANÁLISE TERMO-DINÂMICO MECÂNICA (DMTA)	54
5.12.1 Determinação do volume livre	55
5.13 REOLOGIA OSCILATÓRIA DE BAIXA AMPLITUDE DE DEFORMAÇÃO (SAOS)	59

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
6.1 NANOCOMPÓSITOS DE PS/POSS	60
6.2 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO DA REAÇÃO DE ENXERTIA	80
6.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS EM SOLUÇÃO	85
6.4 MORFOLOGIA	91
6.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS	106
6.6 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS	117
7. CONCLUSÕES.....	146
8. REFERÊNCIAS	149
ANEXO I.....	162
ANEXO II	165
ANEXO II.....	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Resistência à tração em função da massa molecular, adaptado de ⁶	8
Figura 2. Diagrama esquemático mostrando os diferentes tamanhos de sistemas polímero-partícula e sua correlação simplificada com algumas propriedades.....	9
Figura 3. Tipos de estruturas dos oligômeros poliédricos silsesquioxanos: (a) estrutura aleatória, (b) estrutura em escada (“ladder”), (c-e) estruturas em gaiola (os termos T ₈ , T ₁₀ e T ₁₂ referem-se ao número de átomos de silício na gaiola) e (f) gaiola parcial. Baseado em ³⁸	14
Figura 4. Esquema da estrutura geral do POSS (SiO _{3/2})R ₇ X, baseado em ⁴³	16
Figura 5. Estruturas macromoleculares dos sistemas polímero/POSS com diferentes funcionalidades (f) do POSS, adaptado de ⁴⁵	17
Figura 6. Comparação entre polímeros (orgânicos), materiais híbridos e cerâmicos, baseado em ⁵⁶	18
Figura 7. Esquema ilustrativo da auto-associação das moléculas de POSS, baseado em ⁶²	20
Figura 8. Exemplo de curva generalizada para reações de enxertia de anidrido maleico, baseado em ⁷⁷	27
Figura 9. Estrutura do metacrilato de 3-(heptafenil-POSS)-propila (POSS).....	33
Figura 10. Esquema de processamento dos nanocompósitos PS/POSS.....	36
Figura 11. Método empregado para quantificação do grau de conversão de enxertia PS-g-POSS nos nanocompósitos híbridos PS/POSS. a) espectro de RMN ¹ H; b) cromatograma de GPC; c) curva de calibração	40
Figura 12. Esquema de circuito viscosimétrico análogo a uma ponte de Wheatstone. Adaptado da referência ¹¹⁰	42
Figura 13. Diagrama de volume específico em função da temperatura, ilustrando o conceito de volume livre, baseado em ¹⁵⁹	56
Figura 14. Curvas de torque vs. tempo para a amostra PS/POSS 98/2	61
Figura 15. Curvas de distribuição de massas molares para as amostras processadas a 100rpm sem estireno (DCP/POSS = 0,05).....	64
Figura 16. Curvas de distribuição de massas molares para as amostras processadas a 150rpm sem estireno (DCP/POSS = 0,05).....	65
Figura 17. Curvas de distribuição de massas molares para as amostras processadas a 200rpm sem estireno (DCP/POSS = 0,05).....	66

Figura 18. Curvas de distribuição de massas molares para PS/POSS 98/2 processada a 200rpm sem estireno com variação da razão mássica DCP/POSS	67
Figura 19. Curvas de distribuição de massas molares para as amostras processadas a 200rpm com estireno (DCP/POSS = 0,05).....	68
Figura 20. Massa molecular numérica ponderal versus quantidade de POSS processadas em diferentes velocidades sem adição de estireno (DCP/POSS = 0,05).....	70
Figura 21. Massa molecular numérica ponderal versus quantidade de POSS para amostras processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)	71
Figura 22. RMN ¹ H para as amostras de PS não processada e POSS	72
Figura 23. RMN ¹ H para amostra de poliestireno não-processada e processadas a 100, 150 e 200 rpm com e sem a adição de estireno	73
Figura 24. Esquema de reação de iniciação de cisão para o poliestireno, baseado em ¹⁸⁸	73
Figura 25. RMN ¹ H para amostra de PS/POSS 98/2 processadas a 100, 150 e 200 rpm com e sem a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)	75
Figura 26. RMN ¹ H para amostra de PS/POSS 95/5 processadas a 100, 150 e 200 rpm com e sem a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)	76
Figura 27. RMN de ¹³ C para amostras de POSS e amostras de PS e PS/POSS 95/5 com e sem a adição de estireno processadas a 200rpm (DCP/POSS = 0,05)	77
Figura 28. RMN de ¹³ C do POSS puro e amostras de PS, PS/POSS 95/5 com e sem a adição de estireno processadas a 200rpm ampliada da região de 147 a 144 ppm	78
Figura 29. Esquema de reação para o sistema PS/POSS	79
Figura 30. a) RMN ¹ H e b) Cromatogramas de GPC para as amostras de PS/POSS processadas a 150rpm sem adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)	81
Figura 31. M _w e conversão de enxertia (α_{POSS}) em função da fração mássica de DCP/POSS para amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm	83
Figura 32. Conversão da reação de enxertia em função da quantidade de POSS adicionada para diferentes condições de processamento com e sem a adição de 2% de estireno (DCP/POSS = 0,05).....	84
Figura 33. Viscosidade intrínseca em função da massa molar de amostras PS/POSS processadas sem estireno (a) e com 2% de estireno (b) (DCP/POSS = 0,05).....	86
Figura 34. Distribuição dos valores quadráticos médios da distância entre terminais de cadeia de amostras PS e PS/POSS 95/5 processadas sem estireno (a) e com 2% de estireno (b) (DCP/POSS = 0,05).....	88

Figura 35. Distribuição dos raios viscosimétricos para as amostras PS e PS/POSS com e sem adição de estireno (DCP/POSS = 0,05).....	90
Figura 36. Micrografia de MEV da amostra de PS.....	92
Figura 37. a) Micrografia de MEV da amostra PS/POSS 98/2 processada a 150rpm (DCP/POSS = 0,05), b) EDS da região com (1) e sem (2) a presença de aglomerados de POSS.....	93
Figura 38. Micrografia de MEV da amostra PS/POSS 98/2 processada a 100rpm (DCP/POSS = 0,05).....	94
Figura 39. Micrografia de MEV da amostra PS/POSS 98/2 e 95/5 com e sem a adição de estireno processadas a 200rpm (DCP/POSS = 0,05), a) PS/POSS 98/2 sem estireno, b) PS/POSS 95/5 sem estireno, c) PS/POSS 98/2 com estireno e d) PS/POSS 95/5 com estireno.....	95
Figura 40. Micrografias de MET: a) PS/POSS 98/2 processada a 100rpm, b) PS/POSS 98/2 processada a 150rpm, c) PS/POSS 98/2 processada a 200rpm e d) PS/POSS 98/2 processada a 200rpm com a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05).....	97
Figura 41. Micrografias de MET: a) PS/POSS 95/5 processada a 200rpm e b) PS/POSS 95/5 processada a 200rpm com a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05).....	98
Figura 42. Micrografias de MET: a) PS/POSS 98/2 processada a 100rpm e b) PS/POSS 98/2 processada a 200rpm (DCP/POSS = 0,05).....	99
Figura 43. Curva típica de SAXS para amostras de PS/POSS 98/2 com e sem adição de estireno.....	100
Figura 44. Curvas de SAXS após a subtração da intensidade de background.....	101
Figura 45. a) Tamanho da interface (t) como função da quantidade de POSS b) Inhomogeneidade de Porod (l_p) como função da quantidade de POSS.....	102
Figura 46. DRX para o sistema PS/POSS.....	105
Figura 47. Representação esquemática do sistema PS/POSS.....	106
Figura 48. Análise termogravimétrica (5°C min^{-1}) para o PS, POSS e nanocompósitos híbridos de PS/POSS 95/5 em atmosfera de nitrogênio (a) e ar (b).....	107
Figura 49. a) A temperatura na perda de massa de 5% ($T_{5\%}$) e b) temperatura na máxima taxa de perda de massa (T_p), para o PS puro e nanocompósitos híbrido PS/POSS com e sem adição de estireno realizadas em atmosfera de ar a $20^\circ\text{C min}^{-1}$	109
Figura 50. Grau de conversão ($\alpha(T)$) vs. Temperatura: a) PS/POSS 95/5 sem adição de estireno e b) PS/POSS 95/5 com 2% de estireno calculadas a partir das curvas de TGA.....	112
Figura 51. Energia de ativação ($E_{\alpha(T)}$) vs. grau de reação ($\alpha(T)$) para o PS, POSS e nanocompósitos híbridos PS/POSS 95/5 com e sem adição de estireno.....	113

Figura 52. Gráficos de $Z(\alpha(T))$ experimental vs. grau de conversão da reação ($\alpha(T)$) para PS, POSS e nanocompósitos híbridos de PS/POSS 95/5 a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$: a) PS sem estireno, b) PS/POSS 95/5 sem estireno c) POSS, d) PS com 2% de estireno e e) PS/POSS 95/5 com 2% de estireno	116
Figura 53. Módulo de armazenamento e $\text{Tan } \delta$ como função da temperatura para os nanocompósitos híbridos de PS/POSS (DCP/POSS = 0,05) processados a 200rpm: a) Amostras sem a adição de estireno b) Amostras com adição de 2% de estireno	118
Figura 54. Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para amostras PS/POSS 98/2: a) amostra sem estireno e b) amostra com 2% de estireno (DCP/POSS 0,05)..	121
Figura 55. Módulo de armazenamento em função da frequência a 100°C para o sistema PS/POSS com e sem a adição de estireno	122
Figura 56. Curvas mestras para a amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm: a) amostra sem estireno e b) amostra com a adição de 2% de estireno	124
Figura 57. Curvas mestras ($T_r=100^{\circ}\text{C}$) para o módulo de armazenamento para as amostras de PS/POSS sem a adição de estireno	125
Figura 58. Curvas mestras ($T_r=100^{\circ}\text{C}$) para o módulo de armazenamento para as amostras de PS/POSS com a adição de estireno	125
Figura 59. Curvas de a_T em função da temperatura: a) PS/POSS 98/2 sem estireno e b) PS/POSS 98/2 com estireno	126
Figura 60. Curvas de a_T em função da temperatura ($90\text{-}120^{\circ}\text{C}$): a) PS/POSS 98/2 sem estireno e b) PS/POSS 98/2 com estireno.....	127
Figura 61. Fração de volume livre na T_g em função da quantidade de POSS	129
Figura 62. Energia de Ativação de mobilidade em função da quantidade de POSS para os sistemas PS/POSS	130
Figura 63. Módulo de armazenamento em função da deformação para amostras sem estireno processadas a 200rpm.....	132
Figura 64. Módulo de armazenamento em função da deformação para amostras com estireno processadas a 200rpm.....	132
Figura 65. Viscosidade complexa, η^* em função da frequência angular: a) amostras sem estireno e b) amostras com 2% de estireno	134
Figura 66. Razão de viscosidade a frequência zero para os sistemas PS/POSS em função da fração volumétrica de POSS	137

Figura 67. Módulo de armazenamento em função da frequência angular: a) amostras sem estireno e b) amostras com estireno	139
Figura 68. Módulo de perda em função da frequência angular: a) amostras sem estireno e b) amostras com estireno	139
Figura 69. Espectro de relaxação ($H(\tau)$): a) amostras sem estireno e b) amostras com estireno	140
Figura 70. Espectro de retardação ($L(\tau)$): a) amostras sem estireno e b) amostras com estireno	141
Figura 71. Gráfico de Han para as amostras sem estireno.....	144
Figura 72. Gráfico de Han para as amostras com estireno	145
Figura 73. Figura de Lissajous para o primeiro ciclo de aquecimento.....	162
Figura 74. Figura de Lissajous para o segundo ciclo de aquecimento	163
Figura 75. M-DSC para amostra de POSS	163
Figura 76. DTGA (5°C/min) para PS, POSS, PS/POSS 95/5 em atmosfera de nitrogênio (a) e ar (b)	165
Figura 77. Grau de conversão ($\alpha(T)$) vs. temperatura de reação de degradação termo-oxidativa para o PS.....	166
Figura 78. Grau de conversão ($\alpha(T)$) vs. temperatura de reação de degradação termo-oxidativa para o PS com 2% de estireno.....	166
Figura 79. Grau de conversão ($\alpha(T)$) vs. temperatura de reação de degradação termo-oxidativa para o POSS	167
Figura 80. Amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm sem a adição de estireno: a) Módulo de perda (E'') em função da frequência e b) Tan δ em função da frequência.....	168
Figura 81. Amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm com a adição de estireno: a) Módulo de perda (E'') em função da frequência e b) Tan δ em função da frequência.....	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades típicas do poliestireno, adaptado de ⁵	7
Tabela 2. Protocolos de mistura adotados nos experimentos de processamento	35
Tabela 3. Mecanismos cinéticos de estado sólido e suas expressões algébricas diferenciais ($f(\alpha)$) e integrais ($g(\alpha)$) correspondentes.....	54
Tabela 4. Parâmetros obtidos do processamento em reômetro de torque	62
Tabela 5. Quantidade total adicionada (POSS _{RMN}) e não reagida (POSS _{GPC}) de POSS	82
Tabela 6. Constantes de ajustes da equação de Mark-Houwink-Sakurada	86
Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos estimados segundo o método KSF ¹²⁴	87
Tabela 8. Temperatura na perda de massa de 5% (T _{5%}) e temperatura da máxima taxa de perda de massa (T _p), para o sistema PS/POSS em ar sintético e nitrogênio (N ₂) com diferentes taxas de aquecimento ϕ	110
Tabela 9. Temperatura de transição vítrea (T _g) e módulo de armazenamento (E') a 25°C para os sistemas em estudo	119
Tabela 10. Propriedades viscoelásticas estimadas pela equação de WLF (Eq. 39)	128
Tabela 11. Deformação crítica (γ_c) para as amostras de PS/POSS	133
Tabela 12. Parâmetros reológicos obtidos através do ajuste da equação de Cross para os sistemas PS/POSS	135
Tabela 13. Parâmetros reológicos do sistema PS/POSS a 190°C	142

RESUMO

No presente trabalho é investigada a obtenção de nanocompósitos de poliestireno atático (PS) e poliedros oligoméricos silsesquioxano (POSS) através de processamento reativo em reômetro de torque. As proporções em massa de PS/POSS foram mantidas em 100/0, 99/1, 98/2 e 95/5. Diferentes condições de processamento foram utilizadas, as quais foram variadas a velocidade dos rotores do reômetro (100, 150 e 200rpm a 190°C/15min.), quantidade de iniciador de radicais livres e a adição de estireno. Para os nanocompósitos sem estireno, o aumento da velocidade de processamento resultou em pequena redução do torque estabilizado, cisão de cadeias e aumento na conversão de enxertia. A adição de estireno resultou em um pequeno aumento no torque estabilizado, aumentos de massas molares e conversão da reação de enxertia. As micrografias dos nanocompósitos apresentaram a formação de estruturas aglomeradas de POSS. Entretanto, para algumas amostras foi observada a dispersão do POSS em nível molecular. O uso do estireno resultou na redução do tamanho da interface entre o PS/POSS. A degradação térmica e termo-oxidativa, assim como a cinética de degradação termo-oxidativa foram alteradas pela presença do POSS, porém a adição de estireno acelera a degradação do poliestireno puro. A temperatura de transição vítrea (T_g) não é afetada quando não é adicionado estireno ao sistema. A fração de volume livre é praticamente a mesma para as amostras sem estireno, já para as amostras com estireno é notado aumento na fração de volume livre para a amostra com 5% de POSS. Esse fato está relacionado com a maior conversão da reação de enxertia, uma vez que o estireno atua como agente de transferência de radical. Todos os sistemas apresentaram pseudoplasticidade, entretanto foram notados desvios da lei de Einstein para escoamento de suspensões de esferas rígidas para as amostras com estireno. A região terminal de escoamento não segue a teoria de reptação de Doi-Edwards em virtude da heterogeneidade do sistema. No entanto, a adição de estireno melhora a compatibilidade PS-POSS, por apresentar menor tamanho de interface que reflete diretamente nos gráficos de Han.

ABSTRACT

In this work nanocomposites of atactic polystyrene (PS) and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) were obtained by reactive processing in a torque rheometer. The PS/POSS mass ratios were kept constant 100/0, 99/1, 98/2 e 95/5. Different processing conditions were used changeable rheometer rotor speed (100, 150 and 200rpm at 190°C/15min), free initiator content and styrene addition. For nanocomposites system without styrene addition the increasing of rotor speed resulted in small increase in stabilized torque values, chain scissions and higher grafting conversion degree. The styrene addition resulted in small increase in stabilized torque values, higher molar mass values and conversion degree. The micrographs showed the agglomerated POSS structure in micrometric size. However, for the hybrid nanocomposites it was observed POSS structures distributed in molecular size. The styrene addition resulted in reduction of the interfacial thickness between PS and POSS. The thermal degradation, thermo-oxidative degradation and kinetics process were small changed by POSS addition, but the thermo-oxidative reaction of pure PS was accelerated by styrene addition. The glass transition temperature (T_g) had not measurable effect in samples without styrene. The fractional free volume was practically constant in samples without styrene. The higher grafting conversion degree induced by styrene addition resulted in increasing of the fractional free volume for sample with 5wt% of POSS. All samples showed a pseudoplastic behavior. However a non-Einstein liquid like behavior was observed in samples with styrene addition. The Doi-Edwards reptation theory does not describe the terminal flow region because of the heterogeneity of the nanocomposites system. The styrene addition improves the PS-POSS compatibility due to reduction interfacial thickness which reflects in the Han plots.

1. INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos contendo partículas inorgânicas/híbridas com tamanhos nanométricos têm atraído considerável atenção de pesquisadores na busca de materiais com baixa densidade, elevada resistência mecânica e rigidez em relação ao uso de outros tipos de cargas como fibra de vidro e carbono. Há um grande número de trabalhos bem sucedidos do uso de pequenas quantidades de partículas, normalmente inferior a 10% em massa, que podem contribuir com aumentos significativos na temperatura de distorção térmica, rigidez e resistência do polímero. Este incremento de propriedades muitas vezes é atribuído a interação predominantemente interfacial entre as nanopartículas e as cadeias do polímero, que são facilitadas pela grande área interfacial dos mesmos por unidade de volume.

Por exemplo, nanotubos de carbono de parede simples possuem uma área superficial de aproximadamente $400\text{m}^2/\text{g}^{1,2}$, sílica amorfa aproximadamente $300\text{m}^2/\text{g}$ e poliedros oligoméricos silsesquioxanos é de $406\text{ m}^2/\text{g}^1$. Por esse motivo, tornar um sistema de nanopartículas aglomeradas em isoladas é uma tarefa muito difícil. Dessa maneira, a área dos aglomerados formados que realmente interage com as cadeias poliméricas acaba sendo menor quando comparados aos valores comentados anteriormente.

Neste sentido, a possibilidade de preparação de nanocompósitos híbridos com moléculas em forma de gaiolas, constituída de átomos de silício e oxigênio tem recebido considerável atenção. Essas estruturas em forma de gaiola, ou seja, poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são caracterizadas por possuírem uma fórmula geral do tipo $(RSiO_{1,5})_n$, no qual R , é o grupo orgânico e n , um numero inteiro.

As moléculas de POSS conceitualmente diferem em muitos aspectos, das cargas convencionais e nanocargas mais comuns. É possível obter dispersão de partículas de POSS em escala de moléculas individuais, ou seja, com estruturas de aproximadamente 1-2nm. Em vista disso, as moléculas de POSS são quase equivalentes em tamanho à maioria dos segmentos de um polímero. Em contraste com outras espécies de nanocargas como silicatos em camadas e nanotubos de carbono que são cilíndricos, o formato das gaiolas de POSS é isotrópico. Além disso, esta espécie de molécula pode ser facilmente funcionalizada, simplesmente alterando a constituição química do grupo lateral (R). O uso do POSS em reações de copolimerização ou enxertia nas cadeias poliméricas é uma alternativa para controlar as interações entre o POSS e polímero. A incorporação POSS em forma de gaiola modifica as propriedades térmicas em virtude da estabilidade do poliedro ser maior que da matriz polimérica. Outras mudanças como temperatura de distorção térmica e da transição vítrea também são relatadas pelo uso do POSS.

A magnitude dessas mudanças está ligada diretamente com a concentração de moléculas e dispersão dessas no sistema.

Apesar das perspectivas serem otimistas em ganho de propriedades pela incorporação de POSS, um pequeno número de trabalhos trata sobre a preparação de nanocompósitos de POSS com substituintes não polimerizáveis, por exemplo, com moléculas não susceptíveis a polimerização contendo grupos alquila, em comparação com as moléculas quimicamente incorporadas nas cadeias poliméricas. Os nanocompósitos de matriz polimérica/POSS podem ser facilmente preparados em equipamentos convencionais como extrusoras ou em reômetros de torque sem haver necessidade de uso de acessórios específicos no equipamento de mistura. Por outro lado, nas misturas poliméricas com moléculas de POSS que contém grupos não polimerizáveis pode haver a formação de agregados, devido ao fato de que esta espécie não participa de reações químicas e, portanto, tendo maior dificuldade de atingir a dispersão a nível molecular. No entanto, a compatibilidade adequada entre os grupos laterais do poliedro e a matriz polimérica pode ser facilmente obtida através da modificação química do poliedro, e assim um bom nível de dispersão pode ser atingido.

As propriedades finais dos nanocompósitos dependem fortemente da morfologia formada durante o processamento. As partículas de carga podem influenciar a morfologia da matriz polimérica, afetando muitas vezes seu comportamento de cristalização e, portanto, a formação de estruturas supramoleculares. Portanto, a investigação de interações entre polímero-partícula e a influência dessas interações na morfologia do polímero são essenciais para otimização dos materiais finais contendo POSS.

Em sistemas poliolefinas/argila, a preparação de nanocompósitos é dificultada devido às interações desfavoráveis entre a argila com superfície hidrofílica e o polímero com superfície hidrofóbica ^{2,3}. Apesar do uso de modificadores orgânicos nas argilas e uso de compatibilizantes se apresentarem como possíveis alternativas, a obtenção de morfologias totalmente esfoliadas ainda é muito difícil. Mesmo quando totalmente esfoliadas, as partículas de argila individuais não possuem tamanho em escala nanométrica possuindo comprimento e largura variando entre 200-1500nm. Isso se torna um problema, principalmente em processos de fiação, pois as partículas esfoliadas com comprimento e largura na ordem de um micrômetro conferem efeitos negativos sobre a capacidade de processamento, por exemplo, fibras macias e finas não podem ser obtidas. Nesse tipo de aplicação, moléculas onde as três dimensões são de poucos nanômetros como é o caso do POSS, podem fornecer uma alternativa atraente por poderem ser facilmente moldadas para obtenção de interações favoráveis com a matriz polimérica e também

por poderem ser automontadas em partículas de 20-100nm, oferecendo a resistência específica necessária para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos.

Nesse sentido, uma rota atrativa para modificações de polímeros é o uso de processamento reativo. Através dessa técnica, as reações químicas entre o polímero e a molécula orgânico-híbrida ocorrem sem a presença de solventes. Entretanto, devido ao processamento ocorrer em temperaturas elevadas, reações de degradação quase sempre ocorre. O uso do POSS como espécie reativa na modificação de polímeros durante seu processamento parece ser uma alternativa viável, já que com algumas modificações no grupo *R* do POSS é possível tornar esta espécie polimerizável e, portanto, preencher os requisitos necessários para o processamento reativo. Dentro desse contexto, a modificação do poliestireno (PS) através de reações durante o processamento poderia ser uma alternativa para melhoria de inúmeras propriedades, como térmicas, mecânicas e viscoelásticas pela adição do poliedro oligomérico silsesquioxano.

Este trabalho busca investigar aspectos relacionados à obtenção de nanocompósitos a base de PS e POSS obtidos através do processamento reativo em reômetro de torque. Como principais aspectos desta investigação destacam-se o estudo da processabilidade do sistema, o comportamento em solução e reacional obtido em diferentes condições de processamento, as propriedades viscoelásticas no estado sólido e na região de escoamento, propriedades morfológicas e térmicas.

2. OBJETIVOS

2.1 Gerais

Relacionar as propriedades micro e macroscópicas originadas pelo uso do processamento reativo no poliestireno atático pela adição de poliedros oligoméricos silsesquixanos (POSS).

2.2 Específicos

- Avaliar a processabilidade do sistema em reômetro de torque, com intuito de verificar efeitos reológicos causados pela presença do POSS, quantidade de peróxido de dicumila, adição de estireno e como estes afetam o processamento reativo.
- Esclarecer de que forma a presença do POSS e mudanças de condições de processamento afetam a massa molar numérica ponderada média (M_w) e molar numérica média (M_n) e polidispersão (M_w/M_n) do sistema.
- Determinar a conversão da reação de enxertia do POSS nas cadeias de poliestireno.
- Avaliar o comportamento viscoelástico no estado sólido e na região de escoamento dos nanocompósitos obtidos, correlacionando estas propriedades com as morfológicas e estruturais através da determinação das funções de distribuições de tempos de relaxação e retardação dos materiais.
- Determinar efeitos relacionados ao aumento/redução de volume livre e energia de ativação relacionada à mobilidade molecular ocasionados pela presença do POSS e adição de estireno.
- Avaliar as propriedades morfológicas através de estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX) e espalhamento de raios X a baixos e altos ângulos (SAXS).
- Determinar os efeitos relacionados à degradação térmica e termo-oxidativa nanocompósitos formados, bem como a cinética de degradação termo-oxidativa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes ao poliestireno quanto a seu uso e aplicações, poliedros oligoméricos silsesquioxanos e processamentos reativos. Na seção seguinte será apresentado o POSS e as características dessa molécula nanoestruturada. O POSS por apresentar diferentes conformações e configurações em sua estrutura pode apresentar objetivos diferenciados, como: copolimerização, simples utilização como carga de reforço ou como agente reticulante. Nesta mesma seção serão abordados alguns aspectos referentes ao uso do POSS em diferentes sistemas poliméricos. Também serão apresentadas características térmicas e morfológicas dos sistemas polímero/POSS.

3.1 Poliestireno (PS)

O poliestireno pertence ao grupo dos polímeros termoplásticos, assim como os polietilenos, polipropileno, policloreto de vinila e outros. Devido as suas características específicas o poliestireno possui uma ampla variedade de aplicações. O poliestireno é um polímero versátil, cujas características principais incluem a transparência, facilidade de coloração e baixo custo. Comumente o poliestireno atático é chamado de poliestireno cristal, pôr seus segmentos não possuem habilidade de organização a longo alcance, sendo, portanto considerado amorfo ⁴⁻⁶. O poliestireno é o principal representante da família dos polímeros estirênicos, e possui uma elevada massa molecular e cadeias quase que totalmente lineares. Sua unidade repetitiva é dada por: $[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2]_n$, com n para polímeros comerciais variando de 800 a 1400.

A cadeia principal do poliestireno possui grupos fenilas ligados de forma pendente, o que confere a este polímero rigidez e uma temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente (aproximadamente 100°C). Portanto, em condições de temperatura ambiente este material comporta-se de maneira vítrea. No entanto, quando a temperatura é elevada acima da transição vítrea o PS torna-se um líquido de alta viscosidade e pode ser processado através de técnicas convencionais como extrusão e moldagem por injeção ⁴⁻⁶. Esta facilidade de processamento permite que este polímero possa ser transformado em inúmeros artigos, resultando em um montante de mais de 44 milhões de toneladas por ano em bens comercializáveis. Mesmo sendo o petróleo a fonte de matéria-prima para fabricação do

poliestireno, a redução do consumo de energia durante a síntese e processamento em comparação com outros materiais torna totalmente favorável o seu uso⁶.

A produção comercial de poliestireno na América do Norte começou em 1938 pela *Dow Chemical Co.* O processo de polimerização envolvia o aquecimento progressivo do monômero (estireno) em latas até que a conversão atingisse aproximadamente 99%. O polímero sólido era retirado das latas e posteriormente transformado em pó e expedido aos clientes. Atualmente a síntese é realizada utilizando princípios semelhantes, como é o caso da polimerização em massa do estireno utilizando reatores contínuos, entretanto a chave para obtenção do poliestireno nas primeiras sínteses era o controle de temperatura, pois as reações eram favoráveis sem a presença de iniciadores e catalisadores⁶. Outro efeito que contribuía muito para elevação de temperatura era o efeito de auto-aceleração ou também conhecido como *Trommsdorf effect*⁷.

O poliestireno para fins comerciais é obtido em sua grande maioria através de reações de polimerização em massa utilizando radicais livres em reatores operando continuamente. No entanto, o controle da arquitetura molecular é bem limitado nesse tipo de reação. Os reatores mais utilizados são o reator de fluxo contínuo (*plug-flow reactor* (CPFR)) e o reator contínuo de tanque agitado (*Continuous stirred tank reactors* (CSTR)). Os do tipo CSTR são mais utilizados, pois opera em condições isotérmicas com alimentação e conversão constante, já o CPFR por ser de múltiplos estágios opera utilizando um perfil de temperatura entre 100-170°C^{6, 8}. As propriedades mecânicas gerais do poliestireno atático são apresentadas na Tabela 1, e comparada com o poliestireno de alto impacto (HIPS).

Quando as propriedades do poliestireno são modificadas para produzir um material com menor dureza, maior ductilidade, com no caso do HIPS, uma gama muito maior de aplicações torna-se possível. Considerável diferença no desempenho pode ser obtida utilizando o estireno em reações de copolimerização, resultando na obtenção de polímeros de engenharia como nos copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e acrilonitrila-estireno (SAN).

A adição de butadieno ao poliestireno praticamente não altera a densidade do material, porém a resistência máxima à tração cai consideravelmente. Como o poliestireno comporta-se como polímero rígido na temperatura do experimento, que é normalmente realizada a temperatura ambiente, a deformação acaba sendo pequena. Já para o HIPS a fase elastomérica possui mobilidade a temperatura ambiente, que resulta em um ganho de deformação e redução na temperatura de uso em comparação ao PS puro.

Tabela 1. Propriedades típicas do poliestireno, adaptado de ⁵

Propriedade	Poliestireno convencional	Poliestireno de alto impacto (HIPS)
Densidade (g/cm ³)	~1,04	1,04-1,07
Resistência à tração (MPa)	34-70	22-35
Deformação máxima (%)	1,0-2,3	30-50
Temperatura de uso contínua (°C)	71-96	51-74
Resistência dielétrica (volts/mm)	>500	300-650

Na Figura 1 é apresentada a dependência da resistência à tração em função da massa molecular numérica ponderada média (M_w) para o poliestireno atático. Em geral o polímero deve ter uma massa molecular média cerca de dez vezes o tamanho de seus entrelaçamentos para apresentar comportamento mecânico satisfatório. Nessa região a inclinação de curva de resistência à tensão versus massa molecular aumenta consideravelmente. No entanto, quando a massa molecular atinge cerca de dez vezes o tamanho do entrelaçamento, a resistência à tensão atinge um patamar. Para o poliestireno, em geral o tamanho do entrelaçamento é de aproximadamente $M_e=18.000$ g/mol. Assim, o poliestireno com massa molecular de $M_w < 150.000$ g/mol é geralmente pouco resistente a solicitações mecânicas. Isto indica por que não são utilizados poliestirenos com $M_w < 180.000$ g/mol para processamentos em extrusão e moldagem por injeção⁶.

A energia sob a área da curva de tensão *versus* deformação é definida como sendo a tenacidade. Para o poliestireno de alto impacto, são encontrados valores maiores que para o ABS, bem como para o PS que apresenta comportamento de plástico rígido nesse tipo de solicitação mecânica. O poliestireno quando submetido a esforços de compressão não apresenta mais comportamento rígido, mas sim dúctil, possuindo ponto de escoamento bem característico a outros polímeros quando submetidos a esforços de tração⁴⁻⁶.

Outro fator importante no comportamento mecânico de tração é a orientação molecular. Quando comparamos estruturas isotrópicas como os que são obtidas normalmente por moldagem por compressão chega-se a 42 MPa na resistência a tensão, já em estruturas totalmente orientadas

chega-se muitas vezes a 120MPa. Aqui fica evidente a diferença em termos de valores de resistência a tensão quando as cadeias são orientadas em um sentido preferencial ⁶.

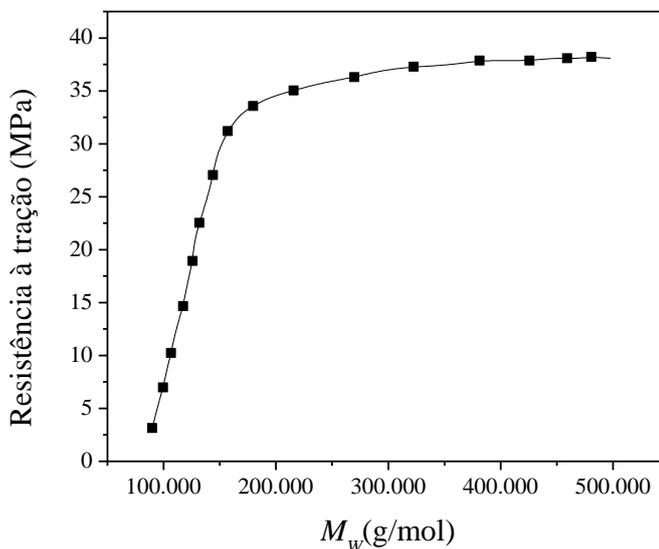


Figura 1. Resistência à tração em função da massa molecular, adaptado de ⁶

O processamento do poliestireno é realizado em uma faixa de temperatura de 120-260°C. Nessa faixa de temperaturas é que são moldadas placas, filmes, espumas e peças injetadas. Geralmente é desejado que o processamento ocorra na menor temperatura possível para minimização do consumo energético, mas nem sempre é possível devido à massa molecular ser muitas vezes elevada. A viscosidade do poliestireno pode ser reduzida pela adição de plastificantes como óleo mineral. No entanto a adição de plastificante resulta na redução da temperatura de distorção térmica ⁴⁻⁶.

Normalmente, há uma redução de cerca de 10% na massa molecular do poliestireno logo após o procedimento de fabricação. Muitas pesquisas têm sido realizadas na tentativa de determinar a natureza dessas cisões. Diversos mecanismos foram propostos, porém o que se sabe é que como essas reações são randômicas, cerca de 4500 tipos de reações ocorrem na degradação do poliestireno ⁹. Também há geração de 93 espécies de radicais e polímeros de baixa massa molecular ⁹. Por exemplo, quando a reação de degradação é iniciada na presença de peróxidos orgânicos a energia de ativação é de 94,6 kJ.mol⁻¹ frente a 226 kJ.mol⁻¹ para amostra sem peróxido ⁶.

3.1.1 Nanocompósitos poliméricos com poliestireno

Tomando como regra que o comportamento mecânico dos polímeros é deliberadamente alterado por dois tipos de aditivos: cargas e plastificantes. Cargas clássicas são compostas por partículas muito maiores que a cadeia polimérica e agem como agente de reforço, enquanto que os plastificantes são de natureza molecular e tendem a deixar a matriz com menor rigidez. Cargas rígidas e plastificantes são pensadas em termos distintos, conforme apresentado na Figura 2. Recentemente, os materiais presentes na transição entre estes têm recebido considerável atenção¹⁰⁻¹³.

Na Figura 2, um diagrama de escala de tamanhos de aditivos e cargas de polímeros é ilustrado. Na região mais escura são mostradas as cargas clássicas como fibras de vidro e minerais ($d \geq 0,5 \mu\text{m}$) como carbonato de cálcio (CaCO_3). Estes são muitas vezes adicionados aos polímeros com intuito de reduzir custos, aumentar a rigidez e também em alguns casos aumentar a tenacidade¹⁴. O negro de fumo é uma partícula pequena, com tamanho entre $10\text{nm} \leq d \leq 50\text{nm}$ e também é utilizado como carga de reforço. Esta partícula é popularmente utilizada em composições com borrachas e seu uso resulta em aumento de rigidez, melhoria na resistência ao rasgo e condutividade elétrica¹⁵.

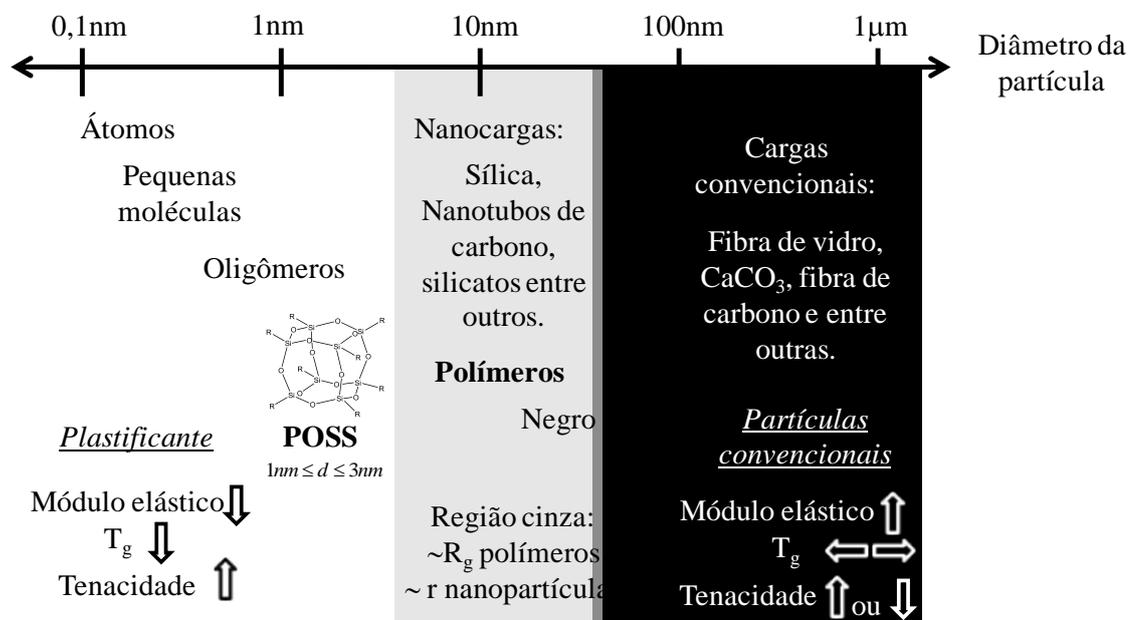


Figura 2. Diagrama esquemático mostrando os diferentes tamanhos de sistemas polímero-partícula e sua correlação simplificada com algumas propriedades

Outras partículas listadas principalmente na região cinza do diagrama têm recebido grande atenção no meio acadêmico e de indústrias por apresentarem contribuição distinta das partículas das demais regiões do diagrama são as partículas com uma ou mais dimensão em escala nanométrica. Estas partículas podem ser divididas em três categorias, que são definidas conforme o número de dimensões em escala nanométrica: uma dimensão, como os silicatos em camadas, duas dimensões como os nanotubos de carbono e três dimensões como as partículas de sílica.

Os nanocompósitos são definidos como sendo materiais heterofásicos, no qual uma das fases normalmente a dispersa apresenta-se com dimensões na ordem nanométrica (1-500 nm)¹⁶. Nos sistemas poliméricos, as nanopartículas fazem parte da fase dispersa do compósito, ou seja, a fase que está em menor quantidade, e a matriz como sendo composta do material polimérico termoplástico ou termorrígido^{17, 18}. Em contraste aos compósitos convencionais, estes materiais utilizam concentrações de partículas muito baixa (1~5%).

O tamanho nanométrico de tais cargas pode conduzir a melhorias notáveis em termos de propriedades mecânicas, aumento na temperatura de uso¹⁹, diminuição de permeabilidade a gases²⁰⁻²² e inflamabilidade^{23, 24}. Em alguns casos, pode ser observado aumento na biodegradabilidade em polímeros biodegradáveis²⁵. Ao mesmo tempo, estas melhorias podem ser atingidas sem aumento significativo de densidade do polímero, ou ainda, conservar a capacidade de processamento deste devido à baixa quantidade de nanocarga adicionado, à matriz. Todos esses benefícios resultam em perspectivas animadoras para uma variedade de aplicações como: automotivas, eletrônica, embalagens de alimentos, biotecnologia e muitos outros. O ganho de inúmeras propriedades é devido ao pequeno tamanho das cargas utilizadas, que causam um grande aumento de volume/área na região interfacial do sistema polímero-carga frente às partículas convencionais. Entretanto, para que este efeito possa ser maximizado é desejado que não ocorram fenômenos de agregação ou auto-associação de nanopartículas.

O poliestireno tem sido utilizado com diferentes sistemas nanoparticulados como: nanotubos de carbono^{26, 27}, óxido de zinco (ZnO)²⁸, fulerenos²⁹, silicatos em camada (montmorilonita (MMT))³⁰, alumina³¹, sílica, entre outros. Os métodos de obtenção desses materiais também são variados, em alguns casos é utilizado o processamento no estado fundido, polimerização na presença da nanocarga ou através da homogeneização utilizando um solvente como meio³².

As propriedades óticas e elétricas do poliestireno também podem ser alteradas pela adição de ZnO, conforme reportado por Gaur e colaboradores²⁸. A adição de até 5% em massa de ZnO causa aumento no índice de refração do PS de 1,52 para 1,61, com uma redução *gap* da banda de condução de 4,44eV para 4,38eV. Assim como, pela adição de nanotubos de carbono há aumento da condutividade elétrica do poliestireno²⁷. A condutividade elétrica também pode ser consideravelmente aumentada pela adição de nanofios de prata, conforme estudo apresentado por White e colaboradores³³. Os autores estudaram os efeitos da relação comprimento (L)/diâmetro (D) no limiar de percolação elétrica de nanocompósitos de poliestireno. A condutividade aumentava nos nanocompósitos com L/D (10 até 80) dos nanofios maior, ou seja, apresentava maiores valores com quantidade menores de fios. Os nanofios com L/D maior apresentavam limiar de percolação em menores concentrações, devido ao favorecimento da formação de uma rede condutora de portadores de carga.

A temperatura de transição vítrea (T_g) do poliestireno é afetada pela presença de sílica e apresenta dependência com o tamanho desta partícula³⁴. A redução do tamanho de partícula aumenta a relação área superficial/volume da partícula e pode causar aumento na T_g . Também há mudanças no comportamento viscoelástico pelo aumento ou redução do tamanho de partícula, conforme reportado por Mortezaei e colaboradores³⁴. Efeitos de aumento de T_g similares também foram observados por Wong²⁹ e colaboradores na adição de fulereno (C60) em poliestireno. No entanto, estes trabalhos não elucidam com clareza a morfologia dos sistemas estudados, só fazem menção à distância teórica entre partícula. Tais aproximações não levam em consideração o real estado de agregação do sistema, mas somente contribuição volumétrica da partícula.

Os efeitos de aumento ou redução da temperatura de transição vítrea estão ligados diretamente com o volume da interface entre o polímero-partícula e a natureza das forças envolvidas nesse processo que também governam a auto-associação entre nanopartículas. Mackay e colaboradores¹¹ demonstraram o efeito da adição de pequenas partículas de poliestireno reticuladas ($d = 6-10nm$) em poliestireno linear e não linear ($R_g = 7,5-15nm$). Eles relataram uma redução de 70% na viscosidade com a adição de nanopartículas e também uma redução na temperatura de transição vítrea. Este efeito de plastificação foi atribuído ao aumento de volume livre e mudança na restrição a mobilidade molecular, porém os mecanismos ainda não são claros. Esse sistema apresentou um desvio no comportamento reológico descrito pela equação de Einstein para suspensão de esferas rígidas. O comportamento reológico segundo o modelo de Einstein é comumente observado no escoamento de sistemas com partículas

micrométricas³⁵. Este trabalho representa um grande avanço no que se refere ao comportamento reológico de sistemas poliméricos contendo nanopartículas.

A cinética de degradação térmica e relaxação molecular são afetadas pela presença de nanopartículas, como é o caso do poliestireno, ao qual foi iniciada a reação de polimerização no modificador orgânico das partículas de MMT³⁶. A energia de ativação apresenta valores maiores para o sistema ao qual foi adicionado a nanocarga. Para o processo de relaxação molecular o aumento de energia está associado à redução da mobilidade molecular, já para o processo de degradação térmica o aumento da energia está relacionado ao aumento de estabilidade devido à retardação das reações de degradação. A presença de MMT altera de forma significativa a degradação térmica em condições inertes e oxidantes³⁷. Por outro lado, ambos os autores, não determinam o mecanismo local de degradação, visto que o sistema polímero-nanopartícula possui dependência da energia de ativação com a fração de reação e, portanto uma abordagem através de cinética heterogênea poderia contribuir na melhor elucidação dos resultados.

A adição de nanopartículas também promove mudanças em sistemas multicomponentes, como estudado por Yeniova e Yilmazer³⁰ que avaliaram o efeito da adição de silicatos em camada (2% em massa) na mistura entre o poliestireno com copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maleico (SEBS-AM de 5 até 40% em massa) preparada no estado fundido via extrusão. Como esperado, em baixas concentrações de SEBS-AM a morfologia do sistema é de fase dispersa com a presença do silicato na região de interface entre o PS e a fase elastomérica. Além disso, com a adição de MMT há um deslocamento no ponto de inversão da morfologia para composições com menor quantidade de SEBS-AM. A adição de MMT a esse sistema mostra que propriedades como resistência a tensão máxima que antes apresentavam deterioração, agora permanecem constante mesmo com a adição de até 20% de elastômero.

3.2 Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS)

Nesta seção serão apresentados e abordados os principais aspectos referentes aos oligômeros poliédricos silsesquioxanos. Também nesta seção será conceituado o termo tão discutido no meio científico que são os nanocompósitos poliméricos.

Poliedros oligoméricos silsesquioxanos é um nome geral de uma família de compostos policíclicos constituídos de átomos de silício e oxigênio (Figura 3)³⁸. O nome silsesquioxano é derivado de sil-oxanos (silício e oxigênio) e sesqui (um e meio) relativo à razão de átomos de

silício e oxigênio presente na estrutura do POSS $(\text{RSiO}_{3/2})_{2n}$ ³⁹. A principal característica do POSS é de possuir ligado a cada átomo de silício um grupo orgânico, que é responsável por sua solubilidade em solventes orgânicos, ou por ser polimerizável através de técnicas convencionais de polimerização.

Ladenburg foi o primeiro a descrever a síntese de silsesquioxanos em 1875. Em 1915, Mead e Kipping estudaram reações de hidrólise e condensação de silanos trifuncionais, os quais concluíram que a policondensação de ácidos silicônicos resulta na formação de uma mistura complexa com pouco valor como rota sintética⁴⁰. A investigação sobre a síntese de silsesquioxanos sofre uma pausa de tempo até 1946. Em 1946, Scott⁴¹ foi o primeiro a sintetizar silsesquioxanos com estrutura completamente condensada com grupos metilas ligada aos átomos de silício. Mais tarde em 1955, Barry e colaboradores⁴² determinaram a estrutura molecular de uma série de POSS preparados por catálise de álcalis de siloxanos reagindo com organotriclorosilanos hidrolisáveis. Os autores observaram a presença de um único tipo de estrutura cristalina. Nesse período foi definida a relação entre silício e oxigênio (Si:O) como sendo igual a 2:3. Os estudos de difração de raios X levaram a formação de estruturas cúbicas de octâmeros com metila, etila, n-propila, n-butila e ciclohexila ligadas aos átomos de silício e estruturas hexagonais de dodecâmeros prismáticos com a completa condensação do POSS.

As estruturas dos POSS (gaiolas) podem conter de 4 a 12 átomos de silício com 4 a 12 radicais orgânicos ligados aos átomos de silício. A relação entre o número de átomos de silício e oxigênio (Si:O) em uma gaiola completamente condensada é de 2:3^{38, 43-45}. Os átomos de silício estão localizados na periferia da gaiola, na sua superfície. As diferentes formas geométricas das gaiolas de POSS são mostradas na Figura 3. A terminologia dessas estruturas é basicamente realizada em relação à quantidade de átomos de silício, ou seja, a estrutura (c) *T8* possui oito átomos de silício, enquanto que a (d) *T12* possui doze.

O método de síntese de poliedros oligoméricos silsesquioxanos proposto por Brown e colaboradores em 1965⁴⁶ é baseado na policondensação de ciclohexil-triclorosilanos em uma mistura de acetona/água. No início da reação essencialmente há a formação de oligômeros que são identificados como sendo compostos de dímeros não condensados $(\text{RSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_2\text{R})$, no qual R=ciclohexila e também grande quantidade de oligômeros contendo grupos silanóis. Após um longo tempo de reação (vários meses) foi obtida uma mistura de silsesquioxanos não condensados e condensados. As gaiolas não condensadas continham três grupos silanóis $(\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9)(\text{OH})_3$, enquanto que as condensadas não continham silanóis em sua estrutura $(\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9)$. Feher e colaboradores^{47, 48} reportaram procedimento similar utilizando ciclopentila e

cicloheptil-triclorosilano. Neste estudo, os autores utilizaram a policondensação hidrolítica do ciclopentil-triclorosilano resultando na formação do ciclopentil-trisilanol ($C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$. No entanto, a policondensação hidrolítica do cicloheptil-triclorosilano levou a formação de uma mistura de cicloheptil-trisilanol ($C_7H_{13})_7Si_7O_9(OH)_3$ e cicloheptil-tetrasilanol ($C_7H_{13})_6Si_6O_7(OH)_4$.

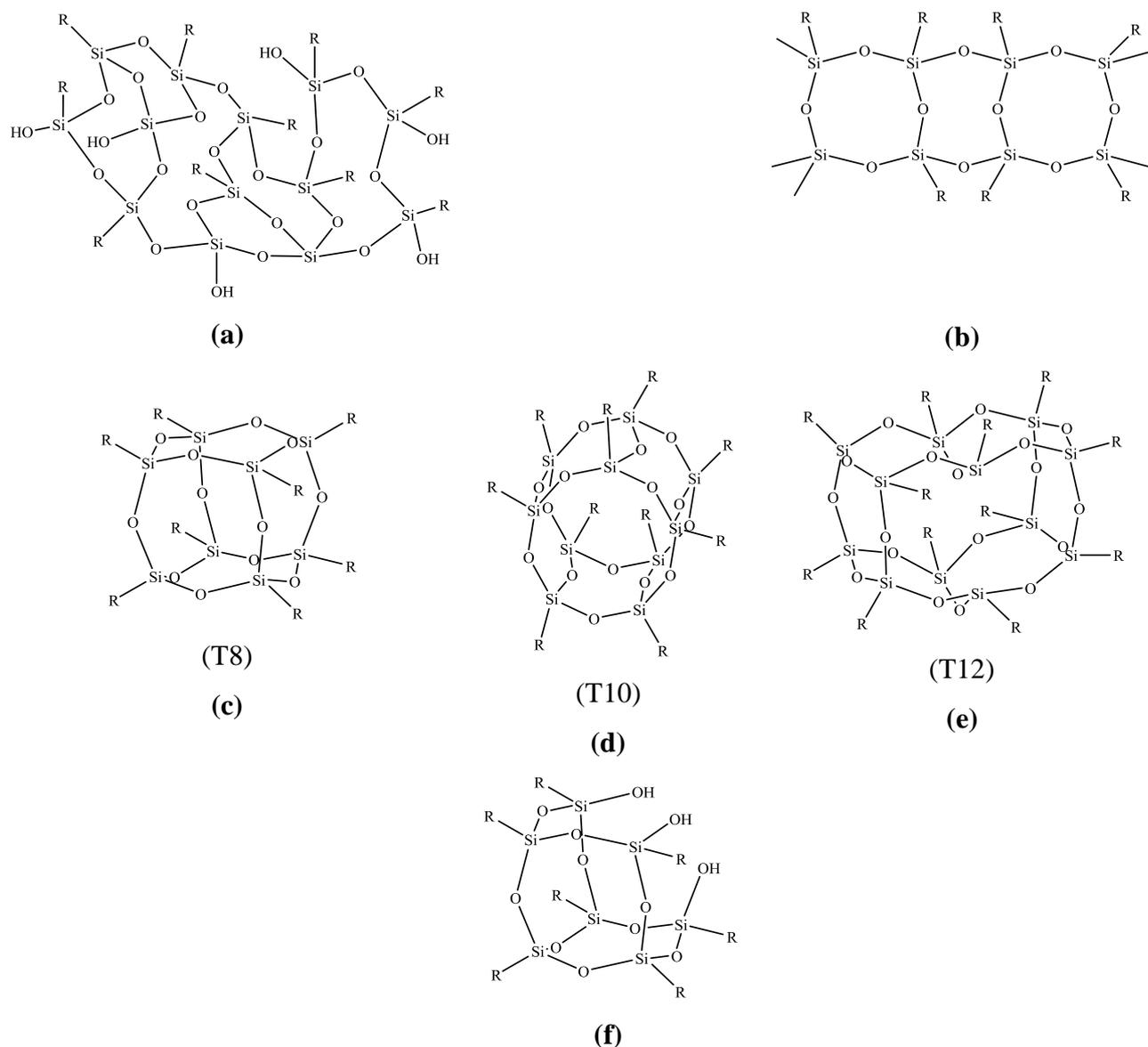


Figura 3. Tipos de estruturas dos oligômeros poliédricos silsesquioxanos: (a) estrutura aleatória, (b) estrutura em escada (“ladder”), (c-e) estruturas em gaiola (os termos T_8 , T_{10} e T_{12} referem-se ao número de átomos de silício na gaiola) e (f) gaiola parcial.

Baseado em ³⁸

Uma grande variedade de POSS pode ser sintetizada com grupos polimerizáveis ligados covalentemente ao poliedro. Tais avanços permitiram o uso dessas espécies em reações de copolimerização, enxertia e outras. O grupo da *Edwards Air Force*, recentemente desenvolveu um processo de obtenção de POSS em larga escala, e como resultado desse trabalho, os poliedros oligoméricos silsesquioxanos podem ser encontrados comercialmente na forma de sólidos e líquidos da empresa *Hybrid Plastics*.

A estrutura rígida dos POSS assemelha-se a do silicone. No entanto, o cubo possui elevados valores de módulo elástico e módulo de cisalhamento, conforme determinado através de dinâmica molecular ⁴⁹. As constantes de anisotropia elástica do cristal de POSS com oito substituintes ciclopentil foram determinadas utilizando campo de força para cálculo das constantes elásticas e frequências de vibração baseados na previsão de uma estrutura cristalina triclinica do POSS. Os módulos do POSS são anisotrópicos com uma média para o módulo de Young de 11,78 GPa e um valor médio 4,75 GPa para o módulo no cisalhamento.

As propriedades químicas dos POSS são muito versáteis, pois estas estruturas podem combinar diferentes radicais orgânicos polimerizáveis (**X**) e não polimerizáveis (**R**) ligados à estrutura em forma de gaiola, conforme ilustrado na Figura 4. Os átomos e moléculas vizinhas interagem entre si, assim como sua estrutura em forma de gaiola tornam estas estruturas altamente resistentes à degradação térmica. Os radicais polimerizáveis como: vinilas, epóxidos e outros são utilizados em reações de enxertia, copolimerização ou homopolimerização. Os radicais **R** dos POSS são responsáveis pela solubilidade e compatibilidade com sistemas poliméricos. Os radicais não reativos mais utilizados nos POSS normalmente são derivados de hidrocarbonetos como: ciclohexila, ciclopentila, fenila, metila e isobutila ⁴³.

Os radicais **X** podem ter capacidade de polimerizar-se entre si, ou com outras moléculas, formando um polímero. Os radicais reativos podem ser: vinil, metacrilatos, epóxi, alil ou até mesmo álcool que podem ser radicais de gaiolas não condensadas e condensadas. As reações dessas estruturas são normalmente realizadas com o auxílio de catalisadores ou iniciadores que geram radicais livres. A utilização do POSS como comômero na síntese de copolímeros normalmente é realizada em solução, ou no caso de uma molécula de POSS ser totalmente solúvel em outro monômero, como é o caso dos poli(metacrilato de metila-co-POSS), que utilizam poliedros com grupos reativos acrílicos e metacrílicos ^{50, 51}.

Para o caso de uma estrutura *T8* possuir todos os radicais polimerizáveis (**X**), o POSS pode agir como um agente formador de ligações cruzadas, dando assim origem as reticulações

em escala nanométricas ^{52, 53}. A Figura 5 ilustra um esquema sobre a diferença de funcionalidade para as estruturas T8 de POSS.

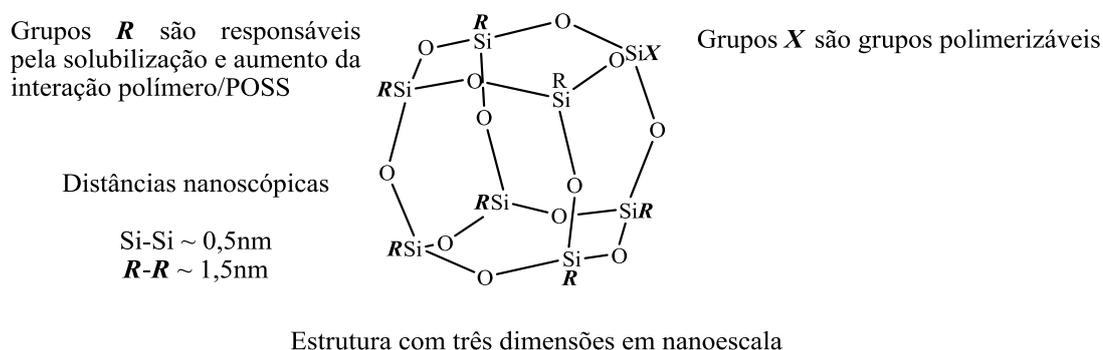


Figura 4. Esquema da estrutura geral do POSS (SiO_{3/2})R₇X, baseado em ⁴³

A presença de ligações químicas entre as partículas de POSS e a cadeia polimérica influencia fortemente as propriedades finais do sistema, modificando a taxa de degradação, hidrofobicidade e a viscosidade. As moléculas nanoestruturadas POSS, que possuem tamanhos entre 1 e 3 nm quando não substituídas, podem ser consideradas como as menores partículas possíveis de sílica. Frequentemente são chamadas de sílicas moleculares. Entretanto, ao contrário da sílica, dos silicões e das cargas convencionais, cada molécula de POSS contém substituintes orgânicos na sua superfície externa que fazem com que apresentem melhor compatibilidade com polímeros, sistemas biológicos, entre outros.

A possibilidade da presença de um ou mais radicais reativos na gaiola possibilitam ao POSS inúmeras aplicações na modificação de sistemas poliméricos. Dependendo do grau de funcionalidade (*f*) do macromonômero a estrutura pode apresentar diferentes configurações de interação/ligação com o polímero. Quando *f* = 0, a gaiola de POSS apenas fica disposta no sistema em forma de uma carga (sílica molecular). Para os POSS com funcionalidade sendo *f* = 1 estes podem atuar como componentes enxertados na cadeia polimérica (grupos pendentes). Os POSS que *f* = 2 a estrutura como forma de gaiola atua como monômero da cadeia polimérica. Para *f* ≥ 2 as estruturas atuam na formação de ligações cruzadas.

Os POSS com funcionalidade maior que dois podem ser utilizados como centro de polímeros hiperamificados ou na síntese de polímeros com formatos de estrela. Os poliedros oligoméricos silsesquioxanos disponíveis comercialmente possuem diferentes níveis de funcionalidade, podendo ser usados apenas como nanocarga, em reações de enxertia, em reações de polimerização ou como agentes reticulantes ⁵⁴.

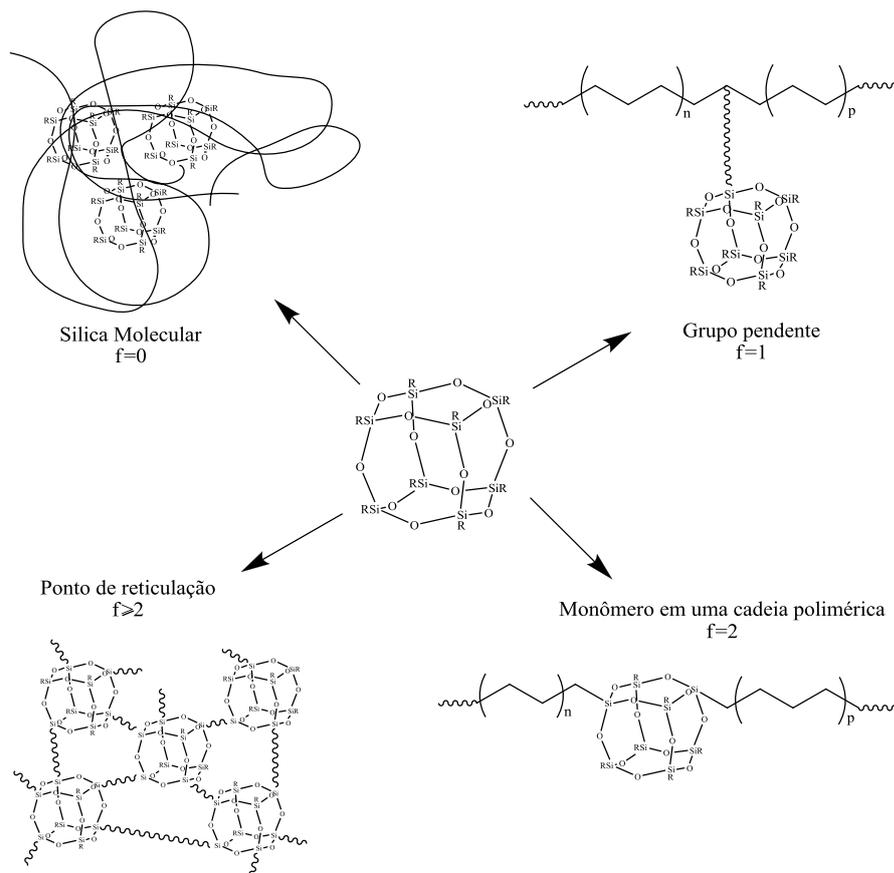


Figura 5. Estruturas macromoleculares dos sistemas polímero/POSS com diferentes funcionalidades (f) do POSS, adaptado de ⁴⁵

Os POSS possuem baixa densidade comparada com as demais cargas de enchimento (cargas inorgânicas como: mica, talco, carbonato de cálcio e sílica) utilizadas em materiais poliméricos. Esses materiais são constituídos de átomos de silício (parte inorgânica) e uma parte orgânica composta de átomos de carbono. Os nanocompósitos orgânico-inorgânicos pertencem a uma classe de materiais que tem atraído muita atenção, devido o fato de que tais compostos estão na interface entre os polímeros e as cerâmicas, ocupando assim uma nova classe, sendo denominados de “híbridos” (Figura 6) ⁵⁵.

Em particular, a utilização das nanopartículas de POSS tem se mostrado um eficiente método no desenvolvimento de materiais híbridos. Um dos principais aspectos que diferencia os POSS das demais nanopartículas, como vastonita e montmorilonita, é a sua versatilidade. Os grupamentos orgânicos unidos à gaiola através dos átomos de silício podem ser modificados por diferentes tamanhos de moléculas ou grupamentos reativos, o que garante a esta uma infinidade de estruturas. Os POSS podem apresentar compatibilidade com uma grande gama de polímeros e

serem dispersos em uma matriz polimérica. No geral, é possível obter um bom balanço de propriedades quando a distribuição e dispersão dessas estruturas são favorecidas na matriz polimérica. Os POSS podem ser utilizados na preparação de nanocompósitos poliméricos com propriedades termomecânicas melhoradas em relação á matriz polimérica pura. Esta melhoria é devida ao tamanho específico da gaiola e sua natureza inorgânica que pode contribuir significativamente no ganho de estabilidade térmica da matriz polimérica.

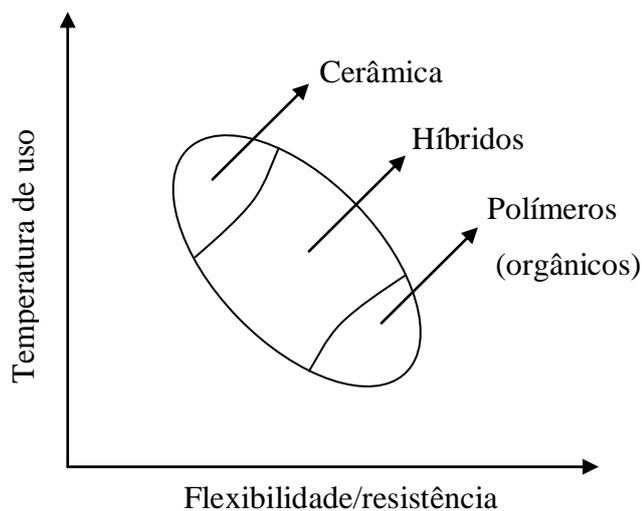


Figura 6. Comparação entre polímeros (orgânicos), materiais híbridos e cerâmicos, baseado em ⁵⁶

Mathers e colaboradores ⁵⁷ estudaram a relação entre a estrutura e propriedade de polímero/POSS. O poliedro oligomérico silsesquioxano com grupo norborneno ⁵⁸ resultavam na formação de estruturas automontadas com interações a nível molecular. Os autores estudaram a síntese de copolímeros do tipo bloco e randômicos com POSS-norborneno e norborneno variando a concentração dos comonômeros e tipo de grupamentos químicos (ciclopentila e ciclohexila) ligados aos átomos de silício do poliedro. Foi investigado através de análise termodinâmico-mecânica (DMTA) que pequenas mudanças de composição e tipo de substituinte ligado aos átomos de silício do poliedro resultavam em mudanças significativas nas propriedades viscoelásticas e na temperatura de transição vítrea. As amostras com substituinte ciclohexil apresentaram maiores valores de transição vítrea que as com ciclopentil. Esta contribuição evidenciou através de espalhamento de raios X em alto ângulo (WAXS) a formação de estruturas ordenadas de POSS, no entanto não apresentou resultados de microscopia que dariam maior clareza quanto à natureza das estruturas de POSS formadas.

Pyun e colaboradores ⁵⁹ reportaram a síntese de copolímeros do tipo tribloco ABA utilizando acrilato de butila (PBA) como segmento flexível do copolímero e outros blocos contendo POSS. Morfologia de fases separadas foi observada no copolímero, em virtude da diferença de energia coesiva entre os blocos. Através das análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível observar mudanças na morfologia de fases que permitiram comprovar a formação de cilindros de PBA e de uma fase contínua POSS- metacrílico. A redução de segmentos flexíveis causa um alargamento na região de transição vítrea das curvas de DMTA. A presença de blocos com maiores quantidade de POSS-metacrílico resulta na redução de mobilidade molecular. Não foi observada temperatura de ordem-desordem (T_{ODT}) de blocos até 170°C. No entanto os autores esperam que esta temperatura ocorra devido à incompatibilidade entre os blocos do copolímero.

Wu e colaboradores ⁶⁰ mostraram o comportamento térmico e viscoelástico linear de copolímeros randômicos de estireno/estireno-POSS com a formação de estruturas automontadas de POSS. O poliedro utilizado neste trabalho possuía substituintes do tipo isobutila ligado aos demais sete átomos de silício. Os resultados mostraram que o aumento da quantidade de POSS resultava numa redução da temperatura de transição vítrea, em virtude do aumento do volume livre na temperatura de transição vítrea. Para composições alimentadas de POSS entre 6 a 30% em massa, os tamanhos de partículas não sofreram alterações (1,5-3nm). Interações favoráveis entre o POSS/PS foram responsáveis pelo surgimento de pequenas fases de POSS. O volume livre nesse trabalho é tratado como uma função da temperatura, porém fica evidente que o aumento é mais pronunciado em temperaturas acima de 120°C. No intervalo de temperatura acima da T_g (120°C até 180°C) as amostras com POSS apresentam menor fração de volume livre que a amostra de PS puro. A adição de POSS como grupo pendente, resultou no aumento contínuo do tamanho da cadeia empacotada, que é definido como volume ocupado dividido pela média da distância entre extremidades de cadeia ($\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$). A abordagem dada ao trabalho representa um grande avanço, uma vez que foi elucidado o tipo de contribuição viscoelástica o POSS com grupo pendente causa ao sistema polimérico.

Efeito semelhante de aumento no volume livre com a temperatura para uma mistura preparada em solução entre poliestireno e copolímero de estireno e 3-(heptaisobutil-POSS)-propila foi observado por Romero-Guzman e colaboradores ⁶¹. Nesse estudo, os autores observaram que para o sistema com maior quantidade de POSS o volume livre era maior em contraponto aos resultados descritos por Wu e colaboradores ⁶⁰. Entretanto, no trabalho de Romero-Guzman e colaboradores ⁶¹ não foi realizada análises morfológicas que poderiam

contribuir na elucidação de possíveis auto-associações das estruturas de POSS. Os efeitos de auto-associação de estruturas de POSS (Esquema mostrado na Figura 7) foram mostrados por Zheng e colaboradores ⁶² que estudaram a copolimerização por abertura de anel do 1,5-ciclo-octadieno com POSS contendo um grupo polimerizável norborneno e sete grupos ciclopentil.

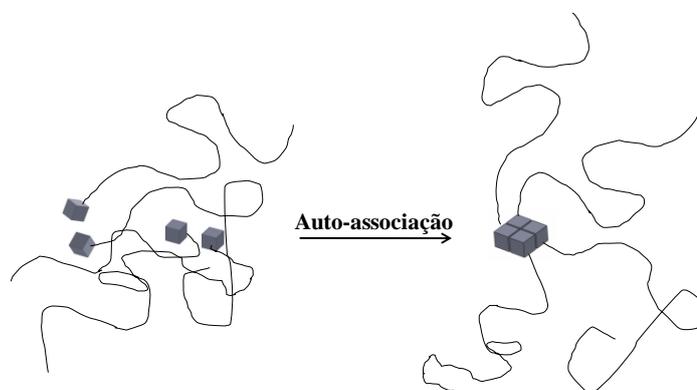


Figura 7. Esquema ilustrativo da auto-associação das moléculas de POSS, baseado em ⁶²

O fenômeno de auto-associação do POSS resulta na formação de estruturas em uma rede organizada e ocorre principalmente quando a interação entre POSS-POSS é maior que a polímero-POSS. Entretanto, quando o POSS covalentemente ligado à cadeia polimérica, pode ser confinado, de modo que o crescimento das estruturas auto-associações limita-se a uma rede de duas dimensões⁶². As evidências de auto-associação do POSS também foram constatadas através de microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS). As estruturas de POSS apresentavam alto índice de organização, formando estruturas lamelares de POSS na matriz polimérica.

Capaldi e colaboradores ⁶³ realizaram simulações da rede cristalina de POSS contendo oito grupos ciclopentil ligados aos átomos de silício. As simulações de dinâmica molecular foram realizadas considerando partículas de POSS dispersas em uma matriz orgânica na faixa de temperatura de 300 a 500K. O estudo foi concentrado na dinâmica de como as partículas de POSS interagem com a matriz e observaram que ocorria a formação de estruturas agregadas nas temperaturas mais baixas (300K). Os resultados obtidos com a simulação dinâmica estavam de acordo com os obtidos experimentalmente.

Portanto, o POSS possui uma grande capacidade de agregação e formação de estruturas automontadas, devido a sua forma nanoestruturada. Este efeito é fortemente favorecido pelos

grupos ligados ao poliedro. Conseqüentemente, muitos são os pesquisadores que buscam o uso do POSS em matrizes poliméricas através de vias como copolimerização ou reações de enxertia.

Mathers e colaboradores⁵⁷ também estudaram a relação entre a troca de grupos orgânicos ligados aos átomos de silício e verificaram que o diâmetro das estruturas formadas também era alterado devido à formação de estruturas aglomeradas de POSS⁵⁷. Eles avaliaram a microestrutura e propriedades de memória desses copolímeros contendo ciclopentila (CpPOSS) e ciclohexila (CyPOSS) ligados aos átomos de silício do poliedro. As análises de MET do material contendo 50% de CyPOSS ilustraram a formação de agregados cilíndricos com aproximadamente 62,5nm de comprimento e 12nm de diâmetro⁵⁸. No entanto para o copolímero com 50% de CpPOSS o comprimento diminuiu para 36nm e o diâmetro para 6nm. Este mecanismo de agregação do POSS em formas cilíndricas não se tornou evidente a partir das imagens de MET. Mais recentemente⁶⁰, o mesmo grupo relatou a formação de estruturas automontadas em copolímeros randômicos de estireno e POSS contendo grupo polimerizável do tipo estiril. Foi demonstrado que o poliedro com substituintes do tipo isobutila ligado aos demais sete átomos de silício estava disperso em nível molecular, já que os tamanhos encontrados foram de 1,5 a 3nm que é o tamanho aproximado da molécula de POSS.

Devido a características químicas complexas do sistema POSS/polímero nem a microestrutura nem o mecanismo de reforço é bem compreendido. Tal reforço pode surgir a partir das unidades de nanopartículas isoladas ou de agregados destas. O grau de agregação por automontagem depende da fração de nanopartícula presente no meio e também da compatibilidade desta com a matriz hospedeira e a tendência deste formar ou não fase cristalina.

O efeito dos tipos de substituinte no poliedro na temperatura de transição vítrea e nas propriedades viscoelásticas de copolímeros de 4-metil estireno e estireno com POSS contendo grupo polimerizável estiril foi estudado basicamente pelo mesmo grupo de pesquisa a alguns anos^{64, 65}. Na copolimerização radicalar em solução (azobisisobutironitrila (AIBN), tolueno a 60°C) do 4-metil estireno com POSS contendo grupos não polimerizáveis ciclohexil e ciclopentil foram observados comportamentos distintos para a temperatura de transição vítrea. Para amostra com ciclopentil, a T_g praticamente não é alterada. As amostras em foi utilizado o poliedro com sete grupos ciclohexila foi notado um aumento de 27°C na T_g em relação ao poli(4-metil estireno) puro quando adicionado 17 mol% de POSS. A caracterização viscoelástica do sistema mostrou que para os sistemas com pouca quantidade de POSS, as propriedades são semelhantes a do poli(4-metil estireno). Quando adicionado maiores quantidades de POSS, uma mudança na dinâmica do polímero ocorre, dando origem a um comportamento similar a de uma borracha em

elevadas temperaturas, onde não é observada a presença de região terminal (região de escoamento), exceto no experimento de relaxação de tensão. Os autores sugerem que os movimentos cooperativos de translação envolvidos nas interações POSS-POSS, em alguns casos, dá origem a uma estabilidade em temperaturas elevadas, similar a um elastômero híbrido.

Para o POSS (*T8*) com grupos não polimerizáveis como isobutil, a adição deste resulta na redução monotônica da temperatura de transição vítrea em copolímeros com estireno⁶⁴. No entanto, para os grupos mais volumosos, como ciclopentil e ciclohexil utilizados na copolimerização radicalar, é observado aumento praticamente linear em frações mássicas de POSS de 0,1 a 0,5. Além disso, a dependência do módulo no *plateau* elástico segue a seqüência que leva em consideração o tipo de grupo não polimerizável cicloexil<ciclopentil<isobutil. Esta tendência é oposta a esperada baseado em interações entre PS e POSS, sugerindo que a topologia microscópica das cadeias poliméricas desempenha um papel dominante no módulo na região do *plateau* elástico quando é adicionada quantidade de POSS menor que 15% em massa.

Cardoen e Coughlin⁶⁶ preparam copolímeros de POSS-poliestireno hemi-telequéticos com grupos cianato (NCO) polimerizável e sete ciclopentila ligados aos átomos de silício. Ao utilizar grupos hidroxilas nos terminais dos segmentos de poliestireno e realizar reações entre o POSS e PS, eles descobriram que a presença de POSS nos pontos terminais das cadeias de poliestireno não afeta a transição vítrea, e, portanto não há aumento nas propriedades mecânicas. As moléculas de POSS permanecem ligadas aos segmentos de poliestireno, mas não contribuem com a restrição de movimento molecular por estarem praticamente isoladas.

Em estudos realizados com policarbonato e POSS, Zhao e colaboradores⁶⁷ compararam as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de policarbonato/POSS preparadas através do processamento no estado fundido. Os autores realizaram um estudo comparativo em função do tipo de substituinte ligado aos átomos de silício da gaiola de POSS, utilizando gaiolas completamente condensadas com substituintes fenila e gaiolas não condensadas contendo três grupos silanois e os demais substituintes fenila e iso-octila. Os diferentes tipos de POSS exibem diferente afinidade com o policarbonato em função de sua natureza específica. Os poliedros não condensados que contêm grupos trisilanol exibiram melhor compatibilidade que os demais POSS utilizados no estudo. No entanto, algumas propriedades mecânicas apresentaram redução com aumento da quantidade de POSS no sistema.

Por outro lado, a presença de POSS também pode resultar no aumento de tenacidade de polímeros termorrígidos como resina epóxi⁶⁸. O aumento de tenacidade pode estar relacionado com a formação de nanovazios (8-12nm), que estão relacionados com a formação de estruturas

agregadas de POSS. Porém, por estas estruturas possuírem tamanhos limitados, acredita-se que a formação de uma estrutura *template* está limitando a agregação do POSS.

Não restam dúvidas que o tipo de substituinte do POSS que está ligado aos átomos de silício governa a solubilidade e propriedades térmicas e mecânicas quando se adiciona este tipo de estrutura a polímeros convencionais. Assim, Tanaka e colaboradores⁶⁹ estudaram o efeito entre a relação e a estrutura dos substituintes ligados a um POSS completamente condensado. Os substituintes estudados foram: metila, etila, vinila, isobutila, octila, octadecila, ciclopentila e fenila. As misturas entre polímeros convencionais (PS, PMMA e EVA) e POSS foram preparadas em solução. Para o poliestireno foi observado um leve aumento na temperatura de transição vítrea. O tipo de substituinte no POSS afetou de forma mais significativa a variação de temperatura nesta transição.

A adição de poliedros oligoméricos silsesquioxanos contendo substituintes ciclopentila em filmes de poliestireno obtidos por *spin-coating* resulta em uma redução na retração do filme quando preparado em superfícies de silício, devido à boa interação entre o substrato e POSS⁷⁰.

No estudo realizado por Misra e colaboradores⁷¹ dois tipos de POSS foram utilizados: um com oito substituintes isobutila (Oib-POSS) e outro parcialmente condensado, com três grupos hidroxilas e cinco fenilas (Tsp-POSS) ligadas aos átomos de silício. Neste estudo avaliou-se a miscibilidade de filmes preparados em solução de tolueno contendo os poliedros e poliestireno atático. Análises morfológicas revelaram diferença na dispersão dos POSS. A amostra que continha Tsp-POSS ($\delta=9,8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) apresentou maior solubilidade no poliestireno em virtude de apresentar parâmetro de solubilidade mais próximo ao poliestireno ($\delta=9,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$). No entanto, a amostra com Oib-POSS ($\delta=7,8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) apresentou tendência de segregação superficial devido à interação com o poliestireno ser mais pobre.

Por outro lado, o tipo de POSS afeta de forma significativa a atividade catalítica, bem como a conversão de reação para o estireno utilizando sistema catalítico do tipo CpTiCl₃/metilaluminoxano (MAO). Evidências sobre mudanças na atividade catalítica foram observadas no trabalho de Zhang e colaboradores⁷². Nesse trabalho foram avaliados efeitos relacionados à síntese de copolímeros com estireno e POSS. No trabalho foram utilizados POSS contendo grupos polimerizáveis em poliedros parcialmente condensados e totalmente condensados não contendo grupos polimerizável.

Já na síntese de poliestireno sindiotático com poliedros oligoméricos silsesquioxanos com grupo polimerizável do tipo estirila e grupos não polimerizáveis do tipo ciclopentila é observada uma redução do rendimento em massa de polímero quando adicionado o POSS⁷³. As massas

moleculares apresentam tendência de redução com o aumento da quantidade de POSS. Para um tempo de 0,5 horas a massa molecular do poliestireno é de 33.000 g/mol, já para a amostra com 5% em massa de POSS a massa molar cai para 18.000 g/mol em tempo de uma hora de reação, demonstrando a redução da taxa de reação provocada pela presença do POSS. Entretanto, os resultados termogravimétricos realizados em ar sintético mostram que há um ganho na temperatura onde há perda de 5% de massa, passando de 307°C para 344°C com a adição de 24% em massa de POSS. Resultados semelhantes também foram obtidos na síntese radicalar de copolímeros randômicos de estireno e POSS magnéticos ⁷⁴. A adição de 1 e 3% de POSS resultou em ganho de estabilidade térmica frente ao poliestireno puro.

Utilizando POSS com oito radicais polimerizáveis do tipo vinila, Yang e colaboradores ⁷⁵, utilizando reações radicalares sintetizaram um copolímero híbrido com aumento de aproximadamente de 35°C na temperatura de perda de 5% de massa com adição de 3,18 mol de POSS em relação ao poliestireno com temperatura de decomposição de 313,2°C, segundo análises termogravimétricas realizadas em atmosfera de nitrogênio. As massas molares dos materiais obtidos não passaram de 10.000 g/mol devido a possibilidade de geração de estruturas gelificadas. Nesse estudo os autores verificaram que as temperaturas de transição vítrea passaram de 92,4°C para o poliestireno puro para 107,4°C para amostra com 3,18mol de POSS devido ao impedimento de rotação e translação.

No trabalho realizado por Zhang e colaboradores ⁷⁶ foi estudado o uso do POSS como compatibilizante de misturas de poliestireno e poli(metacrilato de metila). O uso do POSS foi realizado através da síntese de um copolímero de metacrilato de metila com POSS contendo um grupo polimerizável do tipo metacrílico ligado a um átomo de silício e grupos ciclopentil ligados aos demais sete átomos de silício. A presença do ciclopentil favorece a interação com o poliestireno, conforme observado na morfologia do sistema pela diminuição dos domínios de fase e redução da tensão interfacial.

3.3 Processamento reativo

A expressão “processamento reativo” trata sobre todas as formas de processamento de polímeros na qual há uma reação química que dá origem a um material com características diferentes às do polímero antes do processamento.

Esta técnica é utilizada na modificação de polímeros, copolimerização e síntese, desde o início da década de 50. A empresa *Dow Chemical Co.* foi a primeira a utilizar uma extrusora em

sua unidade de polimerização de estireno. Inicialmente a reação era conduzida em um tanque de agitação por 90 horas e posteriormente, quando a massa polimérica atingia viscosidade elevada era transferida para uma extrusora de mono fuso (rosca) a qual o poliestireno iniciado termicamente permanecia durante um tempo de residência de até 18 horas ⁷⁷.

As primeiras polimerizações realizadas totalmente em extrusoras foram descritas em meados de 1970 para poliamidas e outras reações de condensação. Nessa época iniciaram-se as primeiras considerações teóricas que consideravam a extrusora como sendo um reator do tipo *plug flow*. Mais tarde, verificou-se que a extrusora de simples fuso não promovia boa dispersão dos componentes ⁷⁷.

A síntese de polímeros através de processamento reativo vem se destacando nos últimos anos em relação a alguns métodos tradicionais como a síntese em solução e outros ⁷⁷⁻⁸¹. Em escala laboratorial as reações de polimerização ou enxertia podem ser realizadas em misturadores instrumentados, chamados de reômetros de torque, cujo valor de torque medido durante o período reacional é proporcional à viscosidade do polímero que se relaciona com a massa molecular.

Comparando-se uma reação realizada através do processamento reativo com uma realizada em um solvente ou diluente, as vantagens são: 1) eliminação da energia de recuperação do diluente; 2) caso nenhum solvente ou diluente seja utilizado, não haverá emissões a partir destes; 3) a maioria dos equipamentos das plantas e o espaço que estes ocupam podem ser poupados. Além disso, uma vez que o solvente ou diluente conta com 5 – 20 vezes a massa desejada de polímero no produto final, a magnitude das vantagens potenciais listadas anteriormente é muito ampla ^{77, 78}.

Reações de modificação de polímeros no estado fundido envolvem reações entre o polímero e uma espécie monomérica. Estas reações têm como objetivo a formação de enxertos da espécie monomérica na cadeia principal do polímero e por fim atribuir mudanças de propriedades ⁸².

Este tipo de reação normalmente é iniciado através da geração de radicais livres através de peróxidos orgânicos ou azocompostos, entre outros. Dependendo do tipo de monômero utilizado, concentração de iniciador, temperatura e o tipo de fluxo de mistura dos componentes, os enxertos podem variar entre uma única espécie ligada à cadeia principal à formação de um copolímero com possível separação de fases. Quando o enxerto é curto não há alteração significativa no comportamento reológico do sistema durante a reação ⁷⁷.

Dependendo da cinética da reação de enxertia pode haver a formação de homopolímeros no meio, essa reação de homopolimerização é favorecida pela baixa solubilidade do monômero no polímero, e quando a taxa de reação para formar homopolímeros é mais rápida para formação do polímero do que para formar o enxerto. Uma boa mistura entre os componentes é necessária para maximização da área interfacial entre os componentes, com isso a reação de enxertia acaba sendo favorecida^{77, 82}.

Além disso, o tipo de iniciador deve ser escolhido de modo que sua decomposição só seja iniciada após o polímero e monômero estarem bem misturados. O iniciador utilizado deve possuir boa solubilidade no polímero e possuir tempo de meia vida suficiente para o curso total de reação. No caso de reações de polimerização é necessário que a espécie que inicia a reação esteja presente durante toda a reação. Para o peróxido de dicumila (DCP) o tempo de meia vida aproximado é de 0,6 minutos a 190°C⁸².

Para garantir boa mistura antes do início da reação, muitas vezes é realizado pré-misturas entre os componentes. Para extrusoras muitas vezes é realizada a alimentação do iniciador/monômero em uma posição da rosca na qual o polímero já se encontra fundido. Um excesso de monômero pode ser utilizado como alternativa para promover uma boa conversão. Para misturadores como o utilizado neste trabalho, a adição do iniciador é feita após um período de mistura, onde os componentes já se encontram pré-misturados.

Na modificação química de polímeros via radicais livres no estado fundido pode haver a formação de reações colaterais. Ambas as reações de cisão e reticulação, são influenciadas fortemente pela presença de peróxido orgânico. As reações colaterais, muitas vezes limitam a eficiência do processo de enxertia, pois tanto o peróxido e aumento na temperatura podem dar origem a descoloração e cisão de cadeia. Efeitos como quebras de cadeias também são reportados na modificação do poliestireno, utilizando processamento reativo iniciado por peróxido orgânico⁷⁷.

Muitas reações de enxertia podem ser consideradas como sendo reações multicomponentes, pois são limitadas pela difusão. No geral há um balanço entre uma boa mistura entre os componentes que minimize as reações indesejáveis durante o processamento. Na Figura 8 é mostrado um esquema generalizado do processo de enxertia com o aumento da concentração de monômero.

A cisão homolítica do iniciador no contexto desse trabalho leva a formação de radicais no polímero ou no monômero? Se a concentração do monômero é baixa, uma concentração relativamente alta de radicais irá ocorrer no polímero. Esses radicais formados podem combinar

com o monômero para formar o enxerto, ou podem formar pontos de reticulação ou atacar a cadeia, originando a cisão ⁷⁷.

Quando a quantidade de monômero aumenta, ocorre a formação de maiores quantidades de enxertos na cadeia. Entretanto, pode haver a tendência de redução nas reações de reticulação e cisão de cadeia. Em altas concentrações de monômero há a geração de maior quantidade de radicais monoméricos, e com isso há maior probabilidade da formação de homopolímeros, especialmente se esta reação ocorre rapidamente.

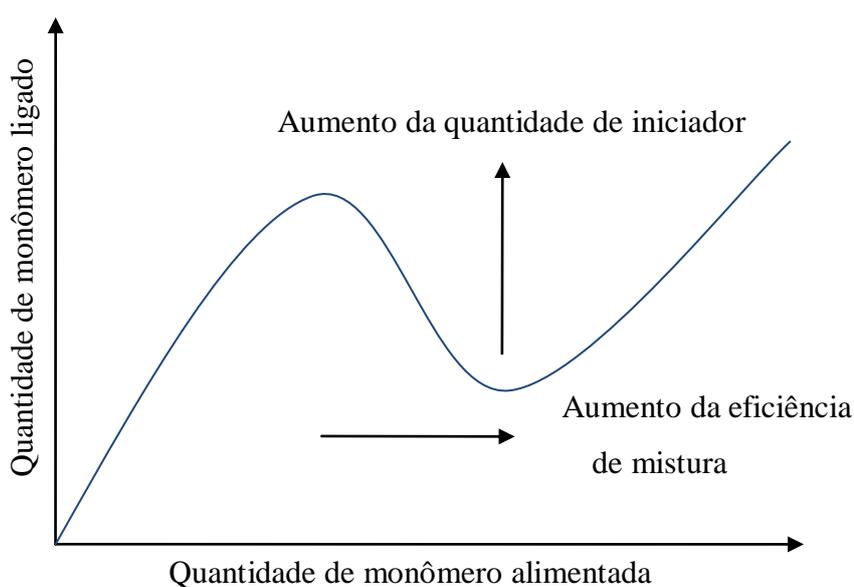


Figura 8. Exemplo de curva generalizada para reações de enxertia de anidrido maleico, baseado em ⁷⁷

No geral quando aumenta a quantidade de monômero com a quantidade de iniciador há um aumento dos pontos de enxertia. No entanto quando há um aumento da eficiência de mistura, há uma redução de pontos com concentrações locais de monômero. Isso garante uma boa distribuição de enxertos, homogênea para todas as cadeias poliméricas.

Exemplos do uso de agentes de transferência de cadeia também são relatados quando a solubilidade do monômero é baixa no polímero, como é o caso da modificação de polipropileno com anidrido maleico assistida por estireno ^{83, 84}. Polímeros que costumam apresentar reações de cisão no carbono beta, como polipropileno, podem apresentar melhorias significativas na eficiência da modificação durante o processamento reativo quando adicionado um agente de transferência de radical. A baixa solubilidade do anidrido maleico no polipropileno dificulta a inserção direta dele na cadeia, entretanto ele pode copolimerizar de forma alternada com o

estireno que é menos incompatível com o PP. Essa abordagem também pode ser utilizada quando a molécula utilizada possui grande impedimento estérico como o POSS, podendo assim resultar em aumento do grau de modificação.

3.3.1 Processamento reativo contendo POSS

O processamento no estado fundido leva basicamente à formação de interações físicas entre a matriz polimérica e POSS. No entanto, a utilização de metodologias que envolvam reações químicas durante o processamento assim como a copolimerização resulta na formação de um polímero com estruturas de POSS ligadas covalentemente⁸⁵. O processamento reativo de polímeros com POSS divide-se basicamente em reações de modificação na presença de radicais livres e reações sem a presença de radicais livres⁸².

A modificação de polímeros através de enxertia de novas espécies químicas ou monômeros resulta em materiais com propriedades diferenciadas em relação ao polímero inicialmente utilizado. Tais reações de modificação obtiveram destaque na compatibilização de misturas poliméricas imiscíveis⁸⁶. As técnicas de modificação que se destacam são: a irradiação, a fotoquímica, tratamento por plasma e via processamento no estado fundido.

Os primeiros estudos sobre processamento reativo envolvendo poliedros oligoméricos silsesquioxanos tratam sobre a preparação de poli(tereftalado de etileno) (PET) utilizando POSS com diferentes grupos funcionais⁸⁷. O POSS com grupos epóxi e ciclopentila apresentou separação de fases na mistura no estado fundido, evidenciando um alcance limitado de reação com o polímero. Resultados semelhantes foram obtidos quando se estudou efeitos da temperatura e tempo de mistura para promover a reação entre os grupos terminais hidroxilas do PET e grupos epóxidos do POSS. Por outro lado, tanto o POSS isooctila e isooctila-trisilanol não apresentaram separação de fases, fato que levou a um aumento de módulo elástico em altas temperaturas, especialmente com o POSS trisilanol que é potencialmente reativo com os terminais de cadeia do PET⁸⁸. Ciolau e colaboradores⁸⁹ evidenciaram que a reatividade do isobutila-trisilanol POSS com o PET resulta em incremento na degradação termo-oxidativa com menor descoloração.

Dentro do mesmo campo dos poliésteres, o POSS com oito substituintes epóxiciclohexil foi utilizado em reações de extensão de cadeia preparadas em extrusora de duplo fuso⁹⁰. Embora tenha sido relatado que as propriedades mecânicas e térmicas do poli(tereftalato de butileno) (PBT) tenham sido melhoradas quando adicionado o POSS com grupo epóxi, nenhuma avaliação do mecanismo de reação e dispersão do POSS no sistema foi realizada.

Zhou e colaboradores⁹¹ reportaram a preparação de polipropileno (PP) com POSS que possuía oito radicais vinila, através processamento reativo iniciado por peróxido de dicumila (DCP). O processamento reativo resultou em melhor compatibilidade com o PP quando comparado com as misturas sem iniciador de radicais livres, devido às reações de enxertia do POSS nas cadeias do PP. As propriedades mecânicas e o comportamento de cristalização foram fortemente afetados pelo POSS ligado ao PP, que resultou em aumento no módulo elástico e na taxa de nucleação⁹². No que diz respeito ao comportamento reológico⁹³, houve um aumento na viscosidade do sistema com POSS ligado ao PP. Entretanto, para o sistema com baixa concentração de POSS (0,1-1% em massa) somente misturado fisicamente foi encontrado uma redução de viscosidade. Posteriormente, em maiores teores do híbrido foi notado um aumento de viscosidade. A estabilidade térmica do sistema PP/POSS preparado via processamento reativo foi maior que o sistema no qual somente foi utilizada a mistura física⁹⁴.

As reações de enxertia de POSS em PP também podem ser realizadas utilizando radiação de raios γ em superfície de PP previamente coberta com a molécula híbrida^{95, 96}. A radiação induz a reação de enxertia, que pode ser confirmada através de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Em particular, não houve presença de absorções características de duplas ligações em 1640 cm^{-1} do POSS metacrilato, confirmando que a reação ocorreu. A presença do POSS no PP foi verificada por meio da absorção Si-O em 1106 cm^{-1} . Além disso, o nanocompósito preparado mostrou aumento das propriedades mecânicas com maior quantidade de POSS quando a dose de radiação foi aumentada até 5 kGy.

As reações de modificação via radicais livres apresentam algumas limitações em particular, que são as reações paralelas como a cisão de cadeia e cisão β ^{82, 97} e a homopolimerização do POSS. Dessa forma, alguns cuidados (razão de iniciador/monômero e condições de processamento e outros) devem ser adotados na minimização dessas reações paralelas.

Entretanto, dificuldades na preparação de sistemas poliméricos contendo POSS e poliamida 6 (PA 6) através do processamento reativo tem sido encontradas. Alongi e colaboradores⁹⁸ verificaram separação de fase em sistemas de PA 6 com POSS com anéis epoxídicos mono funcional e multifuncional que são potencialmente capazes de reagir com grupos funcionais do polímero. Por outro lado, Yuet⁹⁹ e colaboradores estudaram os efeitos na estabilidade térmica da poliamida 10-10 pela adição de POSS no processamento reativo. A adição de dois tipos de POSS, um com oito radicais vinila e outro com oito grupos

epóxiciclohexil, resultou na redução da taxa de decomposição térmica dos materiais com POSS em comparação ao polímero puro.

Fina e colaboradores ¹⁰⁰ reportaram com sucesso a reação de enxertia de POSS (5% em massa) mono funcional com grupo amino em polipropileno modificado com anidrido maleico comercial (PP-*g*-AM). Essa reação de enxertia ocorre em uma única etapa reacional, pois o PP-*g*-AM reage com o POSS com grupo amino levando a formação de grupo imida no estado fundido, segundo modelo proposto por Boyer e colaboradores ¹⁰¹. As análises morfológicas desses materiais evidenciaram a dispersão do POSS em escala nanométrica. Entretanto, no sistema equivalente não reativo, foi observada a formação de estruturas em escala micrométrica. O comportamento termo-oxidativo também foi alterado pela presença do POSS ligado ao PP-*g*-AM, resultando no incremento na estabilidade térmica do sistema, que está ligada ao acúmulo de POSS na superfície do material. A viscosidade do sistema com o POSS ligado também apresentou aumento significativo, bem como a rigidez e resistência a tensão máxima. Como esperado, a utilização de um POSS multifuncional, com mais grupos aminos, também resultou em modificação nas propriedades reológicas e no comportamento de cristalização do fundido ¹⁰².

Embora os estudos confirmem a viabilidade do processamento reativo na obtenção de sistemas híbridos baseados em PP-*g*-AM comerciais, este sistema apresenta limitações na quantidade de POSS ligada ao PP devido à pequena quantidade de grupos funcionais no polímero enxertado. Baseado nessa idéia, Monticelli e colaboradores ¹⁰³ estudaram reações no estado fundido com poli(estireno-*co*-anidrido maleico) (PS-*co*-AM) com POSS mono funcional com grupo amino (até 50% em massa de POSS). Assim como para o PP-*g*-AM, o PS-*co*-AM quando reage com o amino POSS há formação de grupo imida. A cinética de enxertia é controlada pela fronteira entre a superfície dos agregados cristalinos de POSS e as cadeias poliméricas do PS-*co*-AM. Durante o processamento um sistema com morfologia heterogênea, bifásico com diferentes concentrações de POSS, origina um meio homogêneo de PS-*co*-AM/POSS ao completar a reação de enxertia. Em particular, a presença de POSS não ligado resulta no aumento da mobilidade molecular repercutindo diretamente na redução da temperatura de transição vítrea.

A influência de interações específicas entre o POSS e a matriz polimérica que contém bisfenol A em sua constituição como: policarbonato (PC) e resina fenóxi (PKFE) foi estudada por Iyer e Schiraldi ¹⁰⁴. O POSS trisilanol contendo grupos fenilas interage fisicamente com o PKFE, mas reage quimicamente com o PC resultando em redução de massa molecular. As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos dois sistemas apresentam comportamento distinto, ou

seja, a resina fenóxi aumenta a T_g em cerca de 6°C quando adicionado cerca de 10% em massa de POSS. Entretanto, para o PC há redução de até 15°C na T_g com a adição de 20% em massa de POSS.

A abordagem de processamento reativo com POSS tem sido aplicada no campo de sistemas multicomponentes, como no caso das misturas poliméricas. Li e colaboradores¹⁰⁵ estudaram o sistema de mistura polimérica incompatível poli(óxido fenileno) (PPO)/PA 6. Uma vez que o PPO utilizado possuía viscosidade no estado fundido muito maior que a PA 6 foi adicionado POSS com oito grupos epóxiciclohexil com o intuito de aumentar a viscosidade da poliamida. Nesse caso, o POSS foi relatado como um agente de reticulação da PA 6, em contraste com os outros resultados encontrados na literatura^{98, 99} em sistemas semelhantes. O aumento da quantidade de POSS (2-4 phr) resulta na mudança da morfologia da mistura. Uma mistura que possuía morfologia de gotas dispersas passou a ter uma morfologia co-contínua com propriedades mecânicas melhoradas de resistência à tração (cerca de 5%), resistência ao impacto (cerca de 50%) e alongamento até a ruptura de cerca de dez vezes maior que a mistura de referência.

O efeito da incorporação de POSS com oito substituintes vinila e epóxiciclohexil foi estudado para o caso das misturas poliméricas entre poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) preparadas via processamento reativo¹⁰⁶. O POSS com grupo vinila não apresenta boa dispersão nas misturas de PLA/PBSA resultando na formação de agregados cristalinos de POSS. Por outro lado, o POSS com grupo epóxi apresenta dispersão uniforme, aumento na viscosidade e ampliando a faixa de temperatura de processamento. Este efeito é atribuído a reações entre o anel epoxídico do POSS e os grupos carboxílicos do PLA e PBSA. A introdução do POSS ao sistema resulta em aumento na estabilidade térmica devido ao consumo dos grupos hidroxila e carboxila terminais.

As obras citadas sugerem que a obtenção de nanocompósitos híbridos utilizando o POSS em processamento reativo é possível. De fato, muitos aspectos cruciais devem ser considerados, como tempo e temperatura de reação, condições de processamento (velocidades de rotores e perfis de roscas em extrusoras), concentração do meio, mobilidade dos grupos reativo e principalmente par polímero/POSS.

O processamento reativo é uma alternativa muito promissora na modificação de polímeros convencionais e comerciais. O ponto-chave para explorar as propriedades dos sistemas que contêm POSS é obviamente a capacidade de dispersar essa estrutura a nível molecular. No entanto, apesar da funcionalização orgânica do POSS e seu par polimérico

contribuírem significativamente nessa dispersão, este fenômeno não é tão óbvio e requer controle rigoroso do balanço de interações polímero-POSS e POSS-POSS. Do ponto de vista geral, grupos orgânicos quimicamente similares ao polímero presente na estrutura do POSS tendem a ter interações favorecidas. A modificação de polímeros com estruturas híbridas como o POSS é uma alternativa muito interessante (rápido, barato e sem utilizar solventes). No entanto, esse tipo de abordagem está muito no início quando se refere à obtenção materiais com propriedades intermediárias entre polímeros e cerâmicas.

Neste contexto, o presente trabalho busca investigar aspectos relacionados à obtenção de nanocompósitos a base de PS e POSS obtidos através do processamento reativo em reômetro de torque. Dentre os principais aspectos desta investigação destacam-se o estudo da processabilidade do sistema, o comportamento em solução, as propriedades viscoelásticas no estado sólido e na região de escoamento, propriedades morfológicas e térmicas.

4. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho serão descritos nessa seção. Estes foram adquiridos na forma de grânulos, pó, escamas e líquidos. O poliestireno atático (441147) (PS) na forma de grânulos (*pellets*) com massa molecular numérica ponderal de 267 kg/mol, com índice de fluidez de 2,0-4,0 g.10 min⁻¹ (200°C/5kg), densidade a 25°C de 1,05g/cm³ e temperatura de transição vítrea de 95°C foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich Co.¹⁰⁷. O metacrilato de 3-(heptafenil-POSS)-propila (Methacryl Phenyl POSS, MA 0734-T8), foi adquirido da Hybrid Plastics Co. (USA) na forma de pó cristalino, com massa molar de 1.083 g/mol e densidade de 1,25g/cm³. O POSS possui um grupo metacrílico polimerizável e sete fenilas ligadas aos átomos de silício, conforme ilustrado na Figura 9⁵⁴. O peróxido de dicumila (DCP) na forma de escamas (*flakes*) com pureza de 98%, densidade de 1,56 g/cm³ e ponto de fusão de 40°C foi adquirido da Sigma-Aldrich Co.¹⁰⁷. O monômero estireno com pureza de 99% foi adquirido da Sigma-Aldrich. Foi realizada a retirada de inibidor através de destilação a vácuo. Metanol grau ACS foi adquirido da Nuclear. Clorofórmio deuterado (CDCl₃) com pureza isotópica de 99,96% adquirido da Sigma-Aldrich Co.¹⁰⁷. O PS, POSS, DCP, metanol e CDCl₃ foram utilizados sem purificação prévia.

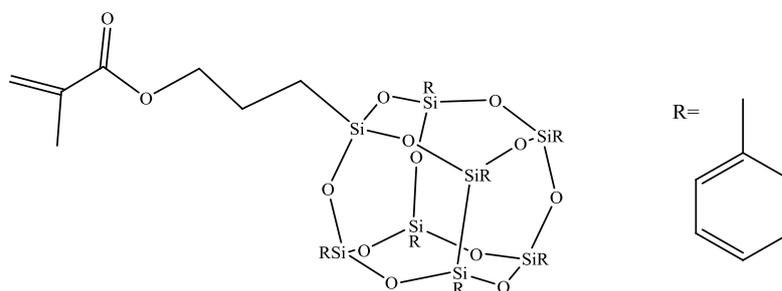


Figura 9. Estrutura do metacrilato de 3-(heptafenil-POSS)-propila (POSS)

5. MÉTODOS

Esta seção apresentará os métodos empregados na preparação dos nanocompósitos de PS/POSS, como técnica utilizada na mistura e moldagem dos materiais finais obtidos e também as técnicas de caracterização. No primeiro momento será apresentada a forma de obtenção dos materiais seguida pelas caracterizações empregadas.

5.1 Processamentos em Reômetro de Torque

Os processamentos dos materiais foram realizados em um reômetro de torque (Haake rheocord) o qual foi acoplado uma câmara de mistura (Rheomix 600p) utilizando rotores do tipo *roller*. A massa utilizada nos processamentos foi de 50g e a temperatura de 190°C com um período de processamento de 15 minutos (t_i). Os processamentos foram realizados utilizando três velocidades (N) 100, 150 e 200 rpm. Na Tabela 2 são apresentados os protocolos de mistura adotados.

A adição do peróxido de dicumila (DCP) foi realizado após o período de amolecimento dos grânulos, conforme mostrado na Figura 10. Nessa Figura, é ilustrada uma representação de uma curva de torque vs. tempo. Como exemplificado nessa ilustração nos instantes iniciais após o carregamento da câmara com PS e POSS há uma elevação do torque até o amolecimento dos materiais. Posteriormente, o esforço mecânico começa a diminuir e a massa passa a ser processada. Após um período de cinco minutos o sistema entra na região de estado estacionário. Nesse instante é adicionado o DCP.

A alimentação do DCP é uma tarefa muito importante nesse tipo de processamento, uma vez que adições de solventes podem gerar materiais voláteis e nocivos. Outro fator que cabe ressaltar é que a eliminação total do solvente da massa polimérica nem sempre é atingida, sendo necessário grande período de secagem, que pode comprometer a integridade física da amostra. Uma preocupação que se tinha era quanto à geração de radicais em regiões pontuais pela adição do DCP. Dessa maneira, uma alternativa que poderia minimizar esses efeitos na geração de radicais e geração de voláteis foi realizar a preparação de uma espécie de *masterbatch* com o mesmo poliestireno utilizado no trabalho. Através da solubilização do DCP em metanol, o iniciador foi impregnado na superfície do poliestireno moído criogenicamente (partículas < 149µm de diâmetro). A quantidade de DCP em relação ao poliestireno utilizada foi de 1/1 em massa.

Tabela 2. Protocolos de mistura adotados nos experimentos de processamento

PS/POSS	Teor de estireno (%)	Razão mássica DCP/POSS	Rotação (<i>N</i>) (RPM)	DCP/POSS (mol/mol)
100/0	-	0	100	0
99/1	-	0,05	100	0,2
98/2	-	0,05	100	0,2
95/5	-	0,05	100	0,2
100/0	-	0	150	0
99/1	-	0,05	150	0,2
98/2	-	0,05	150	0,2
95/5	-	0,05	150	0,2
100/0	-	0	200	0
99/1	-	0,05	200	0,2
98/2	-	0	200	0
98/2	-	0,025	200	0,1
98/2	-	0,05	200	0,2
98/2	-	0,1	200	0,4
98/2	-	0,2	200	0,8
98/2	-	0,5	200	2
98/2	-	1,0	200	4
95/5	-	0,05	200	0,2
100/0	2,0	0	200	0
99/1	2,0	0,05	200	0,2
98/2	2,0	0,05	200	0,2
95/5	2,0	0,05	200	0,2

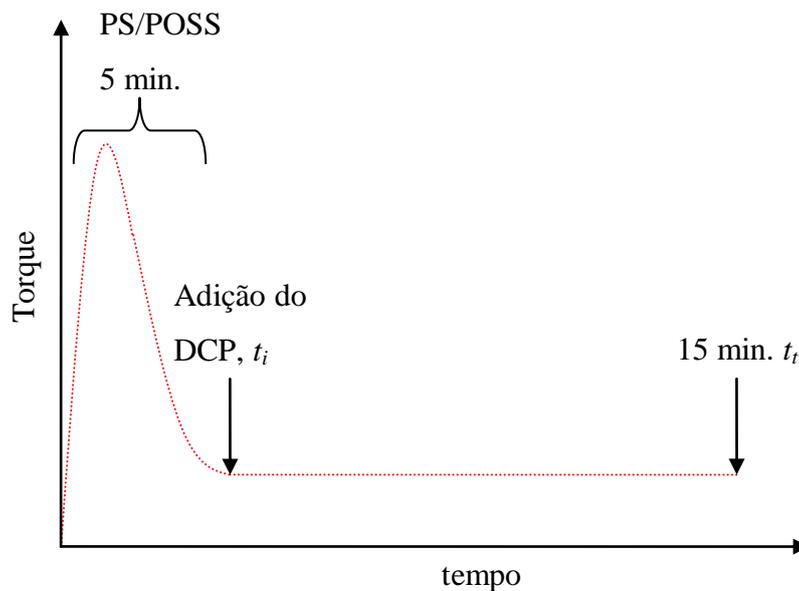


Figura 10. Esquema de processamento dos nanocompósitos PS/POSS

Posteriormente o metanol foi retirado por evaporação a vácuo a 30°C. A amostra de PS contendo DCP na superfície foi adicionada no instante t_i , conforme ilustrado no esquema da Figura 10. Este procedimento contribuiria na minimização de concentrações locais de DCP e resultando na geração de radicais de forma homogênea no meio, lembrando que o tempo de meia vida do DCP na temperatura de processamento é aproximadamente 38,3 s, conforme dados a interpolação matemática $(T(^{\circ}C) = 3,20E25t_{1/2}(\text{min.})^{-11,27}, R^2=0,9999)$ dos resultados apresentados por Moad ⁸². Após o período de processamento as amostras foram retiradas do reômetro de torque e resfriadas em água. Posteriormente foram secas e submetidas a análises e moldagem por injeção de corpos-de-prova.

5.2 Moldagem por Injeção

Os materiais após o processamento em reômetro de torque foram submetidos ao processo de moldagem por injeção em uma injetora de pistão modelo Mini-injet II da Haake. A moldagem por injeção foi escolhida para moldar os corpos-de-prova em forma retangular (40x12x3,2 mm³) para uso nas análises de MEV, TEM, DRX, SAXS e DMTA. Esse procedimento foi realizado utilizando uma temperatura de 230°C na câmara de amolecimento e 30°C no molde. As pressões de injeção foram 500bar durante 5 segundos e 450bar para recalque durante 5 segundos.

5.3 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) foram realizadas em equipamento Viscotek modelo TDMaxTM, equipado com um conjunto de 4 colunas dispostas em seqüência (Waters HR-4E, HR-4, HR-3 e HR-2), com fase estacionária constituída de microesferas de copolímeros de estireno-divinil benzeno (Ultrastrygel). A temperatura das colunas foi mantida em 45°C. O solvente tetrahydrofurano (THF) foi usado como fase móvel a vazão de 1 mL/min. As soluções com concentração de 10 mg/mL foram injetadas com volume de 150 µL e fluxo de solvente de 1 mL/min. Foram realizados experimentos em duplicata.

As medições foram realizadas empregando-se o sistema *Triple detector* (TD), com detectores de espalhamento de luz, viscosímetro e índice de refração (IR). Utilizou-se o valor de 0,1850 para o incremento no índice de refração (dn/dc)¹⁰⁸. Através da utilização desse conjunto de detectores foi possível a determinação direta da massa molar por espalhamento de luz, eliminado, assim, a necessidade de calibração da coluna com padrões conhecidos como os utilizados em análises de GPC convencionais. O uso do viscosímetro permitiu realizar medidas da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) *online* dos polímeros em solução. A variação de concentração foi medida através de detector de índice de refração (IR), sendo necessária para a determinação da massa molar e viscosidade intrínseca¹⁰⁹. O TD é capaz de realizar os mesmos procedimentos que a calibração universal faz, necessitando apenas de uma calibração para o *offset* de seus detectores. Através do TD são obtidos valores de massa molecular absoluta em cada instante. Como resultado final é obtido um amplo espectro de massas molares¹⁰⁹.

A determinação da massa molar em detectores TD comerciais baseia-se nos princípios do espalhamento Rayleigh¹¹⁰:

$$R(\theta)|_{\theta \rightarrow 0} \cong KcM \quad \text{Equação 1}$$

No qual $R(\theta)$ é a resultante do espalhamento Rayleigh obtido em um ângulo de espalhamento zero, K é uma constante ótica ($(dn/dc)^2$), c é a concentração do polímero e M é a massa molecular absoluta.

Uma vez que se torna muito difícil realizar a medida de espalhamento em ângulo zero, pois o feixe estaria incidindo diretamente no detector é realizada uma dupla extrapolação resultando em¹⁰⁹⁻¹¹¹:

$$\frac{K'c}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w}$$

Equação 2

O espalhamento em ângulo zero pode ser determinado basicamente através de três maneiras:

- Através de medidas do espalhamento da luz em ângulos baixos (LALS). Em ângulos menores que 10°.
- Medidas do espalhamento em múltiplos ângulos (MALS) e extrapolar a zero.
- Medidas de espalhamento a 90° a corrigindo a zero utilizando dados de viscosidade.

Todas as três formas de medidas irão fornecer informações precisas da massa molecular em regiões onde não há dissimetria angular, que se refere à tendência das moléculas de espalhar luz com diferentes intensidades em diferentes ângulos com o aumento do tamanho molecular. Para moléculas maiores a determinação pode ser realizada utilizando LALS que não necessita de correção ou extrapolação. Na determinação da massa molecular utilizando LALS a intensidade do espalhamento é determinada utilizando um ângulo de 7° sem muito erros¹¹¹.

A determinação da massa molecular utilizando TD possui limitações quando os polímeros possuem baixa massa molecular, sistema polímero/solvente com pequenas mudanças em $\frac{dn}{dc}$, larga distribuição de massas molares (presença de frações pequenas) e formação de agregados. Outros fatores como a presença de polímeros quirais que despolarizam o feixe incidente e polímeros fluorescentes também limitam a aplicação dessa técnica¹¹¹.

Quando ocorre a dispersão da luz, esse detector não pode ser empregado. Nesse caso, utiliza-se o viscosímetro diferencial em conjunto com a curva de calibração universal proposta por Benoit e colaboradores^{110, 112, 113}. A curva de calibração universal utiliza um princípio que é possível um conjunto de diferentes padrões poliméricos de mesma família fornece informações sobre massa molares absolutas baseadas em uma relação entre massa molecular, viscosidade intrínseca e volume hidrodinâmico. Esta relação tem sido descrita através do uso da relação de Einstein-Simha¹⁰⁹.

5.4 Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C

As análises de espectroscopia de ressonância nuclear foram realizadas da amostra pura de PS antes e depois do processamento em reômetro de torque utilizando diferentes condições de

processamento e efeito da adição de estireno no sistema. Todas as amostras processadas em diferentes condições foram submetidas à análise o RMN ^1H com o intuito de determinar a quantidade de POSS presente no sistema após o processamento.

Os espectros de RMN de ^1H foram realizados no equipamento da central analítica do Instituto de Química da UFRGS no equipamento Inova-300 da Varian. Cerca de 20mg de amostra foram dissolvidas em 1mL de CDCl_3 . O experimento foi conduzido a 22°C utilizando como referência interna o Tetrametilsilano (TMS). Nessas análises utilizou-se um pulso de 6,85 μs correspondendo a um ângulo de 45° , com um tempo de aquisição de 2,049 s, tempo de relaxação de 1s, largura espectral de 4799,3 Hz. Foram efetuadas 128 varreduras em 397 segundos.

As amostras para análise de ^{13}C foram realizadas no mesmo equipamento utilizado para as análises de RMN ^1H . Para esta análise utilizou-se uma massa de 70mg das amostras processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno que foram dissolvidas em 1mL de CDCl_3 a temperatura ambiente. As análises foram realizadas em 75 MHz e 22°C empregando um ângulo de pulso de 45° , tempo de aquisição de 1,3 s, tempo de relaxação de 1 s, largura espectral de 18103,6 Hz. Foram efetuadas 9600 varreduras em 6hr, 9min e 29segundos.

5.5 Determinação do grau de conversão da reação de enxertia

O grau de conversão de PS-g-POSS nos sistemas PS/PS-g-POSS/POSS foi quantificado através de experimentos conjuntos de RMN ^1H e GPC, empregando-se uma curva de calibração produzida a partir de análises de padrões PS/POSS. Os padrões PS/POSS foram preparados por dissolução de composições conhecidas de PS/POSS em THF (5% em massa), seguida de homogeneização com auxílio de agitação mecânica e ultrasonificação por 6 horas. Em seguida, foram preparados filmes por evaporação do solvente. Os filmes foram secos em estufa a vácuo a 40°C por 48 h para remoção total do solvente. Nas condições de preparação dos padrões não ocorreram reações de enxertia para formação de PS-g-POSS resultando em padrões constituídos de misturas físicas PS/POSS. A curva de calibração foi construída baseada nos teores de POSS determinados nos padrões PS/POSS empregando-se as duas técnicas, RMN e GPC conforme metodologia esquematizada na Figura 11 e descrita a seguir. As medidas de RMN ^1H permitiram quantificar a quantidade total de POSS presentes nos sistemas PS/POSS, por meio do sinal do hidrogênio de éster ($-\text{O}-\text{CH}_2$) do POSS com deslocamento em 4,2 ppm^{114, 115}, conforme mostrado na Figura 11a. A determinação quantitativa foi realizada levando em consideração os

sinais referência dos deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos do PS¹¹⁶ e POSS na região de 6,2 a 8 ppm. A determinação da conversão da reação via RMN ¹H não foi utilizada, pois a relação sinal/ruído (produzia grande discrepância nos resultados) para quantificação do POSS não reagido via o sinal dos hidrogênios vinílicos era muito maior que a relação sinal/ruído para a quantificação do total de POSS presente na amostra. A determinação do teor de POSS por GPC foi realizada através da integração da área total relativa ao sinal do POSS no detector de índice de refração em relação a uma linha base e normalização com relação às áreas de todos os sinais. Para as amostras padrão, todo o POSS adicionado foi separado no tempo de eluição de aproximadamente 36 min enquanto que o PS eluiu em torno de 20 min, conforme mostrado na Figura 11b. O uso da separação via GPC foi necessário, uma vez que não foi possível separar o POSS não enxertado por métodos químicos tradicionais (adição de não solventes e extração).

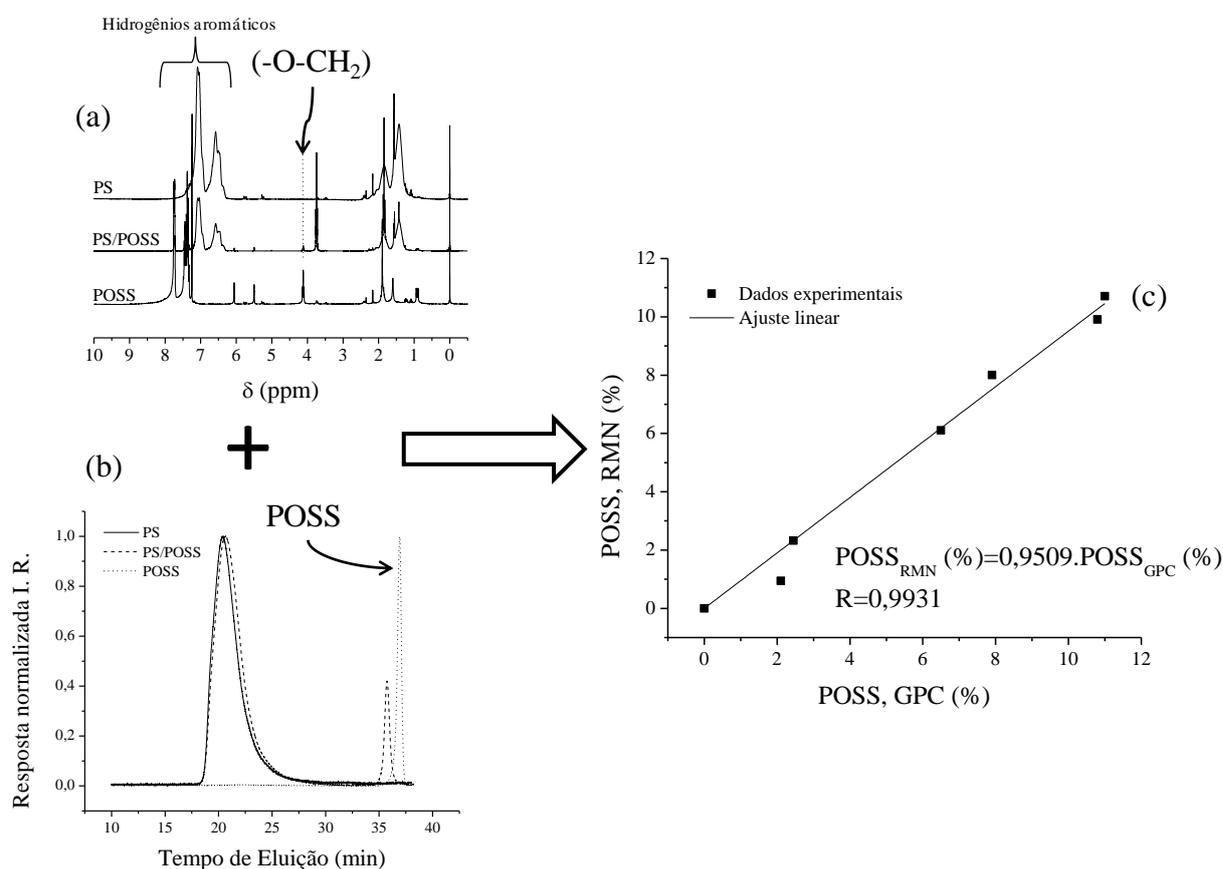


Figura 11. Método empregado para quantificação do grau de conversão de enxertia PS-g-POSS nos nanocompósitos híbridos PS/POSS. a) espectro de RMN ¹H; b) cromatograma de GPC; c) curva de calibração

O ajuste linear dos pontos da Figura 11c gerou uma reta com equação $POSS_{RMN}(\%) = 0,9509 \cdot POSS_{GPC}(\%)$, através da qual foi possível relacionar o teor de POSS determinado por GPC com o teor de POSS determinado via RMN 1H nas amostras padrões.

Para as amostras PS/PS-*g*-POSS/POSS preparadas por processamento reativo a curva de calibração permitiu corrigir os teores de POSS não enxertados ao PS determinados por GPC correlacionando-os com valores da quantidade total de POSS presente na amostra determinados por RMN. Nessas amostras, a eluição das espécies PS-*g*-POSS alterou os máximos do sinal de índice de refração e essa variação foi utilizada para a quantificação.

O grau de conversão de PS-*g*-POSS nos sistemas PS/PS-*g*-POSS/POSS preparadas por processamento reativo foi obtido através da seguinte equação:

$$\alpha_{POSS}(\%) = \frac{POSS_{RMN-AP} - (0,9509 \cdot POSS_{GPC-AP})}{POSS_{RMN-AP}} \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

Na equação 3, α_{POSS} é o percentual de conversão de PS-*g*-POSS nas amostras produzidas por processamento reativo, $POSS_{RMN-AP}$ é a quantidade percentual de POSS total determinada via RMN 1H e $POSS_{GPC-AP}$ é quantidade percentual de POSS não enxertada ao PS determinada por GPC após o processamento reativo.

5.6 Propriedades viscosimétricas

A determinação das propriedades viscosimétricas em função da massa molecular para os nanocompósitos de PS/POSS com e sem adição de estireno processados a 200rpm foram realizadas através do detector viscosimétrico diferencial o qual faz parte do sistema TD do GPC. O detector viscosimétrico utilizado nesse estudo é composto por quatro viscosímetros capilares de 0,25 mm ligados entre si, conforme esquematizado na Figura 12, no qual cada resistência R_i representa um viscosímetro.

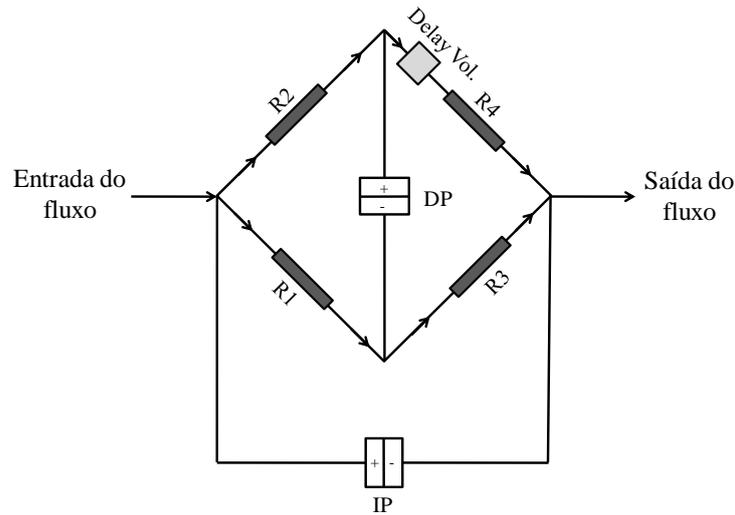


Figura 12. Esquema de circuito viscosimétrico análogo a uma ponte de Wheatstone.
Adaptado da referência¹¹⁰

Através da medida da diferença de pressão nos transdutores do meio da ponte DP e a diferença de pressão entre a entrada e saída IP é possível estabelecer a diferença de pressão total no circuito viscosimétrico. Considerando-se a lei de Poiseuille^{117, 118} para escoamento laminar em tubos capilares é possível determinar a viscosidade da solução. Realizando-se uma série de simplificações e considerações que são descritas na literatura^{110, 118}, chega-se a uma expressão que relaciona as diferenças de pressão no viscosímetro com a viscosidade específica:

$$\eta_{sp} = \frac{4DP}{IP - 2DP} \quad \text{Equação 4}$$

Como a cada instante o GPC está bombeando uma vazão de solvente conhecida o aumento ou redução da viscosidade da solução podem ser medidos ao longo do tempo de análise. A viscosidade reduzida, η_r/c , na qual c é a concentração do polímero na solução, é uma medida da capacidade específica do polímero de causar aumento na viscosidade relativa. O limite onde a diluição é infinita é conhecido como viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de acordo com a seguinte relação^{110, 113, 117, 119, 120}:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad \text{Equação 5}$$

Como as concentrações das soluções nas análises de GPC são baixas pode ser assumido que a solução é diluída. Dessa forma, é possível determinar a viscosidade intrínseca por meio dessas considerações.

A relação da viscosidade intrínseca com a massa molar de um polímero pode ser descrita através da relação empírica de Mark-Houwink-Sakurada^{113,117}:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad \text{Equação 6}$$

Na equação 6, K e α são constantes empíricas que dependem da temperatura e da natureza da interação polímero/solvente¹¹³, e M é a massa molar do polímero, nesse trabalho obtida através da utilização do TD. A constante α está relacionada com o tipo de conformação da cadeia polimérica em solução. Na condição não perturbada teta (θ), um polímero com cadeias lineares e flexíveis apresenta α igual a 0,5^{119, 121, 122}. Quando há uma boa interação entre polímero e solvente, um polímero com cadeias lineares e flexíveis apresenta α entre 0,5 e 0,8. Polímeros com cadeias rígidas apresentam valores de α maiores que 1¹¹³. Os valores de K e α podem ser obtidos a partir de um gráfico de $\log [\eta] \times \log [M]$. O coeficiente linear dessa curva é $\log K$ e o coeficiente angular é α .

Em soluções com diluição tendendo ao infinito, as interações entre as cadeias poliméricas desaparecem e os efeitos relacionados ao volume excluído dos segmentos moleculares tornam-se desprezíveis. Em outras palavras, uma parte de uma molécula longa não pode ocupar o espaço referente à outra parte da mesma molécula¹²³. Nessas condições, é possível determinar a distância entre pontas da cadeia polimérica em solução.

Nesse estudo, as informações sobre as dimensões moleculares em condições não perturbadas e informações sobre as interações polímero-solvente foram derivadas da extrapolação proposta por Kurata-Stockmayer-Fixman (KSF)^{123,124}:

$$[\eta] \cdot M^{-1/2} = K_0 + 0,51 \cdot B \cdot \Phi_0 \cdot M^{1/2} \quad \text{Equação 7}$$

Na equação 7, M é a massa molar do polímero, K_0 é uma constante que está relacionada com a distância entre pontas de cadeia em condições não perturbadas, B é uma constante na qual estão contidas informações sobre o parâmetro de interação polímero-solvente (χ_{ij}) e Φ_0 é a constante universal de Flory ($2,1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)¹²⁵. O valor do parâmetro B é maior quando a

interação polímero solvente é favorecida por aumento de temperatura ou por grupos funcionais similares contidos na molécula do solvente. Este comportamento pode ser semelhante ao encontrado para o segundo coeficiente virial determinado por experimentos de espalhamento de luz ¹²⁴, no qual sua magnitude é reflexo da interação polímero-solvente. O parâmetro B pode ser definido por:

$$B = \frac{2\nu^2 \cdot (1/2 - \chi_{ij})}{N_A \cdot V_l} \quad \text{Equação 8}$$

Na equação 8, ν é o volume específico do polímero, N_A é número de Avogrado e V_l é o volume molar do solvente, que para o THF é $81,095 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ¹²⁶.

Essas extrapolações semi-empíricas foram originalmente obtidas a partir de considerações teóricas do volume excluído, levando-se em consideração a viscosidade intrínseca e a massa molar do polímero¹²⁴.

O método descrito anteriormente foi utilizado para avaliar a magnitude da interação polímero-solvente em função das variáveis dos sistemas PS/POSS e também obter informações sobre a distância entre os finais de cadeia em condições não perturbadas, através de medidas de GPC com detector viscosimétrico *on-line*.

Como o parâmetro K_0 pode ser definido em condições não perturbadas, é possível correlacionar esta constante com dimensões da macromolécula, como a distância média quadrática entre pontas de cadeia, através da seguinte relação ¹²⁴:

$$K_0 = [\eta]_0 \cdot M^{1/2} = \Phi_0 \cdot \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} \quad \text{Equação 9}$$

Na equação 9, $[\eta]_0$ é a viscosidade intrínseca em condições θ , $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ é o valor quadrático médio da distância entre pontas de cadeia em condições não perturbadas^{122, 124}.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos híbridos de PS/POSS foram obtidas em um instrumento JEOL JSM 6060. As amostras foram preparadas

através de fratura criogênica (imersas durante 2h em nitrogênio líquido e fraturadas a frio) e posterior recobrimento com uma fina camada de ouro através da técnica de *sputter*. A tensão de aceleração usada foi de 20kV. A identificação do POSS na superfície das amostras foi realizada através do uso de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) no equipamento JEOL JSM 5800.

5.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As observações no espaço real relativo a morfologia fina do sistema PS/POSS foram conduzidas empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (JEOL JEM-1200 EX II) com uma tensão de aceleração de 80 kV. A preparação das amostras foi realizada através de cortes finos (~50nm) utilizando lâminas de vidro e diamante a temperatura ambiente, utilizando um ultramicrotomo RMC PowerTome XL. Os cortes coletados foram depositados sobre pequenas grades compostas por uma tela de cobre de 300 mesh (*grids*). Após esse procedimento as amostras foram submetidas a um tratamento com vapor de tetróxido de ósmio (OsO₄) (solução aquosa 1%) à temperatura ambiente durante 12h para contraste de fase.

5.9 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A radiação incidente nas amostras foi monitorada através de uma fotomultiplicadora e detectada por um detector marCCD 165 (8X8 binning) posicionado a 602 mm da amostra, produzindo um vetor de espalhamento de onda q ($q = 4\pi[\lambda(\sin \theta)]$) de 0,25 nm⁻¹ a 5,56 nm⁻¹, no qual λ é o comprimento de onda da radiação incidente (0,1488 nm) e θ é o ângulo de espalhamento. As intensidades de *background* e parasitas foram determinadas separadamente e posteriores subtrações foram realizadas nos espectros das amostras de PS/POSS. O tempo de exposição à radiação foi de 50 s para os nanocompósitos híbridos.

De acordo com a lei de Porod, para uma amostra com contornos de fases grosseiros a intensidade de espalhamento ($I(q)$) de uma curva de SAXS decresce em uma proporção de q^{-4} . Materiais poliméricos exibem esse desvio da lei de Porod, uma vez que o produto $q^4 I(q)$ não resulta em um valor constante. Ruland¹²⁷ mostrou um método para analisar os desvios da lei de

Porod, utilizando um modelo de duas fases conectadas por uma camada de transição. Através da análise do desvio das curvas de espalhamento em valores altos de q , a área específica interfacial (S/V) e o tamanho da interface podem ser determinados.

Para o caso de um sistema com duas fases ideais, não é possível determinar a espessura da interface. Na região onde a lei de Porod é satisfeita $I(q)$ diminui com uma função de q^4 na região de altos valores de q . A constante que descreve essa proporcionalidade entre a intensidade espalhada e o vetor de espalhamento elevado a quarta potência está relacionada à área total (S) das fronteiras entre as duas fases em um determinado volume de espalhamento por ^{128, 129}:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I_{id}(q)] = \frac{2\pi(\Delta\rho)^2 S}{q^4} \quad \text{Equação 10}$$

No qual $\Delta\rho$ é a diferença de densidade eletrônica entre as duas fases. Qualquer aplicação prática requer a medida da intensidade absoluta. Em um sistema com duas fases ideais, o invariante Q_{th} pode ser determinado por ^{130, 131}:

$$Q_{th} = (\Delta\rho)^2 \phi_1 \phi_2 \quad \text{Equação 11}$$

Onde ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas das fases. O invariante experimental (Q_{exp}) pode ser estimado através da integração da curva de $I(q)$ em função de q^2 , por:

$$Q_{exp} = \frac{1}{2\pi^2} \int_{q_i^2}^{q_f^2} I(q) q^2 dq \quad \text{Equação 12}$$

Para o caso de intensidade determinadas em unidades relativas, a equação 13 pode ser utilizada para determinar S/V .

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \frac{I_{id}(q) q^4}{Q_{exp}} = \frac{2\pi S}{\phi_1 \phi_2 V} \quad \text{Equação 13}$$

No qual, $I_{id}(q)$ é a intensidade ideal. Além disso, para um sistema contendo duas fases ideais a extensão da inomogeneidade de Porod, l_p pode ser dada por:

$$l_p = 4\pi\phi_1\phi_2 \frac{V}{S} \quad \text{Equação 14}$$

O sistema de duas fases contém inomogeneidades dentro de cada fase individual, devido à natureza atômica da matéria e as flutuações de densidade eletrônicas em todas as escalas de tamanho. Tais flutuações são decorrentes dos movimentos térmicos dos átomos¹²⁷. A intensidade decorrente de flutuações térmicas pode ser ajustada empiricamente através da relação proposta por Vonk^{132, 133} na região de altos valores de q ¹³²⁻¹³⁷:

$$I_B(q) = a + bq^n \quad \text{Equação 15}$$

Onde as constantes a , b e n são constantes ajustáveis (sem necessidade de serem números inteiros) da curva de espalhamento em altos valores de q . A curva ajustada pode ser extrapolada para valores de q menores para realização do procedimento de subtração da intensidade de *background* ($I_B(q)$) da intensidade observada no experimento.

Polímeros exibem grande flutuação de densidade eletrônica na região de Porod por não se tratarem de um meio contínuo e possuírem volumes livres em sua estrutura.

A intensidade espalhada na região de Porod após a remoção da contribuição de flutuação térmica de densidades nas duas fases pode ser aplicada para estimar o tamanho da interface, S/V e o invariante. Em um material com fronteira de fases difusas a equação que descreve a intensidade espalhada pode ser modificada resultando em^{129, 134, 136, 138}:

$$I(q) = I_{id}(q)e^{-\sigma^2 q^2} \quad \text{Equação 16}$$

Em que σ representa o desvio padrão da função de suavização Gaussiana. Através do gráfico de $\ln(q^4 I(q))$ vs. q^2 , o intercepto é igual a $\ln\left(\frac{2\pi S}{\phi_1\phi_2 V}\right)$ e o coeficiente angular é igual a

$-\sigma^2$. Considerando um perfil de densidade eletrônica sigmoïdal¹³⁹ a espessura interfacial, t , pode ser obtida a partir de σ por^{129, 140}:

$$t = \sqrt{2\pi\sigma} \quad \text{Equação 17}$$

Nesse trabalho, a espessura interfacial (t) e a área específica interfacial (S/V) foram estimadas através da solução das equações 13, 16 e 17 por meio de uso de regressão não linear utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt^{141, 142}.

5.10 Difração de Raios X (DRX)

Os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um equipamento Siemens D500 no modo de reflexão, utilizando radiação Cu K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Os dados foram coletados em uma faixa de 2θ entre 1-40° utilizando um passo de 0,5°/min. Para esse procedimento foram utilizadas amostras moldadas por injeção para o PS e nanocompósitos e pó para o POSS puro.

5.11 Análises Termogravimétricas (TGA)

Os experimentos termogravimétricos foram realizados em um equipamento SDT Q600 da TA Instruments em atmosferas inerte (N₂) e oxidativa (ar sintético) utilizando um fluxo de gás de 100mL.min⁻¹ na razão de aquecimento de 5°C min⁻¹.

A cinética de degradação termo-oxidativa foi realizada utilizando razões de aquecimento lineares de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹. Todos os experimentos foram realizados na faixa de temperatura entre 50°C e 800°C. A massa de amostra utilizada em todos os experimentos foi de aproximadamente 20mg. A temperatura do forno do equipamento para todas as medidas foi calibrada através da temperatura de fusão de metais padrões ($T_{m_{\text{indio}}} = 156,6^\circ\text{C}$ e $T_{m_{\text{zinco}}} = 419,4^\circ\text{C}$) utilizando o sinal da variação de temperatura do DTA.

5.11.1 Cinética de Degradação Termo-oxidativa

Na termogravimetria não-isotérmica/dinâmica, os dados de perda de massa são função da temperatura e do gradiente empregado no experimento. Em uma reação no estado sólido, o grau de conversão (α) em um experimento não-isotérmico pode ser dado por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$$

Equação 18

Na equação, m é a massa em cada instante a uma temperatura T , m_0 é a massa inicial e m_f a massa final do experimento.

O pressuposto básico da cinética de degradação térmica é a reação $A_{\text{solido}} \rightarrow B_{\text{solido}} + C_{\text{gas}}$, a expressão diferencial para a taxa de reação ($d\alpha/dt$) de um processo com uma única etapa reacional pode ser dado por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha)$$

Equação 19

Na equação (19), α é o grau de reação ou conversão, t é o tempo de reação, k é uma constante da taxa (cinética) e é dependente da temperatura absoluta (T), e $f(\alpha)$ é a função do modelo cinético dependente do grau de reação (α). A função $f(\alpha)$ descreve o mecanismo cinético do processo.

A combinação da equação (19) com a equação de Arrhenius leva a seguinte relação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha)$$

Equação 20

Os parâmetros como energia de ativação (E) e o fator de frequência (A) podem ser estimados através da relação de Arrhenius, em que R e T são a constante dos gases e a temperatura absoluta, respectivamente.

Como a temperatura da amostra pode ser controlada mediante determinada razão de aquecimento constante ($\phi = \frac{dT}{dt}$), o grau de conversão da reação pode ser analisado como uma função da temperatura. Nesse caso, existe uma dependência da temperatura e do tempo de aquecimento em relação à razão de aquecimento (ϕ) utilizada no experimento, dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \phi \frac{d\alpha}{dT} \quad \text{Equação 21}$$

A combinação das equações (20) e (19) leva a seguinte expressão geral que descreve a taxa da reação em um experimento não-isotérmico ¹⁴³:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Equação 22}$$

Diversos métodos foram desenvolvidos para a estimativa da energia de ativação em processos de degradação térmica. Entretanto, os parâmetros cinéticos estimados por diferentes métodos se assemelham quando avaliados em escalas semelhantes. Por outro lado a resolução da equação geral (Eq. 22) geralmente é realizada por meio de aproximações diferenciais ou integrais.

Realizando a integração em ambos os lados da equação diferencial (Eq.22) e rearranjando chega-se na função integral de conversão ($g(\alpha)$)¹⁴⁴:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{RT}} dT = \frac{AE}{\phi R} e^{-x} \left[\frac{\pi(x)}{x} \right] \quad \text{Equação 23}$$

A integral mostrada na Eq. (23) é chamada de integral de temperatura ou integral de Arrhenius. Esta expressão não possui solução analítica, sendo necessária a utilização de aproximações numéricas para sua utilização. Na Eq. (23), $\pi(x)$ é o termo de aproximação da integral de Arrhenius obtida pela integração da conversão (α) em função da temperatura (T) e $x = E/RT$. O processo de degradação de polímeros em geral, obedece às funções sigmoidais ou de desaceleração. Para diferentes mecanismos de reação no estado sólido, $g(\alpha)$ possui expressões distintas, as quais serão apresentadas na Tabela 3. Essas expressões podem ser utilizadas pra prever o mecanismo de reação no estado sólido que são reflexos das curvas termogravimétricas. Baseado na equação diferencial (22) e na equação integral (23), diferentes aproximações foram propostas para ajustar os experimentos termogravimétricos e com isso obter parâmetros, como energia de ativação e tipo de mecanismo que governa o processo cinético. Tais

aproximações são base do estudo de cinética da degradação termo-oxidativa dos nanocompósitos de PS/POSS apresentados nessa tese.

Os valores da função integral (Eq. 23) entre 0 e T_0 da função $e^{-\frac{E}{RT}}$ são normalmente considerados insignificantes (em relação aos limites da integral entre 0 e T). Dessa forma os limites da função integral (Eq. 23) passam a ser adotados entre 0 e T , que constituem uma simplificação aceitável se a reatividade não for muito alta (em outras palavras, se as temperaturas envolvidas no processo são significativamente maiores que a temperatura inicial) ¹⁴⁵.

A integral de Arrhenius conforme comentado possui alguns problemas quanto a sua resolução. Várias aproximações numéricas que variam sua complexidade e precisão têm sido propostas para resolver essa equação. Um grande número de abordagens matemáticas apresentadas na literatura propõe possíveis soluções para a integral de Arrhenius ^{145, 146}.

Cai e colaboradores ¹⁴⁷ obtiveram através da utilização do método *Pattern Search* uma aproximação numérica para integral de Arrhenius considerando um polinômio de grau um, conforme apresentado:

$$\pi(x) = \frac{x + 0,66691}{x + 2,64943} \quad \text{Equação 24}$$

A aproximação numérica proposta por Cai apresenta pequenos desvios em comparação com outras aproximações propostas na literatura ¹⁴⁷.

Substituindo a Eq. (24) na Eq. (23), e resolvendo a equação exponencial pela aplicação de logaritmo natural nos dois lados da equação, chega-se a uma equação para obtenção de parâmetros cinéticos em condições não isotérmicas ¹⁴⁷:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \cdot \frac{E + 0,66691.RT}{E + 2,64943.RT} \right] - \frac{E}{RT} \quad \text{Equação 25}$$

A equação 25 descreve o comportamento cinético de um único processo no estado sólido, onde a energia de ativação (E) e o fator pré-exponencial (A) são independentes do grau de conversão (α). Entretanto, para um processo de reação como a degradação termo-oxidativa uma abordagem de múltiplos passos de reação é necessária para obtenção de parâmetros da equação de Arrhenius em função do grau de reação, α

Os métodos isoconversionais permitem uma abordagem de sistemas complexos os quais tratam de múltiplos passos de reação, permitindo exprimir E como uma função de α ou $T_{\alpha(T)}$. A vantagem dos métodos isoconversionais sob condição não-isotérmica é que eles não exigem o conhecimento prévio do mecanismo cinético a fim de quantificar os parâmetros da equação de Arrhenius. A obtenção de parâmetros como energia de ativação é independente do modelo cinético que descreve o processo cinético. Esses métodos também são chamados de *model free* (MFK). Os métodos isoconversionais são baseados no princípio de que a forma da curva $g(\alpha)$ não precisa ser conhecida e pode ser eliminada pela comparação de um conjunto de dados de temperatura em um mesmo valor de conversão obtidos a partir de diferentes razões de aquecimento/resfriamento. Desde que, em um valor fixo de α a função $f(\alpha)$ seja válida para qualquer temperatura ou regime de temperatura, o método isoconversional é aplicável a cada intervalo de temperatura (ΔT) e conversão. Dessa forma, o método isoconversional pode descrever a cinética de um processo de reação no estado sólido baseado em cinéticas de múltiplas etapas, cada uma das quais está associada a um determinado valor de conversão (α)¹⁴⁸.¹⁴⁹. A utilização de métodos isoconversionais, para avaliação da cinética de decomposição térmica de materiais poliméricos e materiais multifásicos, como o caso abordado nessa tese, elucidada com mais clareza as mudanças no meio reacional, causadas principalmente por reações em pontos aleatórios e por heterogeneidade¹⁵⁰.

Utilizando a abordagem isoconversional a Eq. (25) pode ser rearranjada resultando em:

$$\ln \left[\frac{\phi}{T_{\alpha(T)}^2 \cdot \frac{E_{\alpha(T)} + 0,66691 \cdot RT_{\alpha(T)}}{E_{\alpha(T)} + 2,64943 \cdot RT_{\alpha(T)}}} \right] = \ln \left[\frac{A_{\alpha(T)} \cdot R}{E_{\alpha(T)} \cdot g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha(T)}}{RT_{\alpha(T)}} \quad \text{Equação 26}$$

Os subscritos $\alpha(T)$ apresentados na Eq. (26) são referentes a um dado grau de conversão (α). O primeiro termo do lado direito da Eq. (26) é considerado como sendo apenas um parâmetro ajustável. Assim, a Eq. (26) apresenta a dependência de E com α que pode ser obtida por métodos baseados na integral de conversão utilizando aproximações não-lineares a partir de um conjunto de dados cinéticos em diferentes razões de aquecimento.

Criado e colaboradores^{151, 152} obtiveram um método para determinar o mecanismo cinético de reações no estado sólido de múltiplos passos baseados na comparação de uma função

experimental chamada de $Z(\alpha(T))$ obtida a partir dos dados de $E_{\alpha(T)}$ com as curvas mestras obtidas dos modelos cinéticos diferenciais ($f(\alpha)$) e integrais ($g(\alpha)$) apresentados na Tabela 3. Este método tem sido utilizado com sucesso em estudo de cinética de degradação térmica e de reticulação de polímeros^{150, 153, 154}.

Criado e colaboradores^{151, 152} assumiram que a função $Z(\alpha(T))$ é obtida através da convolução matemática dos modelos de reação no estado sólido diferencial ($f(\alpha)$) e integral ($g(\alpha)$)¹⁵⁴:

$$Z(\alpha(T)) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad \text{Equação 27}$$

A curva experimental da função $Z(\alpha(T))$ pode ser obtida através da combinação da Eq. (24) com a Eq. (23) e Eq. (19):

$$Z(\alpha(T)) = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{T}{\phi} \cdot \pi(x) \quad \text{Equação 28}$$

Criado e colaboradores^{151, 152, 155} propuseram que a resolução da função experimental $Z(\alpha(T))$ (Eq.(28)) normalmente é realizada utilizando as aproximações propostas por Senum e Yang. Nesse trabalho a aproximação utilizada foi um polinômio de ordem oito para expressão de $\pi(x)$:

$$\pi(x) = \frac{x^7 + 70x^6 + 1.886x^5 + 24.920x^4 + 170.136x^3 + 577.584x^2 + 844.560x + 357.120}{x^8 + 72x^7 + 2.024x^6 + 28.560x^5 + 216.760x^4 + 880.320x^3 + 1.794.240x^2 + 1.572.480x + 403.200} \quad \text{Equação 29}$$

De acordo com Perez-Maqueda e colaboradores¹⁵⁵, o desvio percentual resultante da utilização da aproximação numérica proposta por Senum e Yang que foi utilizada nessa tese é menor que $10^{-11}\%$ quando $x > 20$.

A Eq. (28) pode ser resolvida a partir de um conjunto de dados experimentais de $d\alpha/dt|_{\alpha(T)}$, utilizando os valores $E_{\alpha(T)}$ obtidos através do uso da Eq. (26) e aproximação numérica $\pi(x)$ (Eq. (29)).

Tabela 3. Mecanismos cinéticos de estado sólido e suas expressões algébricas diferenciais ($f(\alpha)$) e integrais ($g(\alpha)$) correspondentes

Mecanismo cinético	Modelos cinéticos	
	$f(\alpha) = \frac{1}{k(T)} \frac{d\alpha}{dt}$	$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t$
<i>Nucleação e crescimento</i>		
Avrami-Erofeyev, n= 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 e 4.	$n(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/n}$
<i>Geométrico</i>		
Reação controlada pela fronteira, n= 0, 1/2 e 2/3	$(1-\alpha)^n$	$\frac{(1-(1-\alpha)^{1-n})}{1-n}$
<i>Ordem de reação</i>		
F ₁ : Primeira ordem (nucleação randômica com um núcleo sobre uma particular individual)	$(1-\alpha)$	$-ln(1-\alpha)$
F ₂ : Segunda ordem (nucleação randômica com dois núcleos sobre uma particular individual)	$(1-\alpha)^2$	$[(1-\alpha)^{-1}] - 1$
F ₃ : Terceira ordem (nucleação randômica com três núcleos sobre uma particular individual)	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}] - 1$
<i>Difusão</i>		
D ₁ : Uma dimensão	$1/2\alpha$	α^2
D ₂ : Duas dimensões (Equação de Valensi)	$\frac{1}{-ln(1-\alpha)}$	$[(1-\alpha).ln(1-\alpha)] + \alpha$
D ₃ : Três dimensões (Equação de Jander)	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D ₄ : Três dimensões (Equação de Ginstling Brounshtein)	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]}$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$

5.12 Análise Termo-dinâmico Mecânica (DMTA)

Os experimentos de DMTA foram realizados em um equipamento DMA Q800 fabricado pela TA Instruments utilizando a geometria de flexão com um ponto engastado (*single cantilever*). As dimensões das amostras analisadas foi mantida em 20x12,6x3,2mm³, os quais foram obtidos da parte central de corpos de prova moldados por injeção. Os experimentos foram realizados dentro do regime viscoelástico linear usando uma amplitude de deformação de 0,1%.

Para os experimentos de varredura de temperatura utilizou-se frequência fixa de 1Hz na faixa de temperatura de -100 a 150°C. Os experimentos de varredura de frequência foram realizados utilizando variação de frequência de 0,01 a 50Hz e temperaturas isothermas de 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120°C.

5.12.1 Determinação do volume livre

Eyring¹⁵⁶ foi o primeiro a descrever que movimento molecular no estado sólido depende da presença de buracos e regiões onde há vazios na estrutura do material. Quando uma molécula se move até um buraco, ela troca de lugar resultando no aparecimento deste buraco em outra região. Para um segmento de polímero se deslocar de seu local para um sítio vizinho o volume vazio deve existir. O movimento molecular não pode proceder sem a presença de buracos. Uma importante teoria que envolve o desenvolvimento quantitativo do volume livre exato em sistemas poliméricos foi introduzida por Fox e Flory¹⁵⁷. Eles estudaram a transição vítrea (T_g) e o volume livre do poliestireno como uma função da massa molar e tempo de relaxação. Para um polímero com massa molar infinita o volume livre específico (v_f) pode ser expresso em uma temperatura, T, acima da T_g por:

$$v_f = K + (\alpha_R - \alpha_G)T \quad \text{Equação 30}$$

No qual K é o volume livre a 0K, α_R e α_G representam os coeficientes de expansão no estado elástico (*rubbery state*) e vítreo (*glassy state*) respectivamente. Fox e Flory constataram que mesmo abaixo da T_g as relações de temperatura e volume específico eram válidas para todas as amostras de poliestireno. Simha e Boyer em seguida, descreveram o volume livre específico na T_g ¹⁵⁸:

$$v_f = v - (v_{0,R} + \alpha_G T_g) \quad \text{Equação 31}$$

Definindo o volume específico (v) como sendo a soma do volume do estado elástico extrapolado a 0K ($v_{0,R}$) mais o produto do coeficiente de expansão do estado elástico pela temperatura (T).

$$v = v_{0,R} + \alpha_R T$$

Equação 32

Substituindo a Eq. (32) na Eq. (31), como resultado chega-se a Eq. (33) a qual quantiza o valor de K_I , um parâmetro experimental encontrado como sendo constante em uma série de polímeros¹⁵⁸.

$$(\alpha_R - \alpha_G)T_g = K_I = 0,113$$

Equação 33

As variáveis extrapoladas a 0K, mostradas nas equações acima, são decorrentes de extrapolações lineares dos coeficientes de expansão térmica para o estado elástico e vítreo, como ilustrado no diagrama da Figura 14. A variável quantizada K_I leva diretamente a constatação de que o volume livre na temperatura de transição vítrea é constante, 11,3% para um grande número de polímeros estudados por Simha e Boyer¹⁵⁸. O valor de 11,3% para o volume livre é um valor elevado em relação aos encontrados atualmente, ele foi obtido através de cálculos teóricos, mas foi o primeiro. Muitos compostos orgânicos simples têm um aumento de cerca de 10% do volume na fusão. Outros trabalhos relatam que a estimativa inicial de volume livre é de cerca de 2%¹⁵⁹.

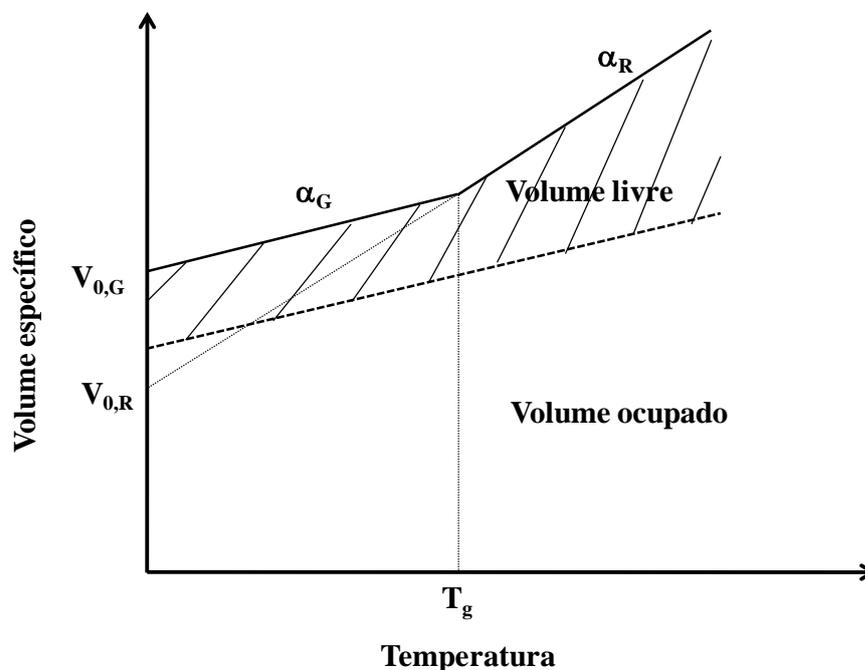


Figura 13. Diagrama de volume específico em função da temperatura, ilustrando o conceito de volume livre, baseado em¹⁵⁹

O volume livre abaixo da temperatura de transição vítrea é praticamente constante só havendo basicamente movimentos de vibração. Na temperatura de transição vítrea uma grande porção de cadeias poliméricas adquirem movimentos de translação e rotação, resultando no aumento do volume livre. O fluxo de cadeias, que implica em uma forma de movimento molecular, também requer uma quantidade de volume livre, portanto, uma relação analítica entre o polímero na região de fluxo e o volume livre tem um papel importante na compreensão da teoria do volume livre na transição vítrea. A viscosidade, η , volume ocupado, V_0 e volume livre, V_f podem ser relacionados através da equação de Doolittle¹⁶⁰:

$$\eta = Ae^{\left(\frac{BV_0}{V_f}\right)} \quad \text{Equação 34}$$

Onde, A e B na Eq. (34) são constantes. Aplicando logaritmo natural em ambos os lados da Eq. (34) resulta em:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{BV_0}{V_f} \quad \text{Equação 35}$$

No qual a fração de volume livre, f , é definida como: $V_f / (V_0 + V_f) \approx V_f / V_0 (V_0 \gg V_f)$, dessa forma, a Eq.(35) pode ser rescrita como sendo:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{f} \quad \text{Equação 36}$$

Na T_g a fração de volume livre é denominada f_g e esta fração aumenta acima da transição vítrea proporcionalmente com a diferença entre os coeficientes de expansão dos estados elástico e vítreo ($\alpha_f = \alpha_R - \alpha_G$). A fração de volume livre em qualquer temperatura acima da T_g é dada pela Eq. (37):

$$f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad \text{Equação 37}$$

Substituindo a Eq. (37) na Eq.(36), a viscosidade em qualquer temperatura T , η_T , pode ser relacionada com a viscosidade na T_g , η_{T_g} através da equação 38.

$$\ln \left(\frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} \right) = \ln a_T = B \left(\frac{1}{f_T} - \frac{1}{f_g} \right) \quad \text{Equação 38}$$

Na Eq. (38) a_T é chamado de fator de deslocamento e B é uma constante. A Eq. (37) é substituída na Eq. (38), onde é possível obter várias formas da Eq.(39). Como resultado tem-se a conhecida forma da equação de Williams-Landell-Ferry (WLF)¹⁶¹, a qual foi utilizada nessa tese para estimativa do volume livre.

$$\log a_T \equiv \frac{\log \eta_T}{\log \eta_{T_r}} = \frac{-C_1^r (T - T_r)}{C_2^r + T - T_r} \quad \text{Equação 39}$$

No qual o subscrito r é referente à temperatura de referência, nessas condições C_1^r e C_2^r são apenas constantes. Quando a temperatura de referência é a T_g o subscrito r é trocado por g e as constantes C_1 e C_2 possuem valores fixos de 14,4 e 51,6 respectivamente, conforme mostrado por Williams e colaboradores¹⁶¹. Nessas condições o valor de f_g é 0,025 ($C_1^g = B / 2,303 f_g$) tomando B como sendo uma unidade. O valor de α_f encontrado para muitos polímeros é da ordem de $4,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ($C_2^g = f_g / \alpha_f$). Esses valores foram tomados como sendo constantes para muitos polímeros, entretanto não é isso que a literatura tem observado^{61, 64, 162}. A determinação do volume livre pode ser feita pela combinação de dois tipos de experimentos, um para determinação da T_g (varredura de temperatura) e outro para determinação dos valores de a_T (varredura de frequência) por meio da construção de curvas mestras utilizando do princípio de sobreposição tempo-temperatura. Na determinação do volume livre a equação WLF é adotada como sendo:

$$\log a_T = \frac{-(B / 2,303 f_g)(T - T_g)}{(f_g / \alpha_f) + T - T_g} \quad \text{Equação 40}$$

A transição vítrea de materiais poliméricos também pode ser tratada através da teoria termodinâmica. Entretanto essa abordagem não será utilizada nessa tese.

5.13 Reologia Oscilatória de Baixa Amplitude de Deformação (SAOS)

O comportamento reológico dos materiais na região de escoamento, foi analisado em um reômetro oscilatório Anton Paar MCR 101 equipado com geometria de cone e placa de 25mm e 1°. As análises foram conduzidas a 190°C em atmosfera de nitrogênio com uma distância entre cone e placa fixa de 0,05mm. O regime viscoelástico linear foi determinado através de um experimento de varredura de tensões/deformações. Os experimentos em regime oscilatório foram realizados utilizando varredura de frequências (0,5 a 500 rad/s), utilizando deformação controlada de 1%, conforme determinado em experimentos anteriores de varredura de amplitude de tensão/deformação. As medidas foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados experimentais e teóricos deste trabalho. Os resultados serão apresentados em forma de gráficos, esquemas e tabelas.

6.1 Nanocompósitos de PS/POSS

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes às diferentes condições de processamento das amostras de PS/POSS em reômetro de torque. Na Figura 14 são ilustradas curvas de torque em função do tempo utilizando três velocidades de processamento para a amostra PS/POSS 98/2 com e sem adição de 2% de estireno.

Quando o polímero é introduzido na câmara de mistura, o sólido granulado oferece certa resistência à livre rotação dos rotores, portanto o torque aumenta. Nesta etapa é caracterizado o período de carregamento. Quando essa resistência é ultrapassada, o torque necessário para girar os rotores diminui e atinge um estado estável por um curto intervalo de tempo. Quando a transferência de calor é suficiente para amolecer completamente o núcleo das partículas de polímero, o torque diminui e chega a um novo regime, o regime de estado estacionário^{163, 164}.

A determinação do intervalo de início do estado estacionário pode ser realizada através da diferenciação da curva de torque versus tempo, conforme proposto por Freire e colaboradores¹⁶³, segundo a relação:

$$\frac{dM}{dt} = 0 \qquad \text{Equação 41}$$

Através dessa relação é possível estabelecer um ponto de potência que tenda a ser mais próxima a zero. Este conceito foi utilizado para estabelecer o tempo mínimo de homogeneização de mistura entre dois polímeros¹⁶³. Neste trabalho as menores variações de potência foram atingidas no intervalo de tempo de processamento entre 14 e 15 minutos, dessa forma, os valores de torque estabilizado e temperatura média ao final do processamento foram estimados através da média nesse intervalo de tempo.

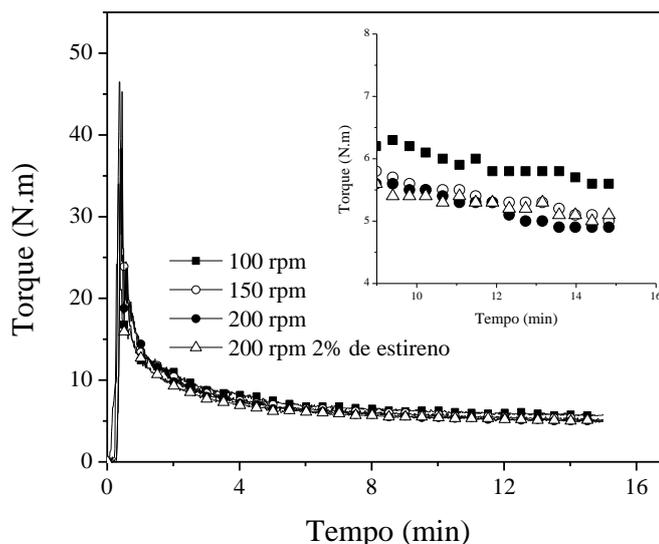


Figura 14. Curvas de torque vs. tempo para a amostra PS/POSS 98/2

O valor do torque é uma grandeza que é proporcional à viscosidade do polímero durante o intervalo de mistura¹⁶⁵. O aumento de temperatura em relação à adotada no experimento dá uma noção do ganho de calor viscoso que o polímero adquire por ação mecânica dos rotores. Na Tabela 4 são mostrados os valores do torque estabilizado, temperatura média para as amostras de PS/POSS processadas em diferentes condições de processamento, quantidade de DCP e com adição de estireno.

A adição de POSS causou uma pequena redução no torque estabilizado para as amostras processadas a 100, 150 e 200 rpm sem adição de estireno. A adição de estireno resultou em maiores valores de torque para as amostras com POSS. Como esperado, o aumento da velocidade de processamento contribuiu com uma maior quantidade de calor viscoso para os materiais processados, já que a temperatura ao final do processamento foi maior para os processamentos a 200rpm.

A tendência de redução do valor de torque estabilizado comparando as diferentes velocidades de processamento pode dar indicio de um comportamento reológico pseudoplástico do sistema PS/POSS. Em outras palavras, quando aumenta a taxa deformacional, a viscosidade apresenta redução¹⁶⁶⁻¹⁶⁹. A região de pseudoplasticidade é bem conhecida por ser descrita por uma lei de potências (descreve a redução da viscosidade com aumento da taxa deformacional). No geral o processamento de materiais poliméricos é realizado em condições que a viscosidade do fluido obedece a uma lei de potências^{166, 168}:

Tabela 4. Parâmetros obtidos do processamento em reômetro de torque

PS/POSS (m/m)	Teor de estireno (%m)	Razão mássica DCP/POSS	<i>N</i> (rpm)	Torque (N m)*	Temperatura (°C)#
100/0	-	0	100	6,7	201,1
99/1	-	0,05	100	6,1	200,5
98/2	-	0,05	100	5,5	201,7
95/5	-	0,05	100	5,8	201,9
100/0	-	0	150	5,7	206,7
99/1	-	0,05	150	5,6	206,1
98/2	-	0,05	150	5,1	205,9
95/5	-	0,05	150	5,4	205,3
100/0	-	0	200	5,1	210,2
99/1	-	0,05	200	5,1	209,4
98/2	-	0	200	5,1	210,8
98/2	-	0,025	200	5,1	210,4
98/2	-	0,05	200	5,0	209,6
98/2	-	0,1	200	5,0	209,8
98/2	-	0,2	200	5,0	209,6
98/2	-	0,5	200	4,8	209,4
98/2	-	1,0	200	4,8	209,7
95/5	-	0,05	200	4,8	208,5
100/0	2,0	0	200	4,7	209,1
99/1	2,0	0,05	200	5,4	210,6
98/2	2,0	0,05	200	5,1	210,3
95/5	2,0	0,05	200	5,4	210,1

* Valores de torque médio medido entre 14-15 minutos, com precisão de 0,1 Nm.

Valores de temperatura média calculado entre 14-15 minutos, com precisão de 0,1°C.

A presença do POSS como observado em outros sistemas poliméricos¹⁷⁰⁻¹⁷³ causa efeito de plastificação. Neste sistema o POSS também é um reagente que participa de uma reação radicalar. Dessa maneira, não é possível atribuir efeitos de redução de torque a somente a

plastificação, mas sim há uma competição entre a ligação do POSS e cisão de cadeias do poliestireno. Demais conclusões sobre quebra de cadeia serão discutidas posteriormente nos resultados de GPC.

Em misturas de policarbonato (PC) com POSS do tipo T8 com oitos substituintes fenilas, Sánches-Soto e colaboradores ¹⁷² observaram uma redução acentuada na temperatura de transição vítrea. Os autores atribuíram o fenômeno ao efeito plastificante do POSS no policarbonato, provocado pela redução da densidade de empacotamento local em torno das partículas de POSS. Os trabalhos de Kopesky e colabores ^{170, 171, 174} e Soong ¹⁷³ e colaboradores com polímeros como poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(metacrilato de metila) a presença do POSS com substituintes metacrílicos em seus vértices também causa a plastificação do sistema. Entretanto o fenômeno de plastificação é sempre acompanhando por redução na temperatura de transição vítrea, já a lubrificação de polímeros é acompanhado pela redução de viscosidade e não de T_g .

O reômetro de torque possui algumas características distintas em relação aos demais reômetros, por possuir geometrias capazes de induzir o material durante o processamento a um contra fluxo. Este equipamento não possui somente componente deformacional, mas também elongacional ¹⁷⁵. O fluxo elongacional chega a alinhar 90% das cadeias poliméricas e o deformacional cerca de 50% ^{176, 177}. Sendo assim, as reduções nos valores de torque estabilizado causados pelo aumento de velocidade e adição de estireno possuem contribuição de alinhamento de cadeias, calor viscoso e outros.

As condições de processamento com o aumento de taxa deformacional, velocidade de rotores e velocidade de roscas no processamento de polímeros, são fatores descritos por alterarem de forma significativa a dispersão de nanocargas ¹⁷⁸ e microestrutura de misturas poliméricas¹⁷⁹.

A Figura 15 ilustra as curvas de distribuição de massa molar para as amostras processadas a 100 rpm. A amostra PS apresentou pequena fração mássica de moléculas com massa molecular até 1000 g/mol. A adição de POSS e DCP resultou em uma leve redução de fração de moléculas com massa acima de 200.000 g/mol. Distribuições de massas molares monomodais foram observadas para todas as amostras processadas a 100rpm. O pico da amostra de PS apresentou-se levemente deslocado para direita, região na qual há frações de moléculas com maior massa molar.

É bem comentado na literatura que a modificação de alguns polímeros como o polipropileno ^{180, 181} no estado fundido causa redução de massa molar devido à cisão de carbonos

β . A redução destas cisões de cadeia pode ser minimizada através do uso de agentes de transferência de cadeia ⁹⁷. Já em outros polímeros olefínicos como polietilenos ¹⁸² a recombinação de macro-radicaís ocasiona a formação de estruturas gelificadas. Para o poliestireno ¹⁸³⁻¹⁸⁵, na funcionalização com anidrido maleico, as mudanças de massa molecular são atribuídas a reações de reticulação e degradação.

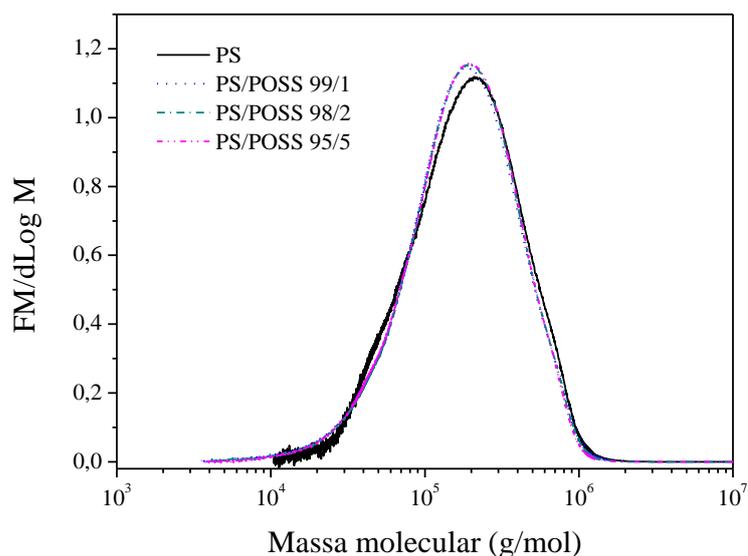


Figura 15. Curvas de distribuição de massas molares para as amostras processadas a 100rpm sem estireno (DCP/POSS = 0,05)

Passaglia e colaboradores ¹⁸⁵ estudaram reações de enxertia de grupos polares em poliestireno atático via processamento reativo no estado fundido. Os autores observaram redução de massa molar numérica (M_n) do poliestireno pela adição de diferentes teores de DCP. A simples adição de DCP 1% molar ao PS resultou em uma redução de M_n de 80.500 g/mol para 35.000 g/mol. A polidispersão do sistema apresentou um leve aumento em virtude de reações de recombinação de macro-radicaís. Para as reações de enxertia com dietilmaleato (DEM) e 4-caboxilbensulfonil azida (CBSA) também foi observado redução de M_n , porém esta redução foi de 80.500 g/mol para 60.200 g/mol pela adição de 12% mol. de DEM.

No sistema estudado nessa tese há indícios da ocorrência de reações competitivas, como: cisões de cadeias do PS, recombinação de fragmentos de cadeia oriundos de reações de cisão e inserção de unidades de POSS. O equilíbrio termodinâmico entre estas reações é basicamente ditado pelas condições de alimentação e temperatura do sistema. Em altas temperaturas as

reações de degradação são favorecidas⁹⁷, também há aumento da quebra de cadeias por efeitos termo-mecânicos^{186, 187}.

As curvas de distribuição de massas molares para as amostras de PS/POSS processadas a 150rpm são mostradas na Figura 16. Através da curva de distribuição de massas molares, foi possível observar que as máximas intensidades de fração mássica (FM) de moléculas para as amostras com POSS foram deslocadas levemente para a esquerda.

Para as amostras processadas a 200rpm também foi observado esse tipo de comportamento, conforme apresentado na Figura 17.

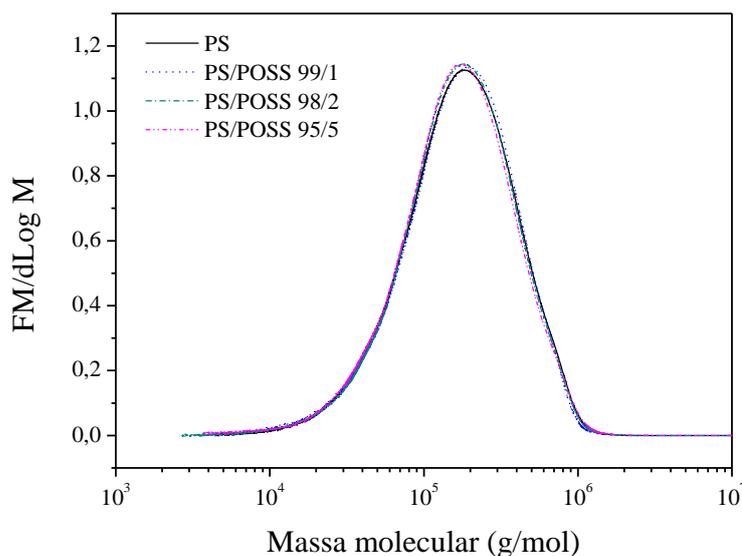


Figura 16. Curvas de distribuição de massas molares para as amostras processadas a 150rpm sem estireno (DCP/POSS = 0,05)

As máximas intensidades para as amostras processadas a 150 rpm e 200 rpm apresentaram deslocadas levemente para esquerda, ou seja, para região de menores massas molares. Através desses resultados fica evidenciado o efeito provocado pelo aumento da velocidade de processamento, que é de causar uma pequena redução de massa molar. As curvas de distribuição de massas molares das amostras processadas a 150 e 200rpm também apresentaram forma monomodal.

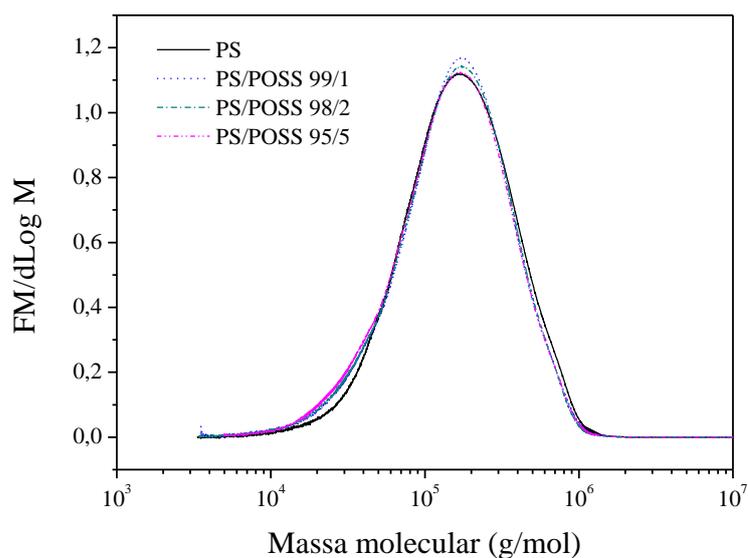


Figura 17. Curvas de distribuição de massas molares para as amostras processadas a 200rpm sem estireno (DCP/POSS = 0,05)

Assim como comentado no trabalho de Passaglia e colaboradores¹⁸⁵ quando se usa uma elevada razão de monômero/polímero (mantendo constante a razão de monômero/iniciador) para diferentes concentrações de peróxido é observado uma alta redução de massa molar. Este efeito é parcialmente reduzido quando há a presença de um monômero, pois este acaba reagindo com PS antes da cisão das cadeias.

A presença de radicais livres induz a reações de degradação e ligação de POSS ao PS, porém por se tratar de uma molécula grande, o silsesquioxano pode somente ligar-se no final da cadeia. Este tipo de observação também foi verificado em reações de enxertia de anidrido maleico (AM) em poliestireno. Nesse tipo de reação, as distribuições dos terminais de cadeias são descritos como um equilíbrio rápido entre as cisões de cadeia e a recombinação dos macro-radicaís.

Li e colaboradores¹⁸³ estudaram reações de enxertia de anidrido maleico em poliestireno sindiotático em solução de 1,1,2-tricloroetano a 110°C e observaram a presença de ligações cruzadas sem a ocorrência de cisões de cadeia. Por outro lado, Jo e colaboradores¹⁸⁴ observaram uma redução significativa na massa molar na modificação de poliestireno atático no estado fundido, assim como Passaglia e colaboradores observaram¹⁸⁵.

A Figura 18 mostra as curvas de distribuição de massa molecular para as amostras de PS/POSS 98/2 processadas a 200rpm com diferentes quantidades de peróxido de dicumila. O aumento da razão mássica DCP/POSS, resultou na redução de massa molecular. Os valores

máximos de $FM / dLogM$ apresentaram um pequeno deslocamento para esquerda nas maiores razões DCP/POSS. No ponto onde $FM / dLogM$ é máximo o valor de massa molecular refere-se a massa molecular numérica média (M_n). A presença de maior quantidade de DCP resulta no aumento da cisão de cadeias.

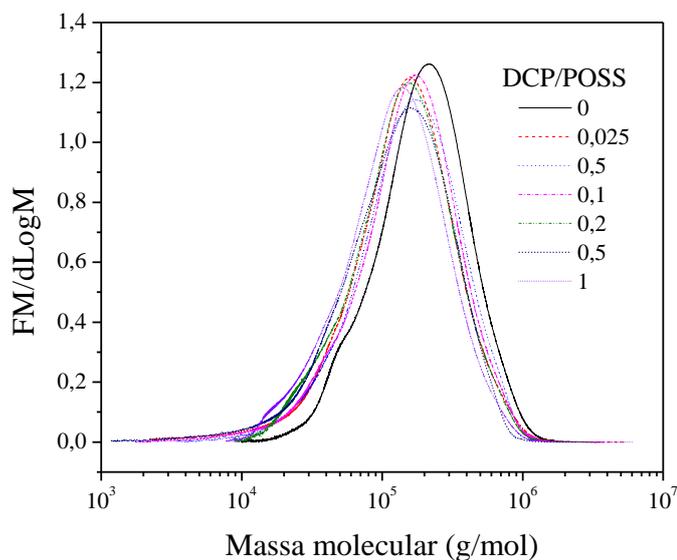


Figura 18. Curvas de distribuição de massas molares para PS/POSS 98/2 processada a 200rpm sem estireno com variação da razão mássica DCP/POSS

A presença de iniciador de reação que geram radicais livres causa redução de massa molecular por meio de reações paralelas^{9, 188}. Em situações onde ocorre aumento na conversão de reações de enxertia e pouca quebra de cadeias, acaba ocorrendo minimização das reações de cisão β ¹⁸⁹ que contribuem na redução da massa molecular. Esse fenômeno de redução de massa molecular na modificação de polímeros é observado para o polipropileno na modificação com anidrido maleico e silano^{82, 180}.

As curvas de distribuições de massa molecular para o sistema PS/POSS o qual foi adicionado estireno são ilustradas na Figura 19. A adição de estireno deslocou os máximos valores de $FM / dLogM$ para direita, na região de maior massa molecular. Também foi notado um aumento da fração de moléculas com maior massa molecular para as amostras que contém POSS. Para amostra de PS foi notado uma redução acentuada de massa molecular e alargamento da curva de distribuição quando adicionado estireno. Para as amostras que contém POSS foi

observado um aumento progressivo de massa molecular. A amostra com 5% de POSS apresentou maior valor de massa molecular.

Este comportamento de aumento de massa molecular está ligado diretamente com possível aumento da reação de enxertia. A presença de estireno beneficia esse tipo de reação, pois esse monômero acaba atuando como agente de transferência de radical. No entanto, na presença somente de estireno no PS, acaba gerando uma grande quantidade de radicais que originam grande quantidade de reações de cisão de cadeia via carbonos beta. A modificação de polímeros na presença de um agente de transferência de cadeia como estireno ou também chamada modificação assistida por estireno, já tem sido empregada com sucesso na modificação de outros polímeros como polipropileno que sofrem reação de cisão beta^{83, 84}.

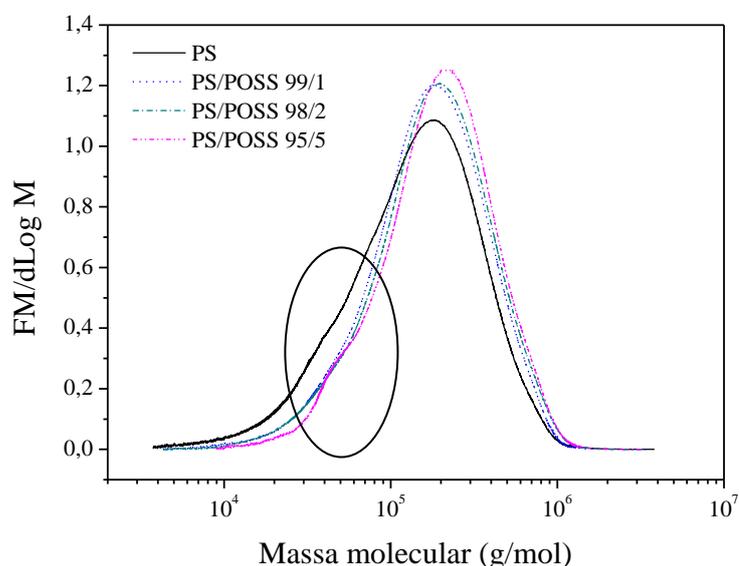


Figura 19. Curvas de distribuição de massas molares para as amostras processadas a 200rpm com estireno (DCP/POSS = 0,05)

A completa solubilidade dos materiais apresentados neste trabalho sugere que praticamente não houve a formação de estruturas com ligações cruzadas, mas somente uma competição entre a quebra e a ligação do POSS. A adição de estireno resultou no aparecimento de um ombro, que poderia ser resultado de homopolimerização. A modificação via radicais livres nem sempre resulta na completa solubilidade dos materiais. Fabris e colaboradores estudaram a modificação de polietileno de baixa densidade com silano contendo grupos vinil através do

processamento reativo na presença de peróxido de dicumila e observaram a formação de estruturas gelificadas no polímero ¹⁸².

Em estudos realizados por Passaglia e colaboradores ¹⁸⁹ em reações de enxertia de maleato de dietila e anidrido meleico em copolímeros triblocos de estireno-*b*-(etileno-*co*-1-buteno) (SEBS). Os autores observaram que a completa solubilidade dos copolímeros após a reação e o aumento de massa molecular indicava que não havia presente no sistema ligações cruzadas. Eles relatam que a conversão desta modificação é limitada. Este limite está ligado ao fato de que as reações de modificação nos blocos estirênicos são mais limitadas devido à seletividade às cadeias alifáticas. Os radicais benzílicos são muito mais estáveis que os alifáticos, sendo assim, estas reações de modificação podem ser seletivas pela ordem de estabilidade dos radicais. A baixa eficiência em processos de modificação dessa natureza pode estar ligada a estabilidade dos macroradicaís estirílicos por ressonância e por impedimento estérico para inserção da unidade monomérica ¹⁹⁰.

Como esperado a maior velocidade de processamento implica no aumento de taxa deformacional e por sua vez ganho em energia cisalhante e elongacional ao sistema. Estes ganhos de energia além de proporcionar aumento de energia viscosa, causam redução em M_w , como mostrado na Figura 20. Para as amostras processadas sem a adição de estireno a polidispersão (M_w/M_n) ficou em torno de 2. A adição de estireno resultou em um pequeno aumento no valor de polidispersão para amostra de PS passando para 2,3, já quando foi adicionado POSS foi notada uma pequena redução para 1,8.

A degradação termomecânica induzida pelos rotores durante o processamento dos nanocompósitos de PS/POSS também contribui na redução da massa molecular. Essa redução se torna mais evidente quando a massa molecular dos polímeros é maior que “massa molecular limite (M_{lim})”. Este conceito refere-se a um valor de massa molecular onde a degradação das cadeias não é possível, em outras palavras é necessário que a cadeia tenha um tamanho mínimo para que as forças mecânicas surtam mais efeitos. A massa molecular limite foi descrita como sendo correspondente ao comprimento crítico molecular para difundir através da aplicação de uma força mecânica sem causar quebra nas ligações covalentes ^{191, 192}. Para o poliestireno linear M_{lim} é de cerca de 65.000g/mol¹⁹¹, valor menor que os encontrados para o sistema PS/POSS, portanto a degradação termomecânica contribui na redução da massa molecular. No entanto, isolar os efeitos relativos à redução da massa molecular mostrados para as amostras processadas a 100, 150 e 200rpm não é uma tarefa trivial, uma vez que diferentes reações de cisão e enxerto de POSS ocorrem ao mesmo tempo.

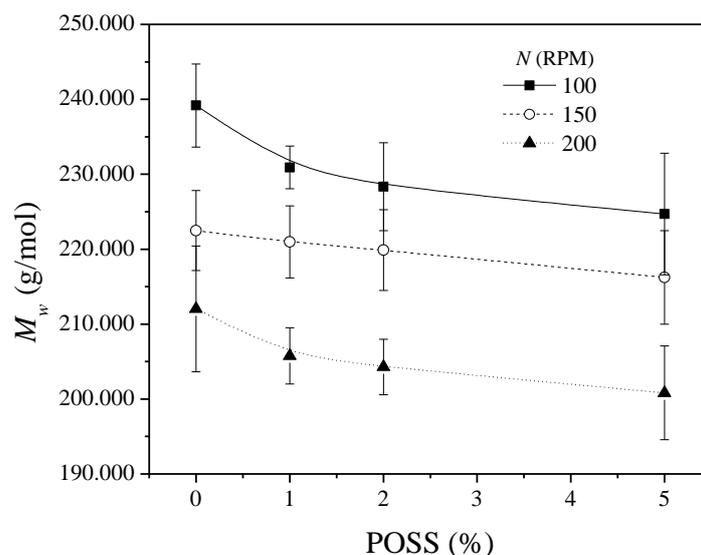


Figura 20. Massa molecular numérica ponderal *versus* quantidade de POSS processadas em diferentes velocidades sem adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)

Para o PS puro o qual foi adicionado 2% de estireno o valor de M_w encontrado foi de aproximadamente ~ 195.000 g/mol, um valor menor que para a amostra de poliestireno sem adição de estireno (~ 212.000 g/mol), conforme mostrado na Figura 21. A adição de estireno ao PS puro resulta na aceleração de reações degradativas e por consequência redução de massa molecular. Os radicais formados pela adição de estireno (estirila) abstraem rapidamente os carbonos terciários. A ligação covalente nos carbonos terciários demanda de menor energia para abstração de hidrogênio que nos carbonos secundários^{9, 188}. O carbono terciário do poliestireno, por exemplo, é mais estável a ataque radicalar que o carbono terciário do polipropileno¹⁹³. A presença de grandes quantidades de radicais no meio reacional maximizam as reações de transferência de cadeia, originando grande quantidade de cisão de cadeia via carbono beta e redução de massa molecular. Entretanto a adição de estireno ao poliestireno na presença de um ácido de Lewis resulta em aumento de massa molecular, devido a reações de polimerização catiônica que ocorrem no meio¹⁹⁴.

Na Figura 21 fica evidente o efeito da adição de estireno no processamento reativo do sistema PS/POSS. Na presença de uma estrutura com capacidade de reagir como o POSS os valores de massa molecular numérica ponderal apresentam tendência de aumento. Conforme comentado anteriormente, para o sistema que não foi adicionado estireno é notado uma leve

tendência de redução nos valores de M_w . O estireno atua como agente de transferência de radical, dessa maneira o POSS que possui grande impedimento estérico pode ligar-se covalentemente ao poliestireno, resultando na minimização das reações de degradação e possível aumento na conversão da reação de enxertia.

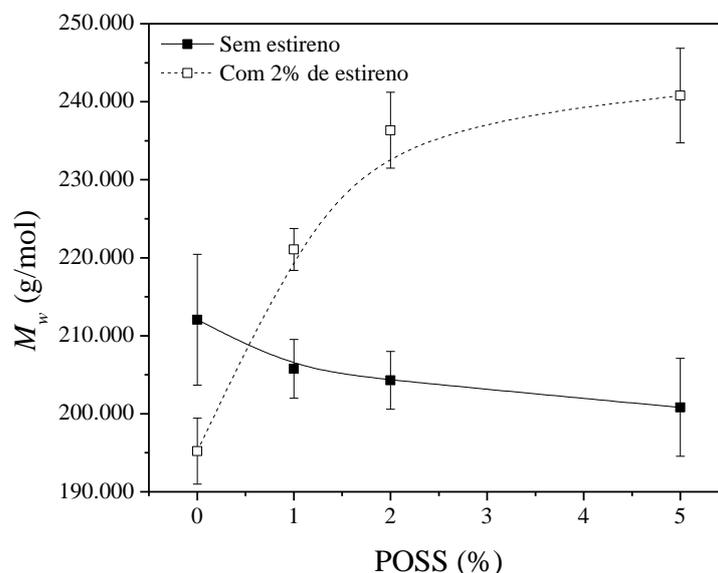


Figura 21. Massa molecular numérica ponderal *versus* quantidade de POSS para amostras processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)

Os espectros de RMN ^1H para o PS não processado (PS_{AP}) e poliedro oligomérico silsesquioxano (POSS) são apresentados na Figura 22. Os experimentos foram realizados utilizando tetrametilsilano (TMS) com referência ($\delta=0$). Na região entre 6,2 a 7,5 ppm são observados os hidrogênios aromáticos para o poliestireno ¹¹⁶. Para o POSS, os sinais dos hidrogênios aromáticos são deslocados levemente para esquerda. Em virtude do poliestireno utilizado no trabalho ser fornecido na forma de grânulos, é provável que esta amostra tenha sido processada para dar forma aos grânulos. Por ser um polímero não aditivado observa-se sinais na região de 5-6,2 ppm relativo a hidrogênio de duplas ligações que podem ser oriundos de cisão de cadeia ou monômero residual do processo de síntese. Os sinais relativos aos deslocamentos químicos de 1-2,5 ppm são relativos aos hidrogênios alifáticos, sendo denominados de hidrogênios metínicos e metilênicos ¹⁹⁵.

O POSS possui um substituinte metacrílico polimerizável, o qual fica claro pela localização dos hidrogênios vinílicos em 5,49 e 6,05 ppm e o hidrogênio de éster em 4,12ppm (-O-CH₂)^{114, 115}. Os sinais 1-2,5ppm são relativos a hidrogênios alifáticos do POSS ¹¹⁴.

Nas Figuras 23 a) e b) são apresentados os RMN ¹H para as amostras de poliestireno não processada e processadas a 100, 150 e 200rpm com e sem adição de estireno. Na Figura 33 a) são mostrados os espectros num panorama geral, já na Figura 23 b) é mostrada a região ampliada de 6,2 ppm a 5ppm. O efeito da degradação termomecânica fica evidente na região ampliada para amostra de poliestireno. Em estudos de modelagem de reações de degradação de poliestireno chega a ocorrer cerca de 4500 reações químicas e 93 tipos de fragmentos poliméricos de baixa massa molecular ⁹.

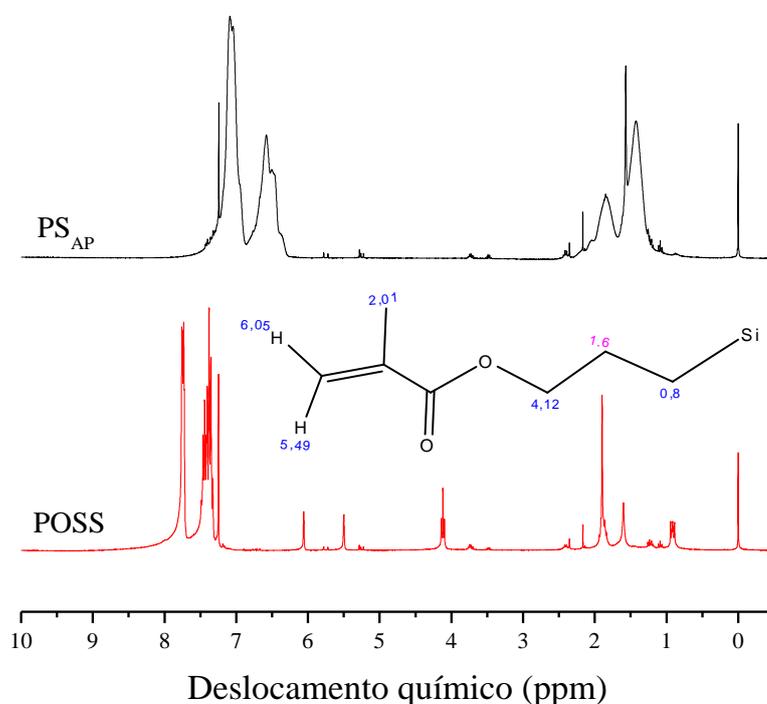


Figura 22. RMN ¹H para as amostras de PS não processada e POSS

Para as amostras processadas nas velocidades de 150 e 200rpm com e sem adição de estireno é observado o surgimento de um sinal em 5,55 ppm e 6,1ppm que são provenientes das reações de cisão que ocorre no poliestireno durante o processamento. Os sinais presentes na amostra não processada e nas demais amostras também fazem parte de um tipo de espécie originado durante o processamento. Esse tipo de reação de quebra de ligações C-C do polímero

resulta na geração de espécies radicalares. Na Figura 24 são apresentados dois tipos de quebra de cadeia, a cisão randômica (a) e a cisão com terminação de cadeia (b).

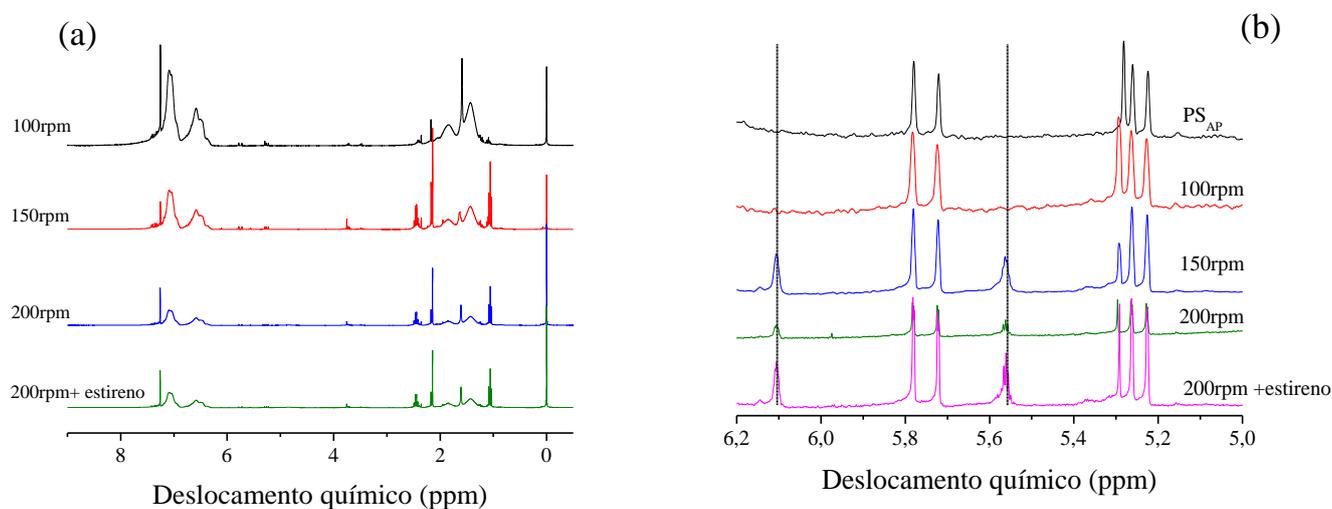


Figura 23. RMN ¹H para amostra de poliestireno não-processada e processadas a 100, 150 e 200 rpm com e sem a adição de estireno

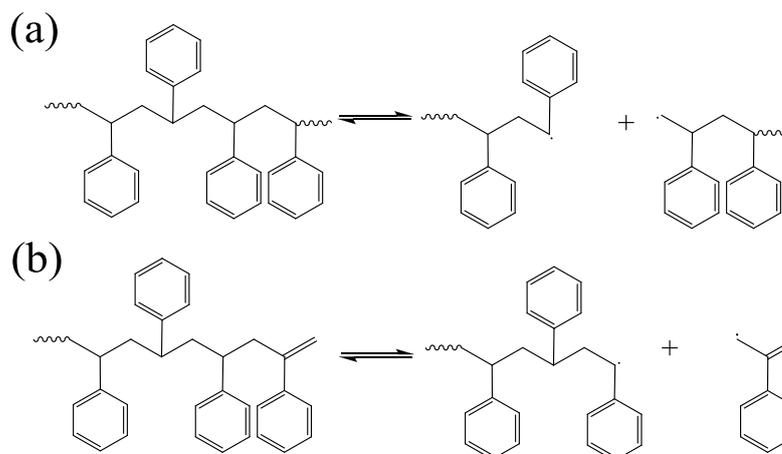


Figura 24. Esquema de reação de iniciação de cisão para o poliestireno, baseado em

188

Na reação (a) mostrada anteriormente é formada dois tipos de espécies de radicais, o radical benzílico com forte estabilização por ressonância e um radical primário. Na reação (b), assim como na (a) é formado radical secundário benzílico e o radical alil benzeno estabilizado por ressonância.

A reação (b) aumenta de importância durante o processo degradativo, pois há um aumento na quantidade de terminações com a redução da massa molecular com a formação de

inúmeras espécies insaturadas, como as formadas pela propagação de reações de cisão β ^{9, 188}. Outras reações como: recombinação de macro-radicais (mais comuns), fissão de ligações carbono hidrogênio, abstração de hidrogênio, adição radicalar, transferência de 1,5-hidrogênio e desproporcionamento podem ocorrer no poliestireno⁹.

As Figuras 25 a) e b) apresenta os espectros de RMN ¹H para a amostra PS/POSS 98/2 processada a 100, 150 e 200rpm com e sem a adição de estireno. Na Figura 25 a) são observados os sinais de deslocamento químico para os hidrogênios aromáticos (δ entre 6,2-7,5), hidrogênios vinílicos, hidrogênio referente a éster e sinais de prótons alifáticos para as amostras processadas em diferentes condições.

A Figura 25 b) mostra uma região ampliada do espectro de RMN ¹H relativa aos hidrogênios vinílicos, para amostras processadas a 100, 150 e 200 rpm com e sem a adição de estireno. O sinal do próton em 6,1 ppm desapareceu para as amostras processadas a 200 rpm com e sem a adição de estireno. Esse desaparecimento pode ser causado pela maior agitação do sistema, que resulta no aumento da probabilidade de reação entre os macro-radicais, com os produtos das reações de cisão β , cisão por terminação e desproporcionamento. Para todas as amostras foram observados sinais em 6,05 e 5,49 ppm, que são os mesmos sinais encontrados para os hidrogênios vinílicos do POSS. O aparecimento de tais sinais na mesma posição que os sinais encontrados para o POSS mostram que uma parcela do POSS adicionado não reage com o PS durante o processamento. A quantificação da fração de POSS não reagida poderia ser realizada via RMN ¹H, entretanto a relação sinal/ruído é muito maior que nos resultados para a determinação da quantidade total de POSS presente na amostra. Outro fator é que o PS quando degradado apresenta sinais de ligações duplas próximo aos sinais do POSS, podendo ocorrer sobreposição de sinais. Por esta razão é que foi adotado o procedimento para estimativa da conversão de enxertia apresentado na seção experimental do trabalho.

Os resultados de RMN ¹H mostrados na Figura 26 para amostra PS/POSS 95/5 processadas em diferentes condições foram semelhantes aos encontrados para a amostra com 2% de POSS. Da mesma maneira, ocorre o desaparecimento de sinais relacionados com hidrogênios vinílicos, demonstrando que ocorrem reações com essas espécies.

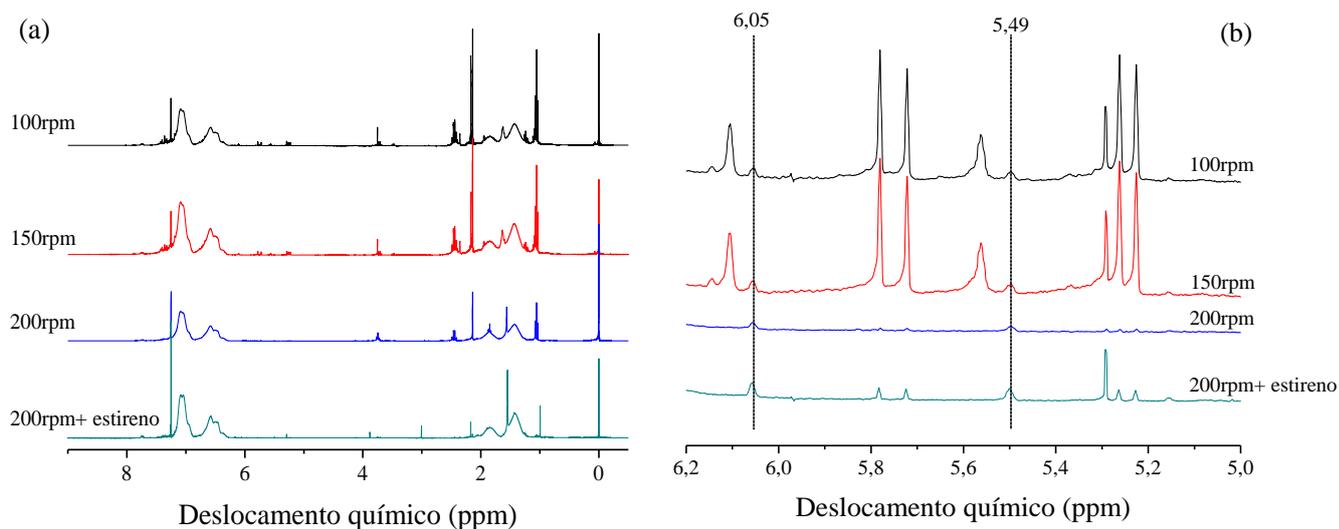


Figura 25. RMN ^1H para amostra de PS/POSS 98/2 processadas a 100, 150 e 200 rpm com e sem a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)

Como nas amostras processadas a 200 rpm sem adição de estireno há uma maior redução na massa molar e o surgimento de moléculas de menor massa, seria esperado um aumento na concentração de macro-radicaís no meio. Dessa maneira, uma maior quantidade de reações de cisão resultaria em uma maior densidade de hidrogênios vinílicos. Por o PS formar radicaís persistentes em conjunto com as reações com POSS é que as duplas ligações formadas a partir da cisão de cadeia podem ser consumidas por efeitos térmicos e termo-mecânico, permanecendo no meio na forma de radical e reagindo para formar grupos cromóforos que originam o amarelamento do polímero¹⁹³. Isso explica o desaparecimento de alguns sinais relativos a prótons vinílicos. Wei e colaboradores¹⁹⁶ defendem que a coloração amarelada no poliestireno durante a degradação é devido à forte absorção de uma cadeia longa de dialdeídos conjugados formados pela reação de abertura de anel resultante da reação com oxigênio nos anéis aromáticos.

Os espectros de ^{13}C para as amostras de POSS, e amostras processadas a 200rpm de PS e PS/POSS 95/5 com e sem a adição de estireno são apresentados na Figura 27. Para o POSS são observados os sinais de carbono de carbonila em 167,2ppm, em 136 ppm é observado o sinal de carbono etilênico, já de 134ppm a 127ppm são observados os sinais relacionados aos carbonos aromáticos dos substituintes do POSS. Em 125,2 ppm é observado o sinal relativo ao carbono vinílico¹⁹⁵. Os demais sinais encontrados entre 71 a 8 ppm são relativos a carbono alifáticos. Os sinais observados na região de 76,8ppm são relacionados ao sinal do clorofórmio deuterado¹⁹⁷.

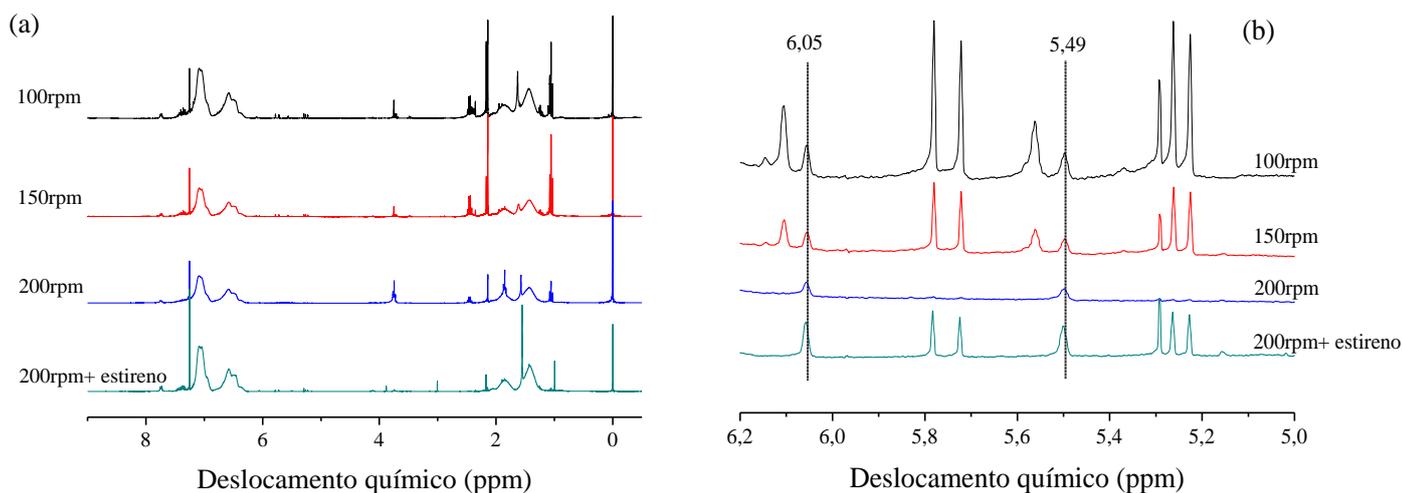


Figura 26. RMN ^1H para amostra de PS/POSS 95/5 processadas a 100, 150 e 200 rpm com e sem a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)

Para a amostra de poliestireno e a amostra 95/5 processados a 200rpm sem adição de estireno é observado um sinal em aproximadamente 209,6 ppm relativo ao grupo carbonila^{198, 199}. Este sinal pode estar relacionado a reações degradativas que ocorrem durante o processamento. Na região entre 126ppm a 148 ppm são observados os sinais relativos aos carbonos aromáticos²⁰⁰. Os carbonos alifáticos do poliestireno são encontrados na região de 39,5-41 ppm e 41-47 ppm²⁰¹. Para o nanocompósito com estireno foram observados sinais semelhantes à amostra sem estireno. Nas amostras de nanocompósitos não foram mais observados os sinais 136 e 125,2 ppm, que são associados a ligação dupla do POSS. Somente sinais dos carbonos aromáticos do POSS em 134 a 127ppm são observados. Como os sinais dos carbonos aromáticos são próximos para o PS e POSS uma sobreposição em alguns sinais acaba sendo inevitável. Os sinais do carbono metilênico entre 41-47 ppm para o poliestireno atático correspondem a uma gama de sinais que são resultados da sequencia configuracional do polímero, da mesma forma que os sinais para o carbono de fenila localizado entre 145-148ppm²⁰².

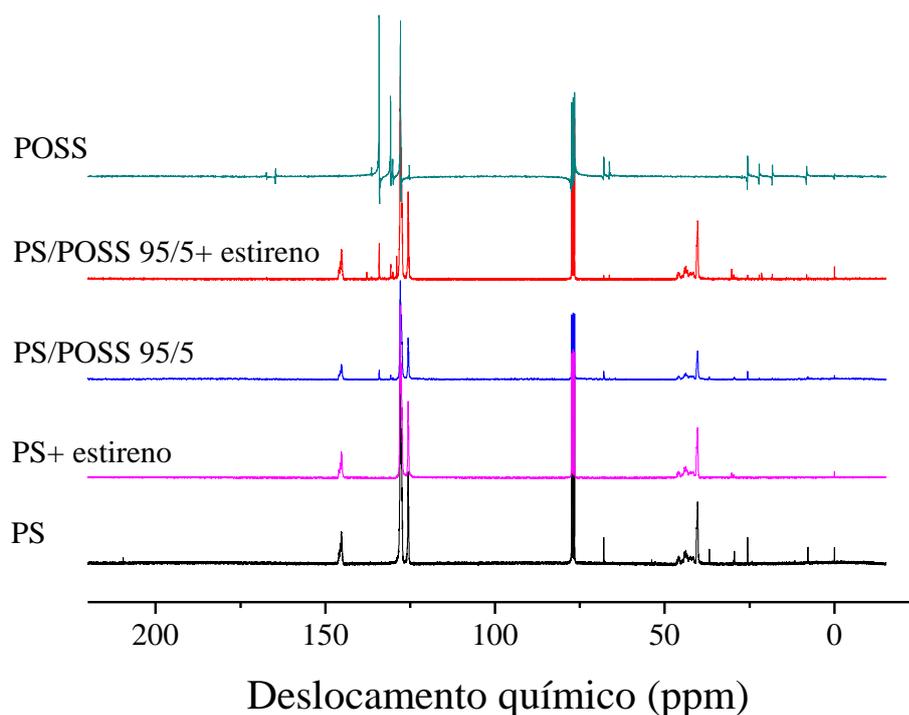


Figura 27. RMN de ^{13}C para amostras de POSS e amostras de PS e PS/POSS 95/5 com e sem a adição de estireno processadas a 200rpm (DCP/POSS = 0,05)

Os espectros ampliados na região entre 144 a 147 ppm para as mesmas amostras são mostrados na Figura 28. O carbono **1** derivado do anel aromático é um carbono assimétrico e é sensível a inserção de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica. A ressonância desse carbono possui diferentes deslocamentos químicos, que são relacionados à microestrutura do poliestireno ²⁰³.

Pedroza e colaboradores ²⁰³ estudaram a influência do tratamento físico na microestrutura por RMN ^{13}C em poliestireno atático. O surgimento de diferentes seqüências de *pentads* (quintetos) foi observado quando o polímero foi submetido à moldagem por compressão, resfriamento rápido e moldagem por evaporação de solvente. Os autores reportaram uma série de deslocamentos químicos para a seqüência configuracional da microestrutura determinados através de diastereoisômeros *m* e *r*. O sinal encontrado em 144,94 ppm está relacionado com a seqüência *rrr*, já o encontrado em 145,04 ppm com *mrr*, e o sinal em 145,13 ppm com a seqüência *mrrm* conforme os resultados apresentados na literatura ²⁰³.

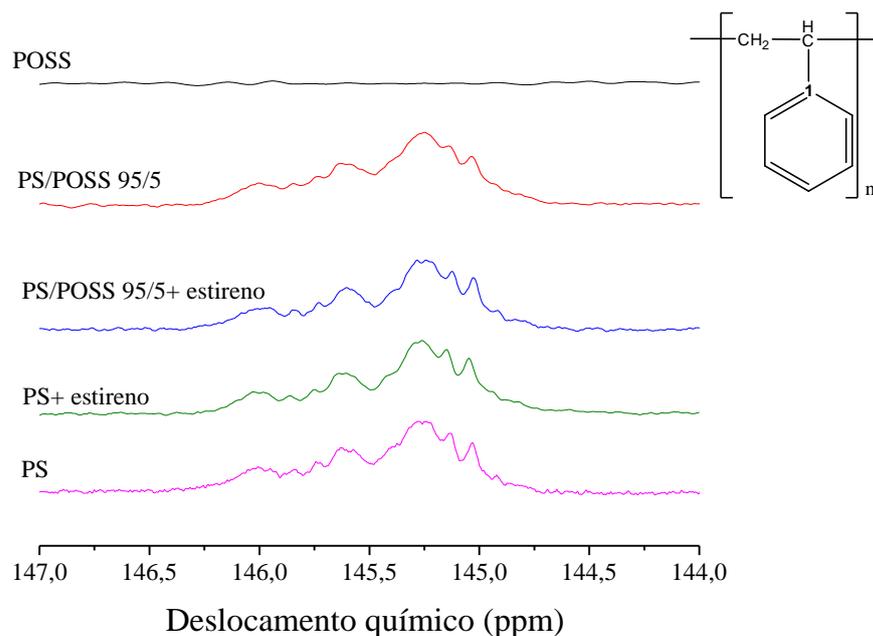


Figura 28. RMN de ^{13}C do POSS puro e amostras de PS, PS/POSS 95/5 com e sem a adição de estireno processadas a 200rpm ampliada da região de 147 a 144 ppm

Não foi possível observar mudanças significativas na região aumentada do espectro de RMN ^{13}C demonstrando que possivelmente o POSS está ligando somente nos terminais de cadeia, entretanto esta técnica não possui sensibilidade para afirmar que a ligação é preferencial nos terminais. Por se tratar de reações complexas que ocorrem simultaneamente a análise dos resultados de RMN acaba sendo dificultada.

Algumas reações que podem ocorrer durante a reação de enxertia do POSS no poliestireno são ilustradas no esquema da Figura 29. Na etapa (a) há formação de dois radicais livres por molécula de iniciador²⁰⁴. Esses radicais abstraem um átomo de hidrogênio dando origem ao macroradical estirila que é termodinamicamente favorável (b)¹⁸⁸. Esses macroradicais podem reagir com o POSS ou estireno (c) levando a inserção destes na cadeia polimérica. As espécies radicalares formadas podem abstrair de hidrogênio de outra parte da cadeia ou de outra cadeia resultando na formação de macro-radicais (macro-radical A). O macroradical formado pode ainda sofrer reações de cisão no carbono β (d). Essas reações de cisão causam redução de massa molecular. Para razões molares inferiores a 20 de monômero e iniciador (DCP), Passaglia e colaboradores¹⁸⁵ acreditam que a reação de cisão β é favorecida. Na cisão β (d) a degradação origina macro-radicais $\sim \text{CH}_2^\bullet$ e macromoléculas com terminais com dupla ligação. Além disso, o macroradical $\sim \text{CH}_2^\bullet$ pode reagir com o POSS (e) dando origem a

uma macromolécula com POSS na terminação. A adição de estireno ao sistema somente transferiria a posição do radical, resultando assim em um possível aumento da conversão da reação.

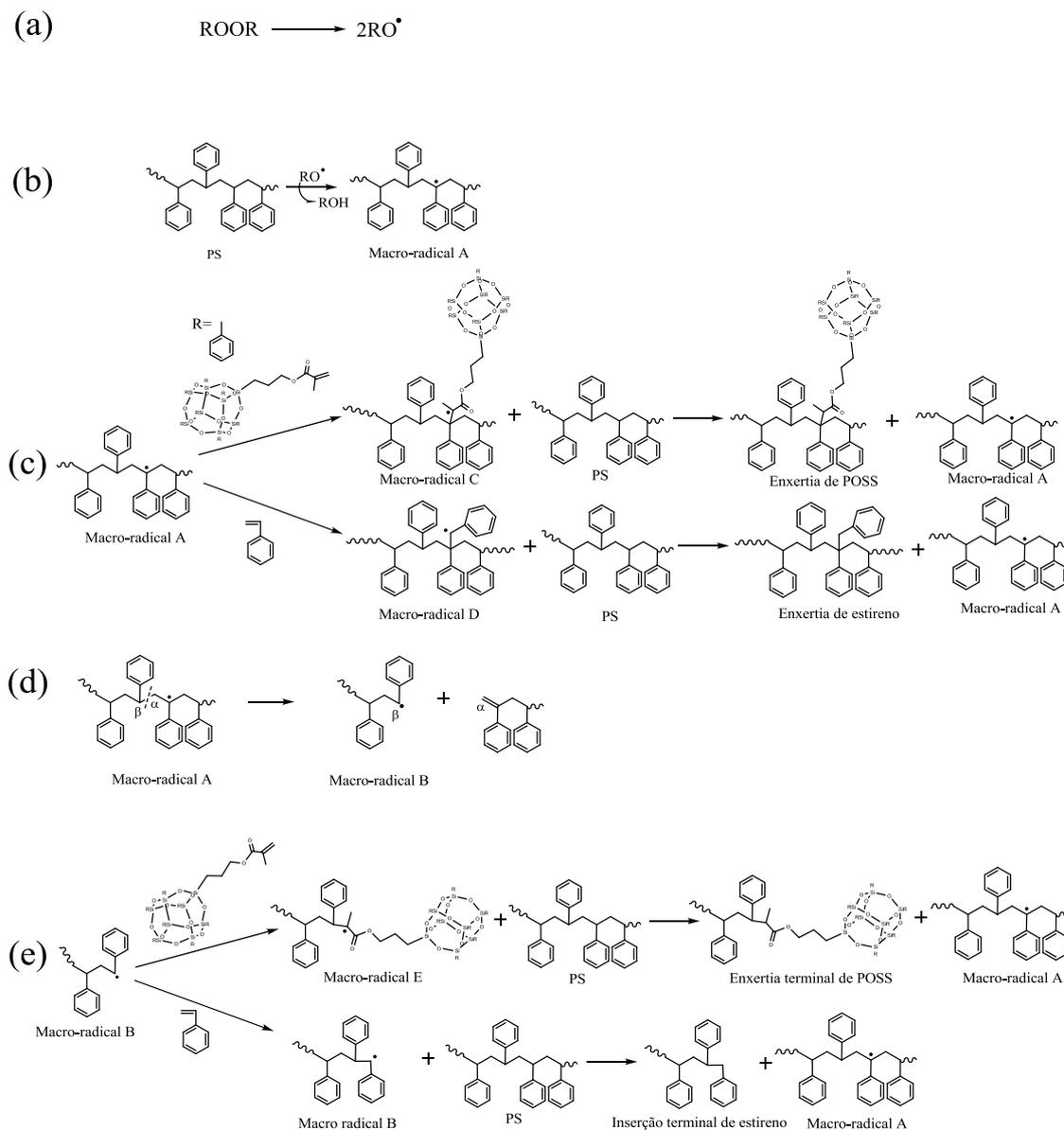


Figura 29. Esquema de reação para o sistema PS/POSS

Os resultados de GPC com a adição de estireno já mostraram uma animadora tendência de aumento de conversão, uma vez que ao invés de redução de massa molecular, foi notado um aumento contínuo com a adição de POSS. Os resultados relativos à conversão dos sistemas PS/POSS serão discutidos mais adiante no trabalho.

6.2 Determinação do grau de conversão da reação de enxertia

A determinação da conversão da reação de enxertia do POSS no poliestireno foi realizada conforme o procedimento apresentado na seção 5.5. Na Figura 30 são apresentados exemplos de espectros de RMN ^1H utilizadas na quantificação total de POSS presente na amostra e também cromatogramas de GPC relativo ao detector de índice de refração utilizado para separar a fração de POSS que não reagiu.

Outras metodologias empregadas na quantificação das reações de enxertia seria através de análises elementar ⁹¹ ou utilizando técnicas como RMN ^{29}Si ^{205, 206} e retroespalhamento Rutherford (RBS) ¹⁸⁰. Porém estas técnicas citadas só poderiam ser usadas no caso de total separação da fração de POSS não reagida da fração ligada ao polímero. Muitas vezes essa não é uma tarefa muito simples, principalmente no caso específico deste trabalho em que o polímero e poliedro utilizados possuem parâmetro de solubilidade muito próximo, ou seja, praticamente os solventes utilizados para um solubilizam o outro. Considerando o método de contribuição de grupos²⁰⁷ e volume molar de Fedors, o parâmetro de solubilidade para o PS encontrado foi de $10,10 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$. Para o POSS considerando apenas os grupos ligados ao poliedro que são responsáveis pela solubilidade, o valor encontrado foi de $9,73 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$.

Na Figura 30 a) é apresentado os espectros de RMN ^1H para as amostras de PS/POSS processadas a 150rpm sem a adição de estireno. Na Figura 30 b) é ilustrado uma curva de GPC para essa mesma amostra. A fração de PS+PS-*g*-POSS eluiu em torno de 20min e a de POSS não reagida em torno de 36min, conforme comentado anteriormente.

Na Tabela 5 são ilustrados os valores das quantidades de POSS total presente na amostra conforme a determinação feita por RMN ^1H . Nessa mesma tabela também é apresentado à quantidade de POSS não reagida determinada via GPC. O aumento da velocidade de processamento resultou em diferenças menores que 10% nos valores da fração de POSS não reagida para as amostras sem estireno, já em relação à amostra com estireno a diferença chega próximo a 16% para o sistema com 5% de POSS. Entretanto quando foi adicionado estireno ao sistema, foi possível notar que a fração separada após o processamento é menor que as demais amostras. Aparentemente a adição de maior quantidade de DCP ao sistema não resultou em grande incremento de conversão, mas somente contribuiu nas reações de cisão de cadeia, conforme mostrado na Figura 31 para amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm.

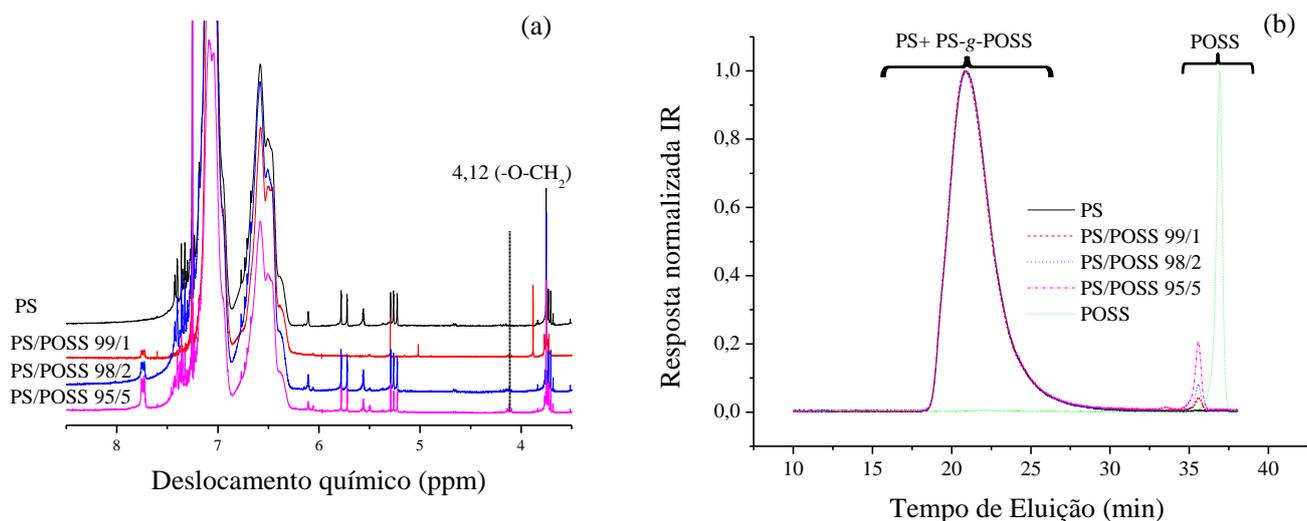


Figura 30. a) RMN ^1H e b) Cromatogramas de GPC para as amostras de PS/POSS processadas a 150rpm sem adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)

As estruturas de POSS podem homopolimerizar, conforme estudo mostrado por Lichtenhan e colaboradores²⁰⁶. O POSS metacrílico do tipo T8 quando polimerizado em tolueno a 60°C utilizando AIBN como iniciador resulta em um homopolímero contendo 104 unidades de POSS. Da mesma forma que os POSS metacrílicos, os poliedros oligoméricos silsesquioxanos com radicais polimerizáveis do tipo estirila também podem ser homopolimerizáveis²⁰⁵. A copolimerização com 4-metil estireno desse tipo de estrutura foi realizada com sucesso em solução utilizando tolueno a 60°C e AIBN como iniciador. Outras técnicas de polimerização radicalar com transferência atômica de radical (ATRP) também resultam na formação de homopolímeros de POSS¹¹⁴.

Nesse trabalho, a conversão da reação não levou em consideração possíveis reações de homopolimerização, mas somente a fração enxertada no PS. A possível fração homopolimerizada foi contabilizada em conjunto com a fração não reagida.

Através dos dados mostrados na Tabela 5 e por meio da equação (3) é possível determinar a conversão da reação de enxertia do sistema PS/POSS. Na Figura 31 é apresentado o grau de conversão em massa molecular média ponderal em função da razão mássica de DCP/POSS para a amostra de PS/POSS 98/2 processada a 200rpm sem adição de estireno. O aumento da razão mássica DCP/POSS resultou em um pequeno aumento na conversão de enxertia. A amostra a qual não foi adicionado DCP, a qual teve a reação iniciada pelos radicais provenientes da degradação termomecânica converteu 21% do total do POSS adicionado.. Nas razões DCP/POSS entre 0,025 e 0,1 foi notado que os valores de M_w permaneceram estáveis, ou

seja é um indicativo que nesse região é possível obter um bom balanço entre a enxertia e cisão de cadeias. Nos maiores valores da razão DCP/POSS foi notado que a conversão da reação de enxertia pouco aumentou, entretanto as reações de quebra de cadeia acabam sendo favorecidas.

Tabela 5. Quantidade total adicionada ($POSS_{RMN}$) e não reagida ($POSS_{GPC}$) de POSS

PS/POSS	Teor de estireno (%)	N (RPM)	Razão mássica DCP/POSS	$POSS_{RMN}$ (mol%)	$POSS_{GPC}$ (%)
100/0	-	100	0	-	-
99/1	-	100	0,05	0,74	0,70
98/2	-	100	0,05	1,41	1,30
95/5	-	100	0,05	4,26	3,40
100/0	-	150	0	-	-
99/1	-	150	0,05	0,75	0,60
98/2	-	150	0,05	1,42	1,20
95/5	-	150	0,05	4,07	3,20
100/0	-	200	0	-	-
99/1	-	200	0,05	0,75	0,60
98/2	-	200	0	1,81	1,50
98/2	-	200	0,025	1,64	1,29
98/2	-	200	0,05	1,67	1,29
98/2	-	200	0,1	1,76	1,29
98/2	-	200	0,2	1,81	1,31
98/2	-	200	0,5	1,81	1,29
98/2	-	200	1,0	1,76	1,20
95/5	-	200	0,05	4,34	3,30
100/0	2,0	200	0	-	-
99/1	2,0	200	0,05	0,86	0,65
98/2	2,0	200	0,05	1,82	1,30
95/5	2,0	200	0,05	4,55	2,85

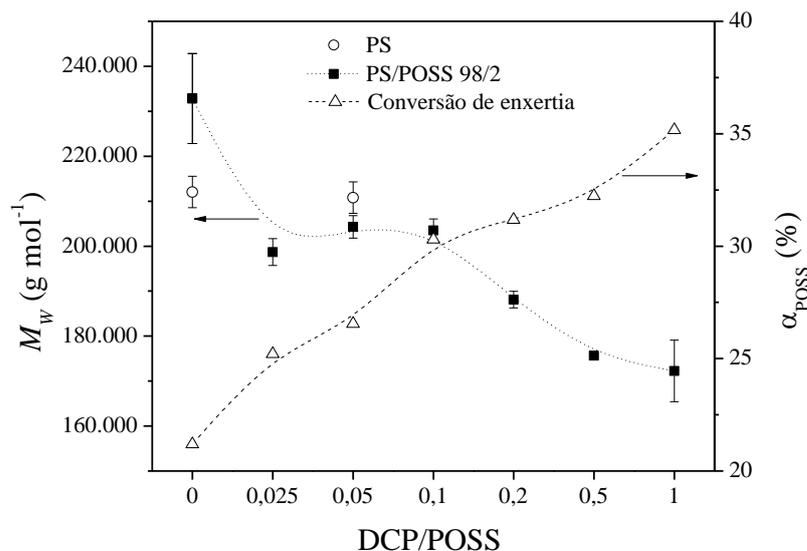


Figura 31. M_w e conversão de enxertia (α_{POSS}) em função da fração mássica de DCP/POSS para amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm

A baixa eficiência da reação de enxertia, mesmo com o aumento da quantidade de DCP pode estar ligada com o impedimento estérico para inserção do macromonômero como o POSS. Esse apontamento já foi comentado por outros autores¹⁹⁰. A viscosidade do meio durante a reação também pode ser uma limitação para difusão do POSS para formação de uma ligação covalente com as cadeias do PS. Esses fatores podem contribuir na formação de estruturas aglomeradas, conforme observado em outros sistemas polímero/POSS preparados através do processamento na região de fluxo (estado fundido)^{100, 103, 172}.

Na Figura 32 são ilustrados os resultados de conversão da reação de enxertia do POSS no PS em diferentes condições de processamento. Os dados mostrados nessa Figura foram obtidos através do uso da equação 3 em conjunto com os dados apresentados na Tabela 5. A adição de estireno resultou no aumento da reação de enxertia. A conversão da reação de enxertia (α_{POSS}) sistema PS/POSS apresentou dependência da velocidade de processamento e também da utilização do estireno como agente de transferência. Para a maior velocidade de processamento foi encontrado os maiores valores de conversão. Entretanto, nessa condição quando não foi adicionado estireno houve a maior redução de massa molecular, conforme mostrado na Figura 20 da seção 6.2. O aumento da conversão da reação está somente ligado com o impedimento estérico do POSS, mas também com a quantidade de radicais gerados no meio reacional, uma vez que muitas das reações provenientes da cisão termomecânicas originam macro-radicaís^{9, 187},

^{188, 208} e tais radicais formados contribuiriam na quantidade formada pelo DCP. A eficiência da formação de radicais livres via peróxido ϵ_0 , é definido pelo número de macro-radicaís formados ou ligações no caso de reticulação, pelo número de radicais produzidos na reação de cisão homolítica do peróxido. Em reações de reticulação de elastômeros altamente insaturados como SBR e BR, são obtidos valores de ϵ_0 maior que 10, entretanto para elastômeros saturados geralmente valores de ϵ_0 encontrados são menores que 1 são encontrados. Para copolímero de etileno e octeno, a eficiência de formação de radicais é de 0,5²⁰⁹

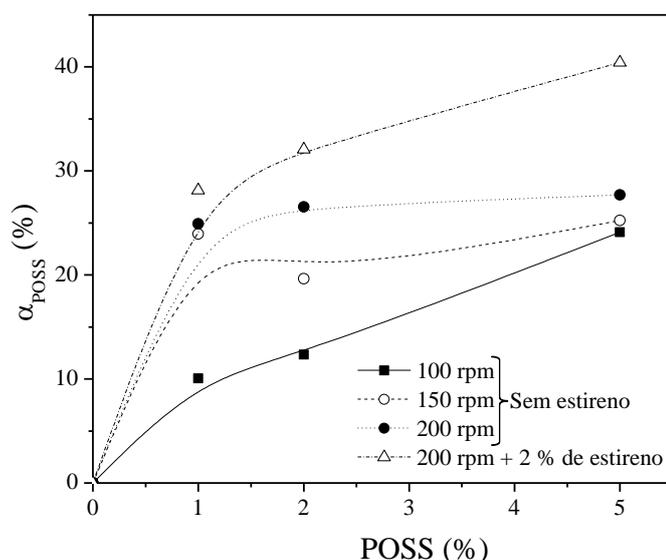


Figura 32. Conversão da reação de enxertia em função da quantidade de POSS adicionada para diferentes condições de processamento com e sem a adição de 2% de estireno (DCP/POSS = 0,05)

A atividade do POSS em reações de copolimerização é baixa, devido a impedimentos estéricos que essa estrutura possui^{210, 211}. A presença do POSS como monômero em uma reação de polimerização afeta drasticamente a taxa de reação. Por esta razão, e grande capacidade de auto-associação com a formação de agregados, é que a conversão para a reação de enxertia para o sistema apresentado neste trabalho não foi superior a 40%. A formação de estruturas aglomeradas de POSS ocorre tanto em sistemas preparados através de processamento na região de fluxo quanto em reações de copolimerização, mesmo para pequenas adições de POSS no sistema^{100, 172, 212}.

Zhou e colaboradores⁹¹ estudaram o processamento reativo de polipropileno (PP) com uma estrutura de POSS com oito radicais vinila, e obtiveram conversão da reação de até 50% com a reação iniciada via radicais livres (DCP). Os autores observaram uma boa compatibilidade entre o PP e o POSS, que foi atribuída à enxertia parcial do POSS nas cadeias de PP. A reação de enxertia de POSS com um grupo amino com um copolímero de poliestireno e anidrido maleico (PS-*co*-AM) foi estudada por Monticelli e colaboradores¹⁰³. Os autores observaram um rendimento na reação de imidização de 100% para amostra com 2,5% de POSS-NH₂, ou seja, todo o anidrido maleico do copolímero foi convertido. A elevada conversão na reação resultou em aumento na estabilidade térmica e propriedades mecânicas quando comparado com PS. Entretanto, foi observada a separação de fases com o surgimento de uma microestrutura heterogênea. Nesses dois estudos, não foram abordados efeitos relacionados a mudanças nas condições de processamento.

6.3 Propriedades estruturais em solução

As propriedades viscosimétricas foram estimadas através do detector viscosimétrico do GPC. A partir dessa seção, será dado mais enfoque aos sistemas processados a 200rpm com e sem a adição de estireno. As curvas de viscosidade intrínseca em função da massa molar para amostras PS/POSS processadas sem e com estireno são apresentadas nas Figuras 33 a) e 33 b), respectivamente. As curvas apresentam duas regiões com inclinações distintas, com ponto de mudança em torno de 35.000 g/mol. Para todas as amostras, as curvas apresentam inclinações semelhantes para as frações de cadeias com massas molares acima de 35.000 g/mol, independentemente da quantidade de POSS ou do uso do estireno no processamento reativo.

É importante ressaltar que a relação de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (Eq. 6) apresenta algumas limitações no seu uso em polímeros de baixa massa molar ($M \leq 20.000$ g/mol). A relação não pode ser aplicada visto que as moléculas com baixa massa molar não possuem comportamento como cadeias gaussianas, mas sim como *worm-like*^{213, 214}. Outro fator que cabe comentar é que variações de concentração da solução alteram o coeficiente de fricção do solvente resultando em mudanças nos valores de $[\eta]$, fato que causa um grande impacto nas medidas de cadeias de baixa massa molar^{215, 216}. Esses comportamentos são evidenciados nos desvios observados nas curvas de viscosidade intrínseca para massas molares abaixo de 35.000 g/mol.

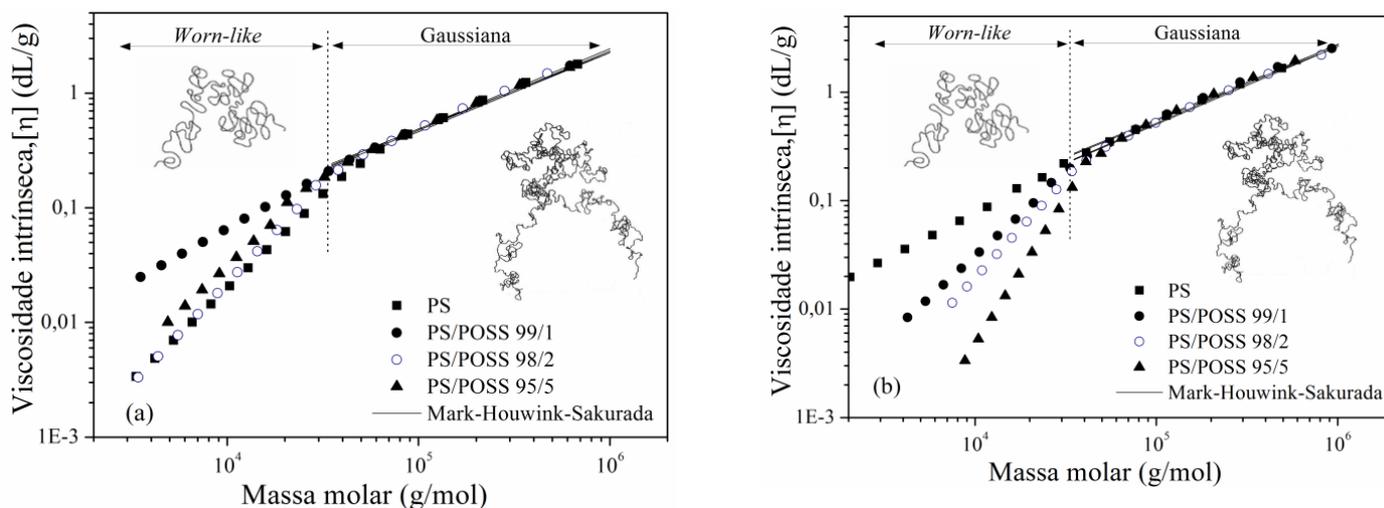


Figura 33. Viscosidade intrínseca em função da massa molar de amostras PS/POSS processadas sem estireno (a) e com 2% de estireno (b) (DCP/POSS = 0,05)

A resolução da equação de Mark-Houwink-Sakurada foi realizada por regressão não-linear utilizando-se o algoritmo de Levenberg-Marquardt.^{141, 142} Os valores das constantes de ajustes da equação de Mark-Houwink-Sakurada (K e α) para as frações PS/POSS com massas molares acima de 35.000 g/mol são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Constantes de ajustes da equação de Mark-Houwink-Sakurada

PS/POSS		$\log K$	α	r^*
100/0		$-3,86 \pm 0,11$	$0,70 \pm 0,02$	0,9954
99/1		$-3,88 \pm 0,12$	$0,71 \pm 0,02$	0,9978
98/2	sem estireno	$-3,88 \pm 0,11$	$0,71 \pm 0,03$	0,9947
95/5		$-3,76 \pm 0,09$	$0,69 \pm 0,04$	0,9988
100/0		$-3,67 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	0,9981
99/1		$-3,68 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	0,9996
98/2	2% de estireno	$-3,88 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	0,9992
95/5		$-3,92 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,01$	0,9966

* Todos os ajustes obtiveram coeficiente de correlação (r) acima de 0,99.

Os valores de α obtidos para as frações com massas molares acima de 35.000 g/mol são da ordem de 0,7, os quais são próximos dos valores apresentados na literatura para o poliestireno

em THF²¹⁷. Os valores de $\log K$ ficaram entre -3,5 e -3,9, não apresentando diferenças significativas entre eles. Kurata e colaboradores¹¹⁹ obtiveram para o poliestireno atático em solução com THF a 25°C valores de α entre 0,70 e 0,725 e valores de $\log K$ entre -1,85 e -1,95. Weber e colaboradores²¹⁸ em seu estudo de reações de enxertia de poliestireno em fulereno (C60) obtiveram valores de α igual a 0,71 e de $\log K$ igual a -2,87.

Os parâmetros termodinâmicos B e K_0 estimados segundo a aplicação da equação (7) são apresentados na Tabela 7. Os valores dos parâmetros B e K_0 apresentaram pequena variação, não significativa, nos sistemas PS/POSS estudados.

Como os valores de B (Tabela 7) estão na mesma grandeza decimal, os valores dos parâmetros de interação polímeros-solvente (χ_{ij}) dos sistemas PS/POSS, obtidos segundo a equação 8, são da ordem de 0,49. Esse valor é semelhante ao apresentado na literatura para o sistema PS/THF²¹⁹. Valores de $\chi_{ij} < 0,5$ refletem uma boa interação polímero-solvente.¹²³

Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos estimados segundo o método KSF¹²⁴

PS/POSS	$B \times 10^{30}$ (mol ² .g ⁻² .dL)	$K_0 \times 10^4$ (mol ^{1/2} .g ^{3/2} .dL)
100/0	5,52	16,8
99/1	7,92	15,1
98/2	5,32	17,1
95/5	7,83	15,1
Sem estireno		
100/0	7,44	17,7
99/1	7,03	19,7
98/2	8,17	17,3
95/5	10,79	17,1
2% de estireno		

A técnica de GPC utilizada nesse trabalho permitiu medir a viscosidade intrínseca para cada fração de macromoléculas. Dessa maneira, a partir da equação (9) e dos dados da Tabela 7 foi possível exprimir os valores das distâncias médias quadráticas entre terminais de cadeia ($\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$) através de curvas de distribuição, e não como uma simples média aritmética. A Figura 34 apresenta curvas de distribuição de $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ de amostras de PS e PS/POSS 95/5 processadas sem estireno (a) e com 2% de estireno (b).

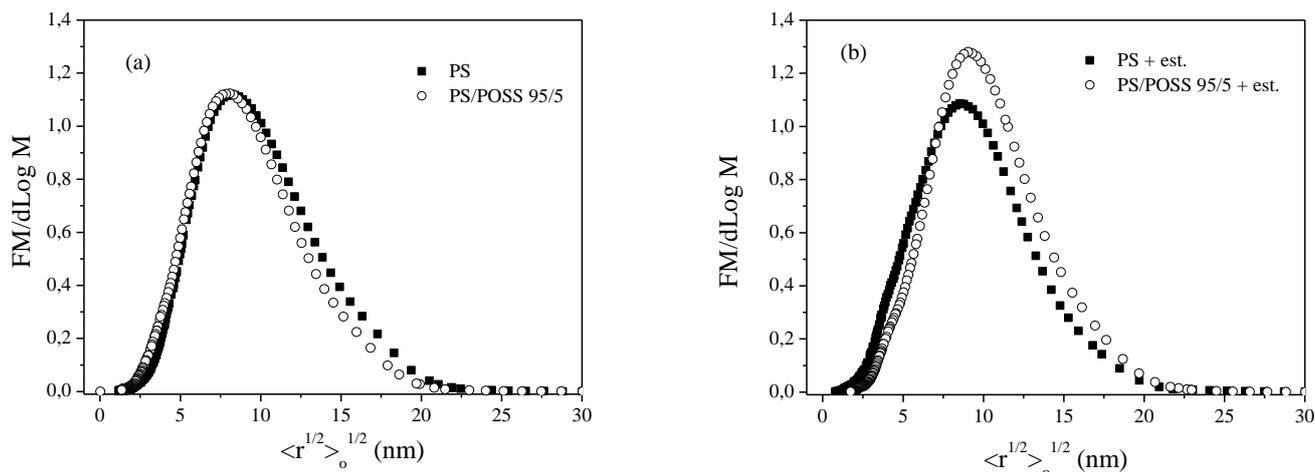


Figura 34. Distribuição dos valores quadráticos médios da distância entre terminais de cadeia de amostras PS e PS/POSS 95/5 processadas sem estireno (a) e com 2% de estireno (b) (DCP/POSS = 0,05)

As curvas das amostras processadas sem estireno apresentaram uma maior concentração de cadeias expressa em fração mássica (FM) com valor de $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ em aproximadamente 8,3 nm. Porém, a curva da amostra PS/POSS 95/5 apresentou uma fração maior de moléculas com menores valores de $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ e, conseqüentemente, uma fração menor de moléculas com maiores valores de $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$. Este resultado está relacionado com a redução de massa molar, mostrada na seção 6.2 observada para o sistema PS/POSS processado sem estireno, decorrente do processo de degradação do PS que sobrepuja o processo de enxertia de POSS em PS (PS-graft-POSS).

Para a classe de amostras processadas com estireno, observa-se deslocamento da curva da amostra PS/POSS 95/5 para valores maiores de $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ com relação à amostra PS. Observa-se também que o valor de $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ onde $FM / dLogM$ é máxima passou de 8,3 nm para o PS para 9,2 nm para a amostra PS/POSS 95/5. Portanto, fica evidente para esta classe de amostras que houve aumento na fração de moléculas com maior distância entre extremidades. Este fato está relacionado ao aumento de massa molecular que foi observado para os sistemas processados com estireno causado pela maior conversão de enxertia e pelo menor percentual de degradação do PS, quando comparado aos sistemas processados sem estireno.

Através de simulações computacionais utilizando modelo com aproximações grosseiras (*Coarse-graining model*), Spyriouni²²⁰ e colaboradores mostraram para um PS linear com massa

molar de aproximadamente 105.000 g/mol que a distância média quadrática entre terminais de cadeia é de 18 nm a 500K. Entretanto, os valores das distâncias médias quadráticas entre pontas de cadeia são influenciados pelo parâmetro de interação polímero-solvente e temperatura. Terao e colaboradores²²¹ obtiveram valores de $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ entre 2,4 e 3,8 nm para poliestirenos em ciclohexano (solvente teta) a 34,5°C com massas molares entre 1.650 e 3.560 g/mol.

Alterações de tamanhos moleculares dos sistemas PS/POSS em termos de cisão de cadeias e enxertia ocasionadas pelo processamento reativo não são evidentes nas curvas de viscosidade intrínseca em função da massa molar (Figura 33). Por outro lado, quando utilizada uma função cumulativa que leva em consideração a fração mássica de cadeias em função da distância entre extremidades de cadeia, esses efeitos tornam-se mais evidentes (Figura 34).

Einstein²²² em seu trabalho sobre o movimento browniano mostrou que a viscosidade de partículas rígidas em suspensões pode ser descrita por:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi + \dots) \quad \text{Equação 42}$$

No qual, ϕ é a fração volumétrica de partículas no volume total da suspensão. Convertendo ϕ em termos de unidade de concentração, é possível chegar a uma expressão que relaciona a viscosidade intrínseca, massa molecular e o raio viscosimétrico da molécula, conforme^{223, 224}:

$$[\eta]M = \frac{10\pi N_A R_v^3}{3} \quad \text{Equação 43}$$

Através do uso da equação 43 é possível estimar a distribuição dos raios viscosimétricos. O raio hidrodinâmico geralmente é determinado através da utilização das relações de Nerst-Einstein e Stokes-Einstein¹¹³. O raio hidrodinâmico considera o volume ocupado por uma esfera perfeita, esta esfera rígida possui o coeficiente de difusão igual ao do polímero, já o raio viscosimétrico é o raio de uma esfera com mesma viscosidade intrínseca²²⁴. Para uma molécula linear o raio hidrodinâmico é proporcional ao raio de giro, para partículas perfeitamente esféricas o raio hidrodinâmico é igual ao Raio de Stokes¹¹³.

Na Figura 35 a e b são apresentadas as distribuições de raios viscosimétricos para as amostras de PS/POSS processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno. Para as amostras

sem estireno (Figura 35 (a)), praticamente não foi observada mudança no ponto de máximo, permanecendo e torno de 20nm. Todas as distribuições para as amostras sem estireno apresentaram perfis de curva semelhante com curvas em forma de sino. As distribuições apresentaram partículas com tamanhos entre 5 a 40nm. A presença do POSS não afetou a forma das distribuições dos raios para as amostras sem estireno, porém o raio médio apresentou uma leve tendência de redução com o aumento da quantidade de POSS. Este comportamento também foi observado nas demais propriedades como: massa molar numérica ponderal e viscosidade intrínseca média e é causado pela redução do tamanho das cadeias do poliestireno.

Para as amostras ao qual foi adicionado estireno (Figura 35 (b)) foi notado um aumento no raio viscosimétrico. Este fato é devido ao aumento de massa molecular observado nas amostras que resulta em maiores tamanhos moleculares, assim como observado para a distância entre extremidades de cadeia.

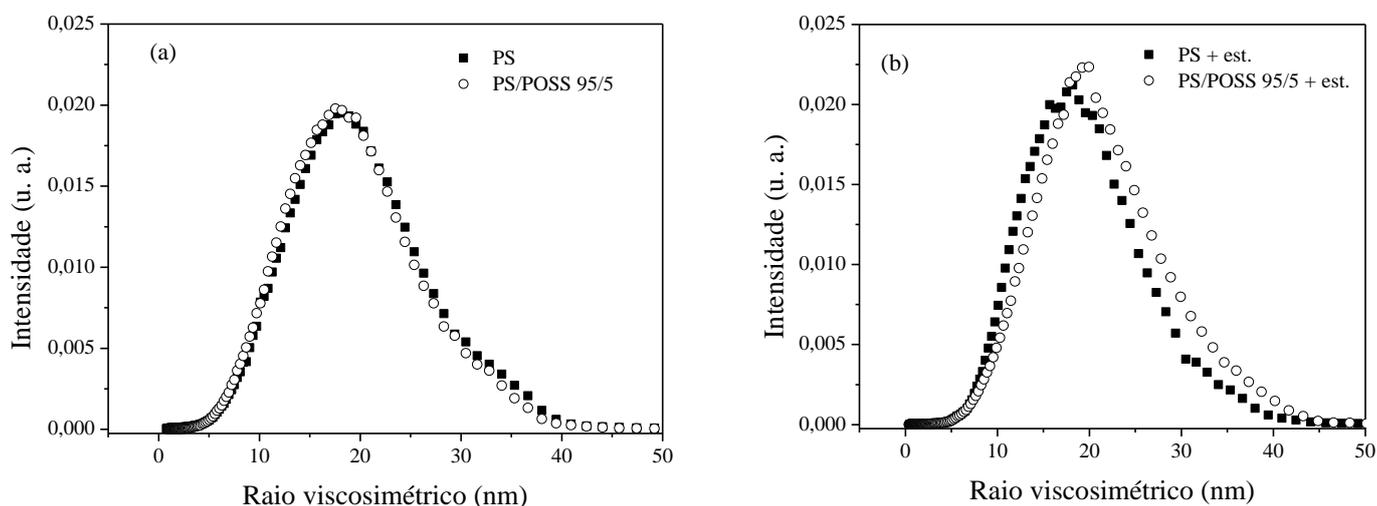


Figura 35. Distribuição dos raios viscosimétricos para as amostras PS e PS/POSS com e sem adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)

Aqui fica evidente que o tamanho da macromolécula é dependente da cisão molecular causada pela presença de radicais originados pela adição do DCP, pela degradação termomecânica e também pela adição do estireno que resulta em aumento das dimensões macromoleculares.

Hadziioannou e colaboradores²²⁵ utilizando espalhamento de nêutrons a baixos ângulos e espalhamento de luz dinâmico, determinaram dimensões macromoleculares de poliestirenos cíclicos e lineares. Na amostra linear com massa de 233.000 g/mol e polidispersão de 1,05 o raio

hidrodinâmico encontrado foi de 11,18 nm, para experimentos realizados em ciclohexano a 28°C e 35°C. Para bons solventes como etilbenzeno e THF para um PS com massa molar de 900.000 g/mol os valores de raio hidrodinâmico ficam entre 43,5 a 43,8nm²²⁶. Para poliestireno com massa molecular de 254.000 g/mol e polidispersão de 1,07 o raio hidrodinâmico medido em solução diluída de cloreto de n-butila utilizando espalhamento de luz a baixos ângulos possui um valor e torno de 11,95nm²²⁷.

Os resultados encontrados neste trabalho para o raio hidrodinâmico médio não diferem muito dos encontrados no trabalho de Lewis e colaboradores²²⁷. Diferenças entre os valores médios são devidas aos métodos utilizados, solventes e também devido a características relacionadas à polidispersão do sistema.

Lewis e colaboradores²²⁴ estudaram o comportamento do poliestireno em solução diluída de 2-butanona a 25°C. Nesse estudo, os autores apresentaram uma relação de escala para o raio hidrodinâmico ($R_h = 1,26 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,55}$), para o raio viscosimétrico ($R_v = 1,60 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,53}$) e para outros tipos de raios como o de giro e termodinâmico. Os valores encontrados para o raio hidrodinâmico e raio viscosimétrico foram de 11,9 nm e 11,4 nm para o poliestireno com massa molar de 206.000 g/mol e polidispersão de 1,04.

Os resultados encontrados para o raio viscosimétrico não apresentam grande discrepância em relação aos valores de raios hidrodinâmicos. Os resultados obtidos nesse trabalho mostram concordância com os resultados encontrados na literatura^{191, 224} para raios viscosimétricos.

6.4 Morfologia

A caracterização morfológica topográfica do nanocompósitos de PS/POSS obtidos através de processamento reativo foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura. As Figuras de 36 a 39 ilustram as micrografias das análises de MEV para as amostras de PS/POSS processadas em diferentes condições com e sem a adição de estireno. Na Figura 36 é apresentada a micrografia para a amostra de PS puro processada a 200rpm sem adição de estireno. Nessa amostra é possível observar a presença de somente uma fase em escala micrométrica. Nas condições em que a amostra foi fraturada basicamente tem-se uma fratura frágil para o poliestireno.

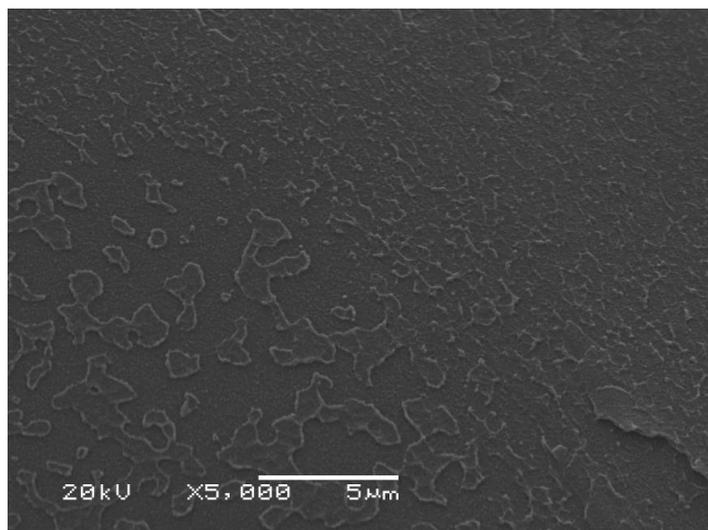


Figura 36. Micrografia de MEV da amostra de PS

A Figura 37 (a) mostra a micrografia de MEV para amostra PS/POSS 98/2 processada a 150rpm sem a adição de estireno. Para essa amostra foi possível observar a presença de mais de uma fase em escala micrométrica. Assim como para o PS puro esta amostra também apresenta indícios de fratura frágil. É possível observar a presença de aglomerados da ordem de 5µm dispersos na amostra. Com intuito de verificar a composição de tais aglomerados foi realizada a análise de EDS (Figura 37 (b)) de forma pontual na região aglomerada e em uma região sem aglomerado.

Em ambas as regiões a qual foi analisada através de EDS, conforme mostrada na Figura 37 (a) foi notada a presença de Silício, confirmando que o aglomerado é basicamente composto por POSS. Na região não aglomerada também foi notada a presença de Si, entretanto o espectro EDS apresentou menor intensidade para esse elemento. Nos espectros de EDS também foram detectados os elementos carbono oriundo do POSS e PS, e ouro do recobrimento das amostras via *sputter*.

O limite de solubilidade dos sistemas polímero-POSS encontra-se entre 5-10 % em massa. Entretanto, condições de processamento, utilização do POSS como monômero em reações de polimerização pode deslocar o limite de solubilidade para valores maiores²²⁸. Sánchez-Soto e colaboradores¹⁷² estudaram misturas no estado fundido entre policarbonato (PC) e octa-fenil-POSS, e observaram a presença de domínios de POSS. Tais autores observaram a formação de regiões aglomeradas de POSS menores de 10µm. Entretanto após a fratura criogênica foi notado o descolamento dos aglomerados de POSS com o surgimento de vazios na forma esferoidal na matriz de PC.

No trabalho de Fina e colaboradores ¹⁰⁰ sobre processamento reativo de PP-g-AM com POSS também foi notada a presença de regiões aglomeradas de POSS, assim como Monticelli e colaboradores observaram no processamento reativo de PS-co-AM ¹⁰³. Entretanto no processamento reativo com PS-co-AM antes da remoção do POSS não reagido foi observado domínios de aglomerados com até 10 μ m, já após a remoção da fração de POSS que não reagiu não foi notada a presença de aglomerados em escala micrométrica. A presença de aglomerados de POSS na matriz de PS está de acordo com resultados encontrados por outros grupos de pesquisa ^{100, 172}.

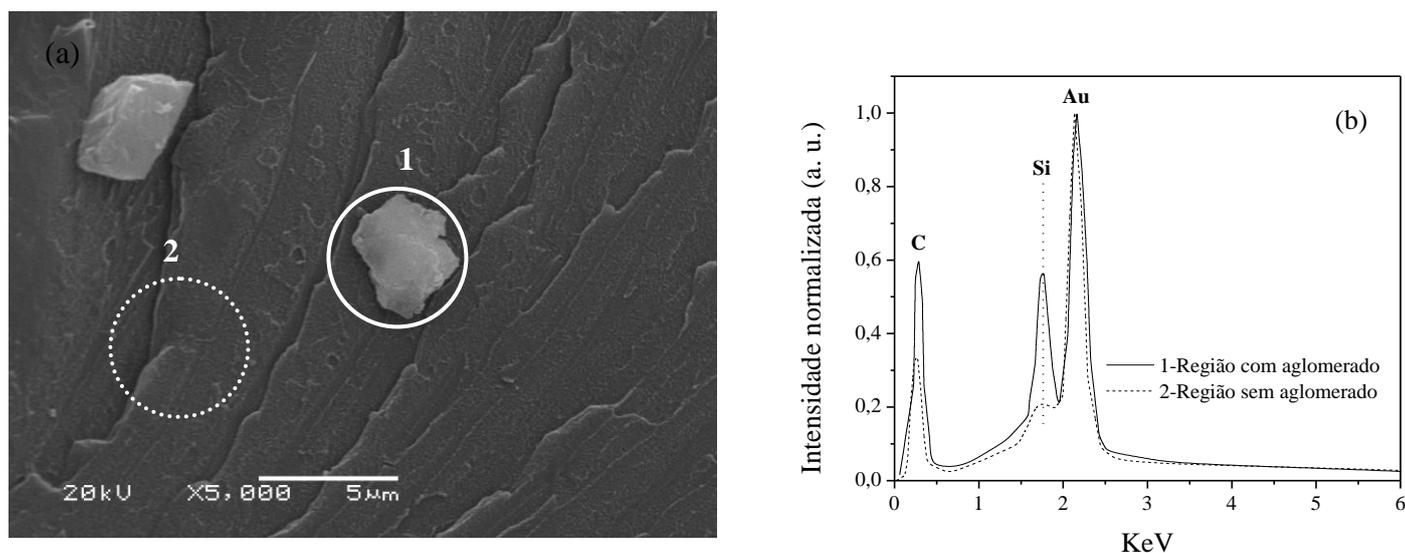


Figura 37. a) Micrografia de MEV da amostra PS/POSS 98/2 processada a 150rpm (DCP/POSS = 0,05), b) EDS da região com (1) e sem (2) a presença de aglomerados de POSS

A presença de sinal relativo ao silício em 1,7 KeV no espectro de EDS na região não aglomerada dá indícios que no sistema apresentado nessa tese o POSS também está disperso em escala menor que a utilizada para leitura das micrografias de MEV. Levando em consideração esse fato é possível que uma parcela de POSS esteja dispersa em escala submicrométrica e outra em escala micrométrica na forma de grande aglomerados de moléculas de POSS.

Da mesma forma que para a amostra processada a 150rpm, as amostras processadas a 100 rpm (Figura 38) e processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno (Figura 39) também mostram a presença de duas fases distintas, uma composta por poliestireno e outra por aglomerados de POSS. Tanto para as amostras com 2 e 5% de POSS foi notado a presença de

aglomerados. As amostras com estireno também apresentaram perfil topográfico semelhante as demais amostras, não sendo possível estabelecer uma correlação direta com a quantidade de aglomerados e a conversão da reação de enxertia.

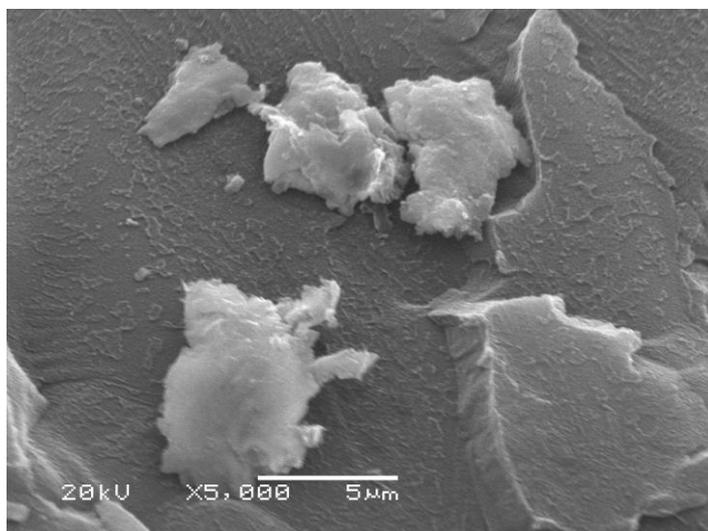


Figura 38. Micrografia de MEV da amostra PS/POSS 98/2 processada a 100rpm (DCP/POSS = 0,05)

A presença de POSS aglomerado em sistemas preparados através de processamento na região de escoamento também foi observada em outros trabalhos de nosso grupo de pesquisa através de estudos sobre o processamento de PVC flexível em extrusora de um fuso e misturas poliméricas de polietileno de alta densidade (HDPE) e copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) processadas em reômetro de torque. Tais resultados mostraram que ocorre a segregação de fase do POSS em frações abaixo de 5%^{229, 230}. No entanto, tais trabalhos não abordam efeitos relacionados a mudanças em condições de processamento ou reações entre as matrizes poliméricas e o POSS.

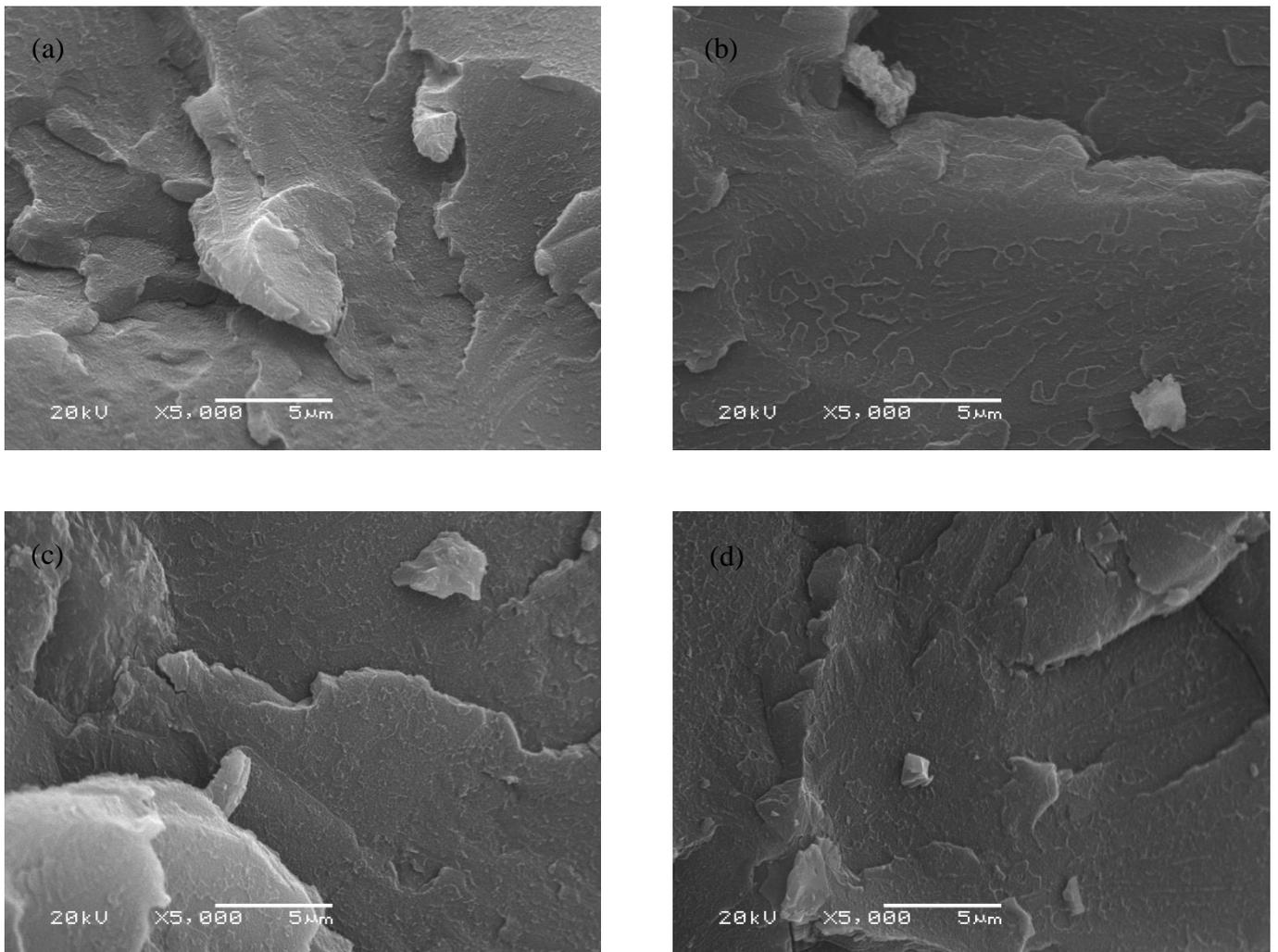


Figura 39. Micrografia de MEV da amostra PS/POSS 98/2 e 95/5 com e sem a adição de estireno processadas a 200rpm (DCP/POSS = 0,05), a) PS/POSS 98/2 sem estireno, b) PS/POSS 95/5 sem estireno, c) PS/POSS 98/2 com estireno e d) PS/POSS 95/5 com estireno

A constatação da presença de POSS aglomerado em escala micrométrica leva a crer que a interação entre POSS-POSS nesse tipo de sistema é favorecida em relação à interação polímero-POSS. Dessa maneira, fenômenos como a auto-associação de moléculas, alta viscosidade do meio e limite de solubilidade do POSS no PS contribuem fortemente na formação de estruturas aglomeradas de POSS.

A morfologia fina das amostras de PS/POSS com e sem a adição de estireno processadas em reômetro de torque utilizando diferentes velocidades nos rotores foi conduzida através de microscopia eletrônica de transmissão. Na Figura 40 são ilustradas as micrografias de MET para as amostras com 2% de POSS. Na região mais clara é possível observar a matriz de poliestireno,

e na região mais escura, devido ao contraste com tetróxido de ósmio, o POSS. O contraste se dá preferencialmente no POSS devido à presença do grupo éster no POSS que é oxidado pelo OsO₄ com maior facilidade. O PS também é oxidado, porém sua reatividade ao OsO₄ é menor²³¹. Num panorama geral foi observada a presença de diferentes níveis de organização morfológica na amostra: um sendo composto por estruturas submicrométricas e outro com uma fina morfologia de partículas em dimensão nanométrica.

A morfologia fina não foi a que predominou nesse sistema. No entanto não foi possível estabelecer uma correlação direta do surgimento desta com a velocidade de processamento ou adição de estireno. Os aglomerados de POSS observados nas micrografias de MET são iguais ou menores que 0,2 μm para todas as amostras com 2% de POSS. Nesses sistemas também foram observadas partículas em formatos esferoidais com tamanhos de cerca de 10nm. Para as amostras com 5% de POSS (Figura 41) em alguns casos foram observados aglomerados um pouco maiores que 0,2 μm. Nesse sistema não foi observada morfologia fina.

Sánchez-Soto e colaboradores¹⁷² observaram através de MET a dispersão do POSS em nível micrométrico. As fases elipsoidais ricas em POSS variavam de 2 a 0,2μm de tamanho. Entretanto, o processamento reativo parece ser uma alternativa na redução do tamanho das fases aglomeradas de POSS, conforme mostrado por Fina e colaboradores¹⁰⁰, no qual observaram regiões de domínios de POSS de cerca de 100nm no processamento reativo de PP-g-MA com amino-POSS.

Monticelli e colaboradores observaram no processamento reativo de PS-co-AM¹⁰³ com amino-POSS a separação de fases. Entretanto após a remoção da fração não reagida de POSS as micrografias de MET mostraram o surgimento de uma possível fase de POSS organizada em forma de lamelas. Essas estruturas acabam surgindo devido ao fenômeno de auto-associação promovido pelas moléculas de POSS. Tal fenômeno também foi descrito por Zheng e colaboradores⁶² que estudaram a copolimerização por abertura de anel do 1,5-ciclo-octadieno com POSS contendo um grupo polimerizável norborneno e sete grupos ciclopentila. Como comentado anteriormente, o surgimento de estruturas auto-associadas ocorre quando as interações POSS-POSS são favorecidas. A formação de estruturas auto-organizadas de POSS depende basicamente do tipo de grupo orgânico ligado ao poliedro. Wu e colaboradores⁶⁰ atribuem a interação favorecida entre os grupos isobutila ligados ao POSS com o PS a não formação de estruturas auto-organizadas. Nesse estudo de copolimerização os autores observaram que o POSS estava disperso em tamanhos menores que 10nm.

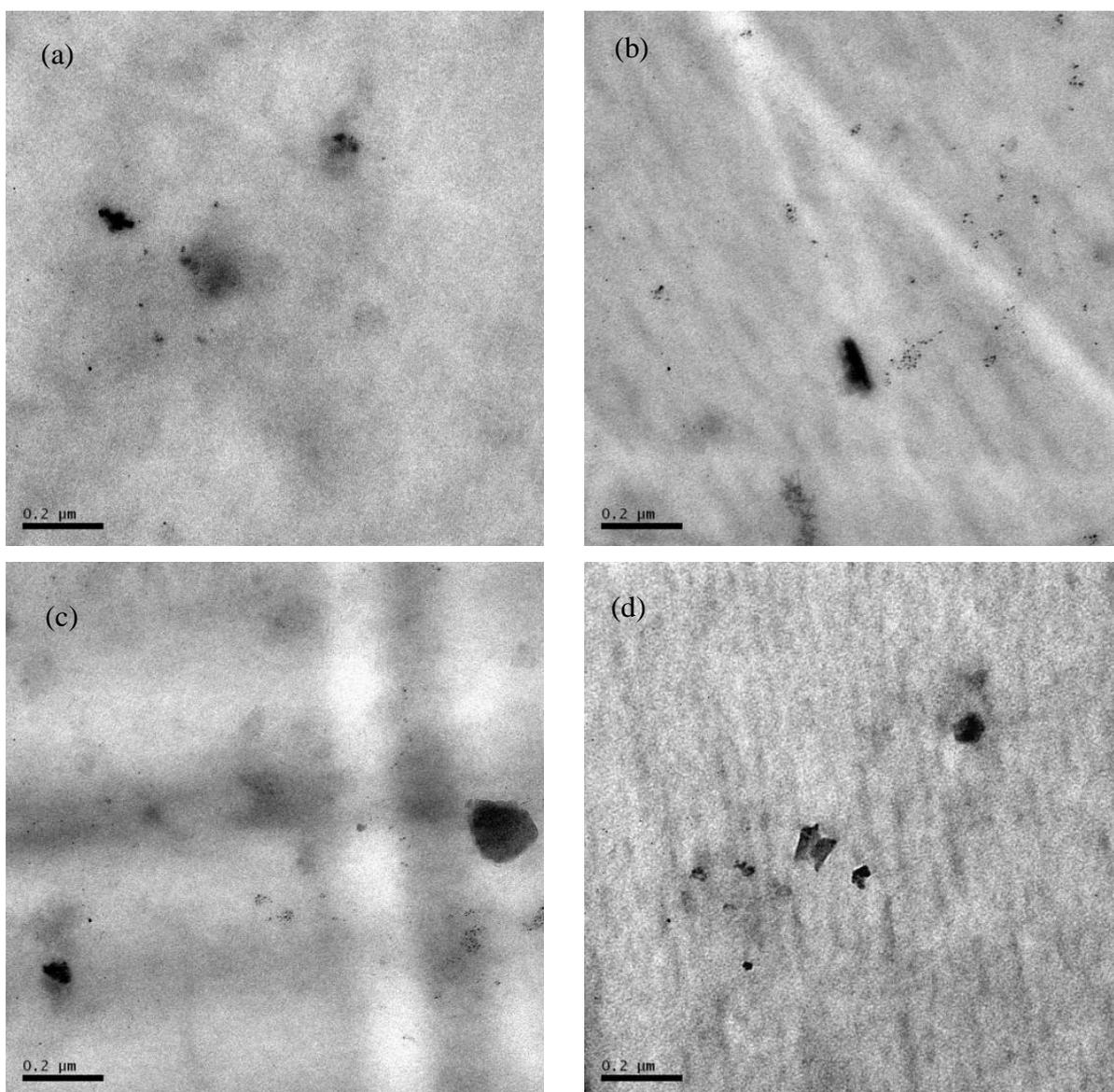


Figura 40. Micrografias de MET: a) PS/POSS 98/2 processada a 100rpm, b) PS/POSS 98/2 processada a 150rpm, c) PS/POSS 98/2 processada a 200rpm e d) PS/POSS 98/2 processada a 200rpm com a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)

Bizet e colaboradores ²¹² estudaram a copolimerização radicalar de dimetilacrilatos com POSS contendo grupos polimerizáveis metacrilatos. Nesse mesmo estudo os autores observaram a formação de estruturas aglomeradas de POSS em nível micrométrico. A formação desse tipo de estrutura foi atribuída à baixa solubilidade das moléculas de POSS e a interação favorecida entre POSS-POSS. Em sistemas de polímeros termorrígidos como de resinas epóxi também é notada a formação de estruturas agregadas de POSS com a formação de domínios cristalinos ^{232, 233}. Os resultados de TEM encontrados nessa tese estão de acordo com os encontrados em outros grupos

de pesquisa tanto em processamento na região de escoamento, quanto em reações de copolimerização^{100, 172, 212}.

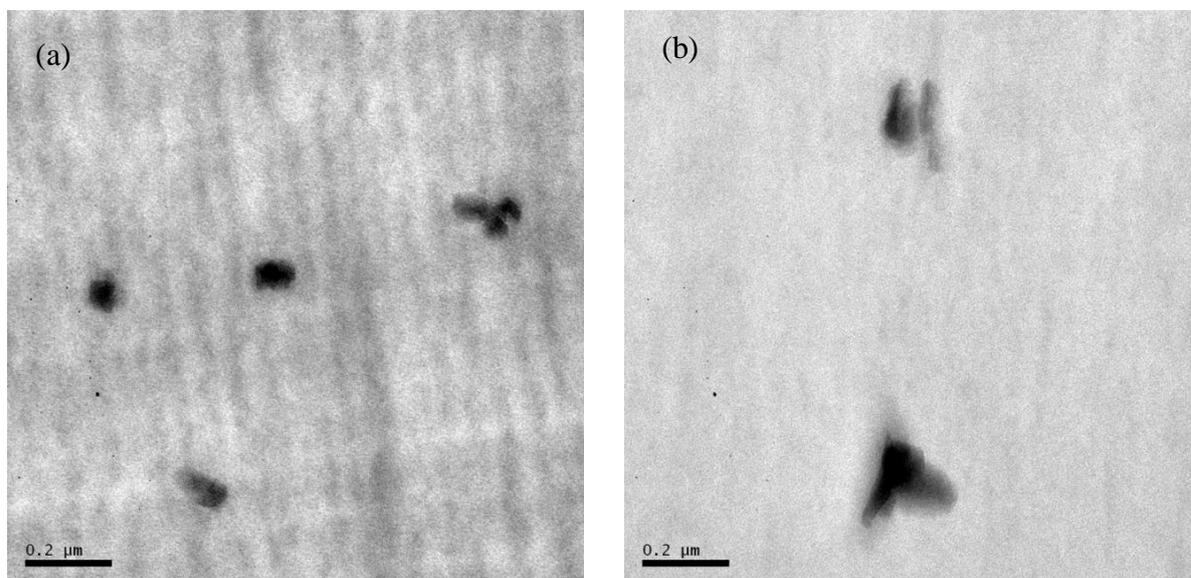


Figura 41. Micrografias de MET: a) PS/POSS 95/5 processada a 200rpm e b) PS/POSS 95/5 processada a 200rpm com a adição de estireno (DCP/POSS = 0,05)

A Figura 42 apresenta as micrografias de MET para as amostras de PS/POSS 98/2 processadas a 100 e 200rpm em maior magnificação. Na micrografia mostrada na Figura 42 a) é possível observar regiões de POSS praticamente dispersos a nível molecular, uma vez que o POSS possui tamanho entre 1-5nm²²⁸. As partículas de POSS dispersas a nível molecular estão presentes na matriz de PS como uma espécie de “cacho de uva”. Conforme comentado anteriormente, esse tipo de morfologia não foi observado nas amostras com 5% de POSS. Nas amostras com 1% de POSS foi observada morfologia similar a amostra com 2% de POSS.

Embora o POSS utilizado nesse trabalho possua grupos fenila em sua estrutura, seria razoável imaginar uma potencial compatibilidade com o PS. No entanto, as micrografias de TEM mostram que o POSS encontra-se disperso em forma de aglomerado e uma parte praticamente a nível molecular indicando a presença de possíveis interações não favoráveis entre o PS-POSS devido ao grupo metacrilato.

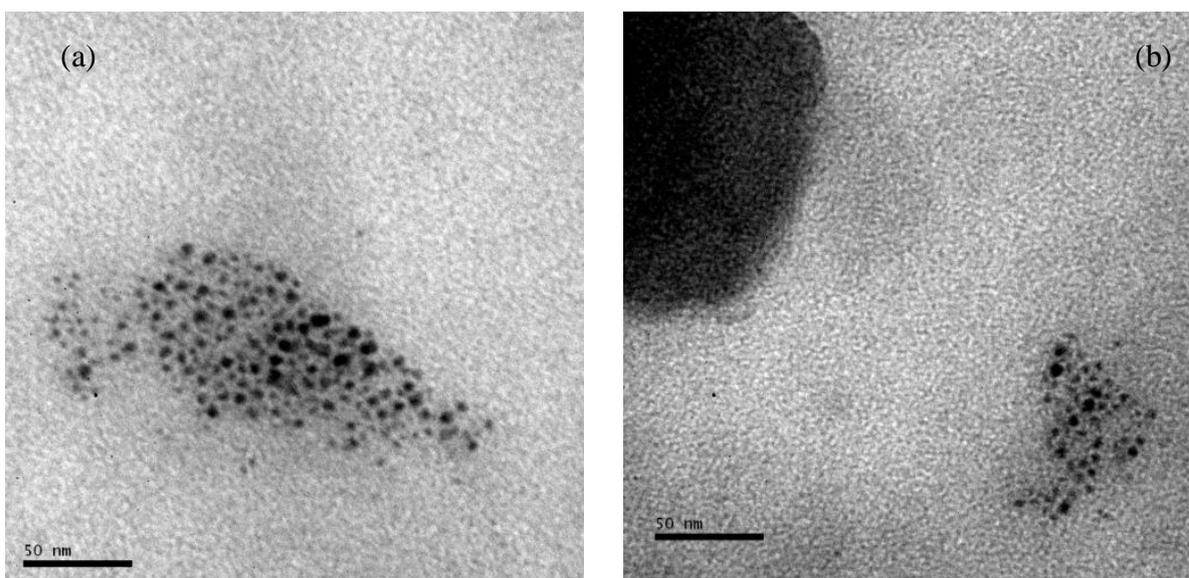


Figura 42. Micrografias de MET: a) PS/POSS 98/2 processada a 100rpm e b) PS/POSS 98/2 processada a 200rpm (DCP/POSS = 0,05)

Este tipo de comportamento é semelhante ao encontrado nas misturas poliméricas imiscíveis de PS/PMMA na qual ocorre separação de fases^{134, 234}. Tal separação de fase pode ser avaliada através do tamanho da interface entre os componentes do sistema, o qual foi determinado através das medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo.

Os experimentos de SAXS foram conduzidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com o intuito de determinar o tamanho da interface entre os constituintes e como esta é afetada pelo processamento reativo. O estudo de SAXS para polímeros amorfos se difere um pouco dos polímeros semicristalinos. Nos polímeros amorfos a curva de intensidade de espalhamento ($I(q)$) em função do módulo do vetor de espalhamento (q) se assemelha ao comportamento encontrado para sólidos vítreos^{130, 235}. No geral há duas maneiras de interpretar a curva de espalhamento para polímeros amorfos: uma que é baseada na densidade de flutuações por aglomerados ou estruturas presentes na amostra e outra determina a estrutura de uma cadeia individual comparada com as demais, porém essa requer uma série de preparações para obter contraste da cadeia em relação às demais na macromolécula.

No primeiro caso é possível analisar características termodinâmicas e fenômenos de separação de fases. Na Figura 43 são ilustrados exemplos de curvas de espalhamento para as amostras com 2 % de POSS processadas a 200rpm com e sem adição de estireno.

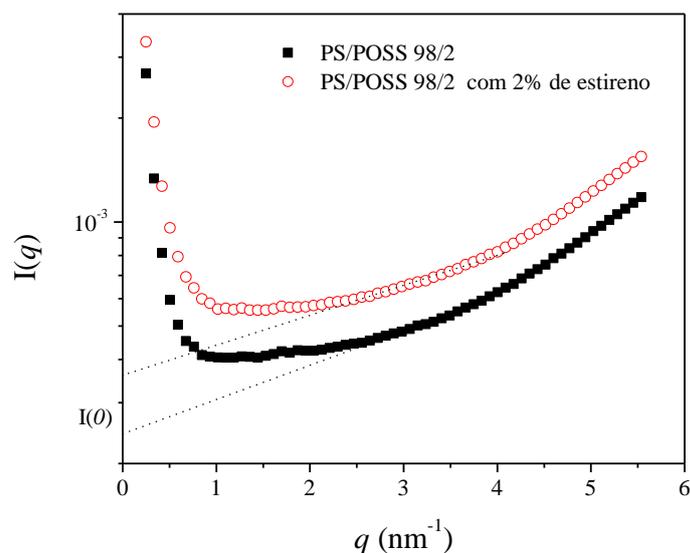


Figura 43. Curva típica de SAXS para amostras de PS/POSS 98/2 com e sem adição de estireno

A intensidade em valor de q igual a zero em polímeros amorfos e em sólidos vítreos é governado pela heterogeneidade da amostra. Sua extrapolação resulta em uma intensidade governada pelo “espalhamento fluido”, ou seja, como se a curva extrapolada fosse composta basicamente pela amostra amorfa no estado líquido¹³⁰. $I(0)$ é proporcional ao coeficiente de compressibilidade isotérmica da amostra. As amostras com estireno apresentaram valores de $I(0)$ maiores que as amostras sem estireno. No geral todas as amostras estudadas nessa tese apresentaram perfis similares nas curvas de $I(q)$ vs. q , com um rápido decaimento até valores de q próximos a um, e aumento de intensidade em q maiores devido ao espalhamento causado pela flutuação de densidade eletrônica.

Note que um material com arranjo cristalino resultaria no aparecimento de picos de difração de Bragg nos dados de SAXS, o que corresponderia a um sistema fortemente correlacionado com ordem a longo alcance. Esse tipo de ordem a longo alcance pode ser observado em polímeros semicristalinos através do período longo lamelar ou em estruturas fortemente correlacionadas como em copolímeros do tipo bloco ou partículas com ordenamento dispersas em um meio¹³⁰. Nos experimentos de SAXS abordados nessa tese, no entanto, não foi notada a presença de picos de Bragg. Isso indica que a matriz de poliestireno, POSS particulado e seus nanocompósitos apenas apresentam ordem de curto alcance (ou local).

Através do procedimento matemático elucidado na seção 5.9 foi possível determinar a intensidade de *background* segundo o procedimento proposto por Vonk^{132, 133}. Dessa maneira foi

possível determinar o espalhamento líquido produzido pelas amostras de PS/POSS processadas com e sem a adição de estireno. A Figura 44 ilustra um exemplo de curva de SAXS para as amostras processadas com e sem a adição de estireno. A determinação do tamanho da interface (t) e inhomogeneidade de Porod (l_p) foram feitas a partir da resolução da equação 16 utilizando um procedimento de ajuste não linear utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt^{141, 142}. O coeficiente de correlação encontrado para todas as amostras foi em torno de 0,99.

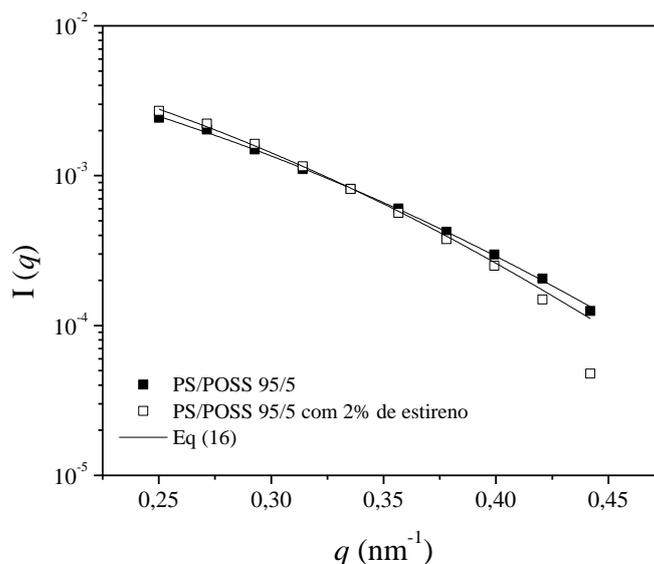


Figura 44. Curvas de SAXS após a subtração da intensidade de *background*

Polímeros em geral exibem desvios da lei de Porod, ou seja, o produto $I(q)q^4$ não resulta em valor constante. Este comportamento é interpretado em termos da microestrutura do material polimérico. A presença de flutuação de densidade eletrônica ou presença de outras fases resulta em desvios negativos ou positivos na lei de Porod^{127, 139}. O desvio positivo é causado pela intensidade de espalhamento de *background* das fases individuais. O desvio negativo é relacionado com a existência de uma região difusa de transição entre as duas fases. Em nosso caso, a rugosidade da superfície da fase particulada dá origem a zona de transição entre os dois constituintes¹²⁹.

Os resultados relativos ao tamanho da interface (t) e inhomogeneidade de Porod (l_p) para os nanocompósitos híbridos de PS/POSS são apresentados na Figura 45 a) e b). Os valores de t foram determinados a partir dos ajustes dos dados de SAXS após a subtração da intensidade de *background*. Após a subtração e ajuste não linear da equação 16, o valor de σ foi substituído na

equação 17 para obtenção dos valores de t . O aumento da velocidade de processamento não influenciou os valores do tamanho da interface. Entretanto a adição de estireno no processamento reativo resultou na redução dos valores de t . A adição de maiores quantidades de POSS tanto para o sistema com e sem a adição de estireno resultou no aumento nos valores de t , o qual pode estar associado à maior rugosidade nas regiões aglomeradas de POSS. No geral todos os valores do tamanho da interface encontrados para os nanocompósitos híbridos de PS/POSS obtidos através de processamento reativo são de alguns nanômetros.

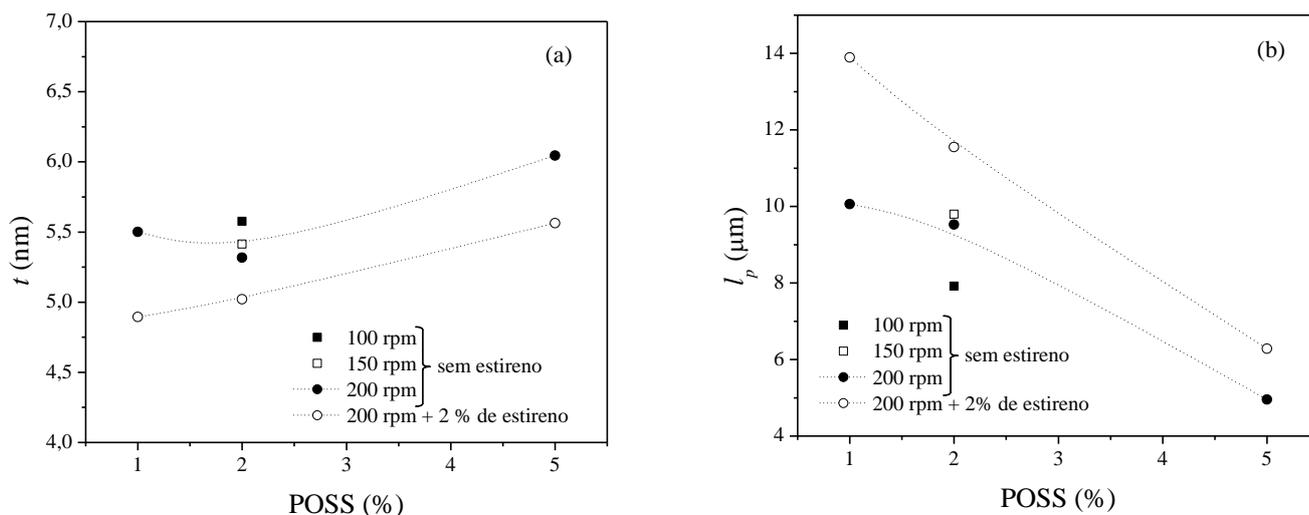


Figura 45. a) Tamanho da interface (t) como função da quantidade de POSS b) Inhomogeneidade de Porod (l_p) como função da quantidade de POSS

O tamanho da região interfacial apresenta pequena dependência da concentração de POSS e da adição de estireno. Essa pequena redução pela adição de estireno pode ser justificada com base em critérios termodinâmicos. A adição de estireno resulta em aumento da conversão de enxertia, conforme mostrado na seção 6.4. Nesse caso há uma maior contribuição para a interação polímero-POSS resultando em menores valores de t ^{139, 236}. A determinação desse tamanho de interface somente é possível pois a faixa de valores de q utilizados para esta estimativa resulta em estruturas muito menores que o tamanho das regiões aglomeradas observadas nas análises de MET.

Procedimento similar para determinação do tamanho da interface foi adotado por Perrin e colaboradores¹³⁴. Nesse trabalho os autores determinaram o tamanho da região de transição ou de interface através de medidas de SAXS para mistura polimérica de PS/PMMA 30/70 em massa. Resultados similares aos apresentados nessa tese para o tamanho da interface foram

encontrados para nanocompósitos de poliestireno/sílica randomicamente distribuída através de medidas de SAXS¹²⁹. Através de medidas viscoelásticas, Mortezaei e colaboradores³⁴ determinaram o tamanho da região interfacial de nanocompósitos de poliestireno/sílica. Para sílica com 10nm de tamanho nominal, os valores encontrados para o tamanho da região interfacial foram de aproximadamente 5nm. Entretanto, nenhum dos trabalhos citados nesse parágrafo realizou experimentos para constatação morfológica do tamanho real das fases dos sistemas.

Inomogeneidade de Porod (l_p) (Figura 45 b)), assim como o tamanho da região interfacial, foi determinado a partir dos resultados do ajuste da equação 16. Após realizar o ajuste e de posse das frações volumétricas dos constituintes foi determinada a razão S/V da equação 13. Realizado a determinação da razão V/S e de posse das razões volumétricas a determinação dos valores de l_p foi realizado através da equação 14, conforme apresentado na seção 5.9.

A inomogeneidade de Porod é um parâmetro que serve para medir o tamanho médio das fases. A adição de maiores quantidades de POSS, como esperado resulta na redução dos valores de l_p , uma vez que maiores quantidades de POSS resultam no aumento da fase e reduz a distância entre as regiões aglomeradas, conforme observado nas análises de MEV e MET. Para todos os nanocompósitos híbridos de PS/POSS obtidos através de processamento reativo foi observado valores de l_p em escala micrométrica. Esses resultados são condizentes ao observados nos experimentos de MEV e MET. Sendo assim, a agregação do POSS depende essencialmente da compatibilidade entre as moléculas de POSS e segmentos da cadeia polimérica do poliestireno, podendo haver uma concentração crítica para qual o POSS tenderá a formar uma micro-fase segregada da matriz de poliestireno.

Os resultados de difração de raios-X para os nanocompósitos híbridos de PS/POSS obtidos através de processamento reativo são apresentados na Figura 46. Para esse experimento foram selecionadas as amostras de PS puro, POSS puro e PS/POSS 95/5 com e sem a adição de estireno, com intuito de verificar a possível amorfização do POSS em decorrência da temperatura atingida durante o processamento. Uma amostra de POSS pura foi aquecida a 190°C e mantida durante duas horas para verificar possíveis desaparecimentos de intensidades de Bragg para o POSS. Tanto para amostra de POSS antes e depois do aquecimento foi notado o pico de difração em $2\theta = 7,6^\circ$ que é relativo aos domínios cristalinos. De acordo com a lei de Bragg é possível determinar a distância entre os planos cristalinos 101 e 111²³⁷ do POSS. O valor encontrado para essa distância foi de 1,15nm. A posição do máximo em $2\theta = 7,6^\circ$ observado para

o POSS é um pico típico encontrado em POSS com estruturas similares^{62, 67, 87}. O pico de Bragg do POSS não foi observado nos nanocompósitos.

A amostra de PS pura e os nanocompósitos de PS/POSS exibem halos amorfos nos difratogramas mostrados na Figura 46. As máximas intensidades desses halos encontradas estão em torno de 9,9° e 18,9°. A posição dessas intensidades máximas praticamente não muda pela adição de estireno e POSS. De acordo com Halasa e colaboradores²³⁸ o espaçamento médio entre cadeias em polímeros amorfos ($\langle R \rangle$) pode ser estimado através de experimentos de DRX utilizando a máxima intensidade do halo amorfo (9,9°). Utilizando a equação 44, onde λ é o comprimento de onda da radiação.

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta_{\max}} \right) \quad \text{Equação 44}$$

O espaçamento médio entre cadeias apresentou pequena variação passando de 1,11 nm para o PS puro para 1,19nm para o nanocompósito com 5% de POSS com a adição de estireno. Nas demais amostras o aumento na distância média entre cadeias não foi significativo, permanecendo praticamente igual ao poliestireno. O aumento da distância média entre cadeias poderia refletir em outras palavras mudanças no volume livre da amostra. A distância média entre anéis aromáticos permaneceu constante em 0,46nm para todas as amostras, de acordo com a aplicação da lei de Bragg.

De fato seria esperado o aparecimento de um pico de difração do POSS nos nanocompósitos híbridos devido à observação de regiões aglomeradas nas micrografias de MEV e TEM, conforme observado na literatura^{72, 91, 229}. Uma hipótese que foi investigada através de calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) foi a possibilidade de que o POSS poderia apresentar transições termodinâmicas irreversíveis na faixa de temperatura de processamento. Entretanto, os experimentos de DRX confirmam que o POSS mantém a estrutura cristalina mesmo após o aquecimento. Os resultados de M-DSC do POSS puro serão apresentados no Anexo I desse trabalho. Por outro lado, Sánchez-Soto e colaboradores¹⁷² comentam que menores quantidades de POSS com grupos fenila quando adicionados ao policarbonato apresenta uma tendência de perder sua regularidade cristalina em relação ao POSS puro, principalmente devido a interações matriz-partícula. Quando a quantidade de POSS foi aumentada, os autores observaram que os cristais aumentam e a interação com a matriz parece desaparecer.

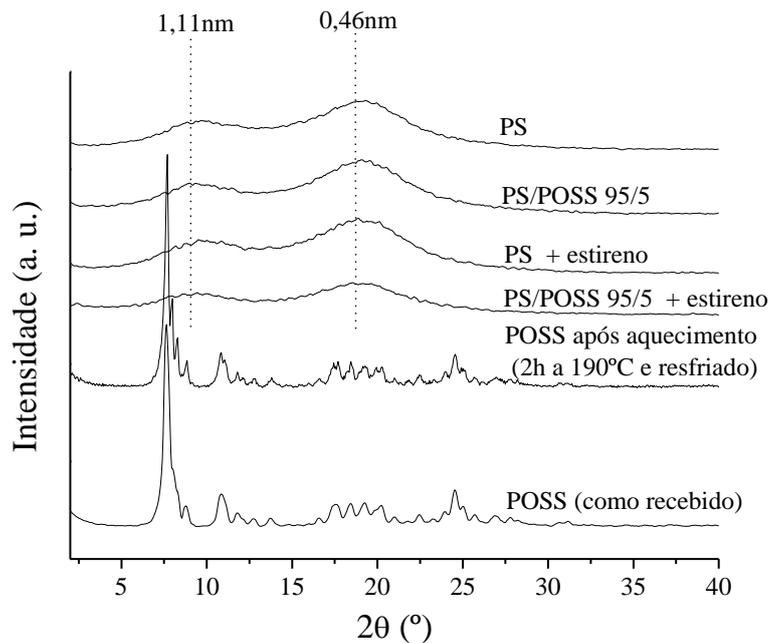


Figura 46. DRX para o sistema PS/POSS

Os mesmos autores ¹⁷² também observaram o não aparecimento do pico de difração do POSS nos nanocompósitos. Eles sugerem que esse fato é devido que o sinal referente ao POSS é menos intenso que o sinal do halo amorfo da matriz polimérica. Levando em consideração que mesmo após o aquecimento do POSS e medidas de M-DSC a estrutura cristalina é mantida, a hipótese do não aparecimento do pico de difração devido ao fato que o sinal do halo amorfo sobrepuja o do POSS é plausível.

Baseado nos dados de conversão e morfológicos apresentados nesse trabalho foi elaborado um desenho esquemático sobre a microestrutura do nanocompósitos híbridos de PS/POSS obtidos através de processamento reativo. A Figura 47 apresenta esse desenho esquemático idealizado.

Esse esquema mostra que no início as partículas cristalinas de POSS e poliestireno são adicionados no processamento ocorrendo à reação de enxertia de uma parcela dessas partículas e outra parcela é apenas dispersa na matriz. Uma parte do POSS é ligada covalentemente com o poliestireno, outras frações de POSS permanecem em forma de partículas cristalinas e amorfas. Quando ocorre a reação de enxertia, o poliedro pode estar disperso a nível molecular, entretanto, esse enxerto pode auto-associar com regiões ricas em POSS devido à maior afinidade POSS-POSS.

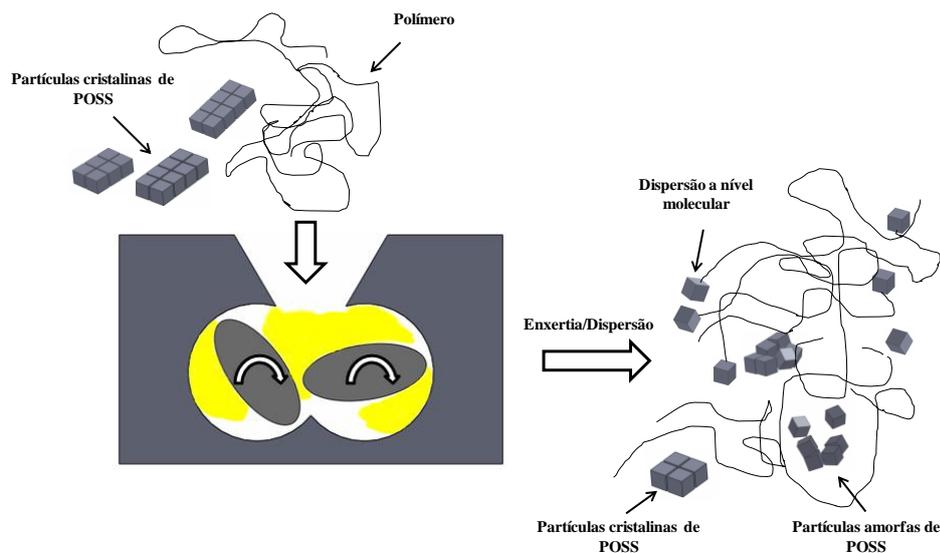


Figura 47. Representação esquemática do sistema PS/POSS

6.5 Propriedades Térmicas

Nessa seção serão abordados aspectos referentes a degradação térmica e termo-oxidativa e também a cinética de degradação termo-oxidativa das amostras do sistema PS/POSS processados a 200rpm com e sem a adição de estireno. As curvas de termogravimetria em atmosfera de nitrogênio e ar sintético para o PS, POSS e nanocompósitos híbridos PS/POSS 95/5 com e sem a adição de estireno são mostradas na Figura 48 a) e b). Sob atmosfera de nitrogênio, a temperatura na máxima taxa de perda de massa (T_p) (5°C min^{-1}) para as amostras de PS, POSS e PS/POSS 95/5 sem adição de estireno foram encontradas em 393°C , 488°C e 415°C , respectivamente. A temperatura na qual a amostra perde 5% de massa ($T_{5\%}$) (*on set*) foi determinada a 401°C para o POSS utilizado nesse trabalho e 356°C para o PS em N_2 . A curva de perda de massa do PS foi pouco afetada pela presença de POSS, apresentando comportamento de perda de massa similar, ou seja, esta amostra apresentou um único evento de degradação térmica. A adição do estireno ou POSS resultou em pequena alteração nos valores de T_p em atmosfera inerte.

O POSS apresentou massa constante a temperatura acima de 600°C , de modo semelhante ao relatado por Fina e colaboradores para POSS com grupos fenilas ligados ao redor do poliedro²³⁹. Tanto em nitrogênio quanto em ar sintético são observados para o POSS dois eventos de perda de massa com temperaturas de máxima perda de massa em 413°C e 488°C para N_2 e 395°C e 596°C para ar sintético. A degradação térmica em atmosfera oxidante do POSS

resultou na formação de maiores teores de resíduo. Ao final do processo de degradação em atmosfera inerte ocorre a formação de um resíduo com coloração preta, tal coloração pode ser atribuída ao fato de que a fração de Si-O formado ao final do processo termo-degradativo aprisiona carbono em sua estrutura, provavelmente devido a reações de condensação do grupo fenila presente no POSS. Em atmosfera oxidante o POSS produz um pó branco na temperatura final do experimento ($\sim 800^\circ\text{C}$), confirmando a presença de carbono na estrutura, que sofre oxidação durante a degradação termo-oxidativa²³⁹.

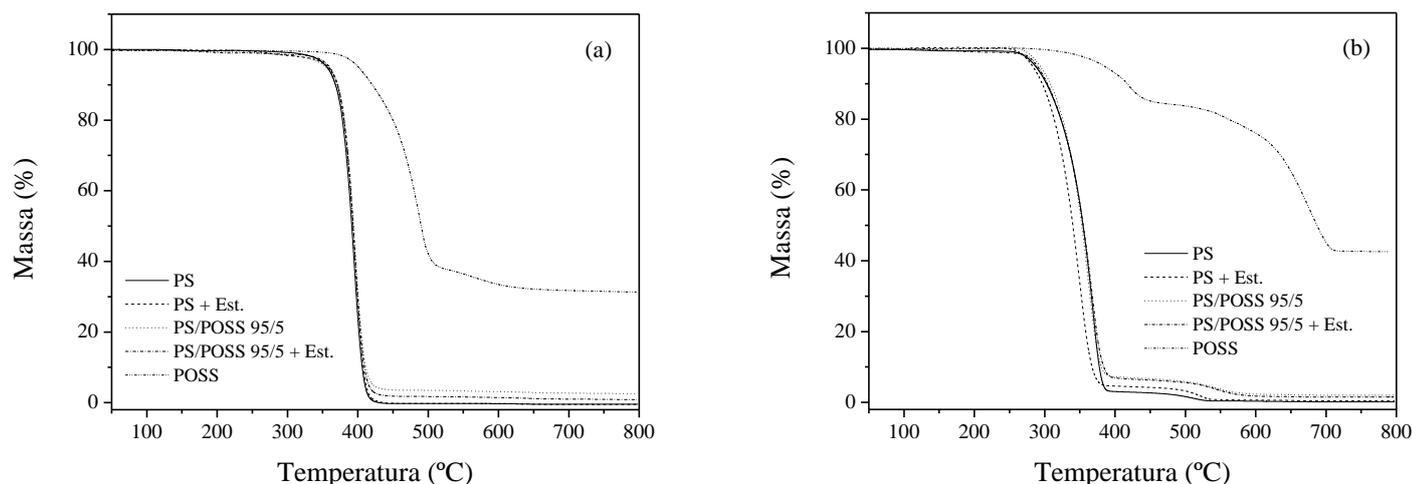


Figura 48. Análise termogravimétrica (5°C min^{-1}) para o PS, POSS e nanocompósitos híbridos de PS/POSS 95/5 em atmosfera de nitrogênio (a) e ar (b)

A massa residual a 700°C foi consistente com a quantidade de POSS adicionada, sendo maior para os nanocompósitos em relação ao poliestireno puro. A fase cerâmica formada no final do processo de degradação térmica é somente proporcional ao conteúdo de POSS no sistema.

Quando as amostras são aquecidas em atmosfera de ar, o oxigênio desempenha um papel importante na degradação do PS, acelerando a degradação de cadeias poliméricas em baixas temperaturas através do processo de peroxidação¹⁹³, resultando em temperaturas mais baixas para a volatilização do PS. A curva de massa em função da temperatura (Figura 48 b)) para nanocompósitos híbridos PS/POSS apresenta poucas diferenças em relação ao PS puro sem adição de estireno. Entretanto, para amostra de PS com estireno a degradação ocorre em temperaturas mais baixas em relação as demais amostras. As reações de cisão de cadeias aumentam com a presença de macro-radicaís e espécies com ligações duplas. Estes macro-radicaís são formadas durante o processamento reativo pela adição de estireno e POSS em conjunto com o processo de peroxidação (DCP e O_2 do ar sintético do forno). Por esta razão é

que degradação térmica em atmosfera oxidante para amostra de PS com estireno ocorre em temperatura menor.

A temperatura de perda de massa de 5% e a temperatura da máxima taxa de perda de massa são mostrados na Figura 49 a) e b), respectivamente. As curvas referentes as derivadas da perda de massa (DTGA) para as amostras mostradas na Figura 48 serão apresentadas no Anexo II. Através dessas curvas foi realizada a determinação da temperatura de máxima perda de massa (T_p). A adição de POSS resulta no aumento de valores $T_{5\%}$. No entanto, os valores de T_p apresentaram uma tendência de redução com o aumento do teor de POSS. Quando aquecido sob condições oxidativas, o PS sofre processos degradativos bem conhecidos, resultando na completa volatilização com uma temperatura inicial de perda de massa ($T_{5\%}$) em torno de 287°C e temperatura na taxa máxima de perda de massa em torno de 407°C²⁴⁰. As tendências observadas para $T_{5\%}$ e T_p são independentes da taxa de aquecimento empregada em experimentos termo-oxidativos (ver Tabela 8).

O aumento nos valores de $T_{5\%}$ é observado na Figura 49 a) e na Tabela 8. Estes resultados podem ser relacionados com possível aumento do espaço molecular do PS causado pela incorporação das nano gaiolas de POSS. Isto pode levar a diminuição da condutividade térmica dos compósitos e, portanto, um pequeno aumento na estabilidade térmica, conforme observado por Sánchez-Soto e colaboradores¹⁷². O aumento da estabilidade térmica inicial na degradação termo-oxidativa é explicado pelo acúmulo de POSS na superfície da amostra durante a fase inicial da degradação de nanocompósito híbridos de PS/POSS. Na verdade, a volatilização de POSS quando enxertado é dificultada quando comparada com o POSS não ligado ao PS, permitindo a oxidação do POSS e formação de uma camada cerâmica que atua como uma barreira protetora, limitando a taxa de volatilização do polímero.

Como consequência da peroxidação e da presença de macro-radicaís com duplas ligações é observada uma diminuição na $T_{5\%}$ e T_p para amostras com estireno em atmosfera oxidante. A adição de estireno ao PS resultou em efeitos de aceleração da degradação, causando uma rápida redução da massa molecular durante o aquecimento. Os radicaís formados por adição de estireno originam grandes quantidades de radicaís estírla que rapidamente abstraem hidrogênio terciário. Hidrogênios ligados a átomos de carbono terciário são mais facilmente abstraídos em reações radicalares que hidrogênios ligados a átomos de carbono secundário^{9, 188}. A presença de grande quantidade de radicaís (peroxidação, DCP e formados pela adição de estireno) maximiza as reações de transferência, resultando em reações de cisão β que contribuem na redução dos valores de $T_{5\%}$ e T_p nas amostras com estireno.

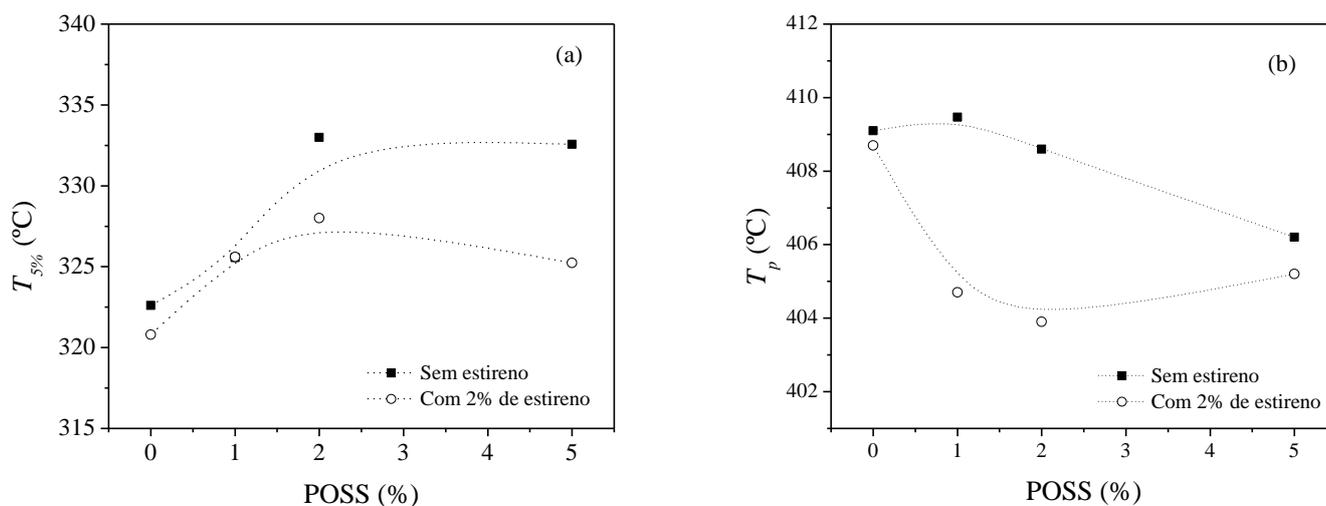


Figura 49. a) A temperatura na perda de massa de 5% ($T_{5\%}$) e b) temperatura na máxima taxa de perda de massa (T_p), para o PS puro e nanocompósitos híbrido PS/POSS com e sem adição de estireno realizadas em atmosfera de ar a $20^\circ\text{C min}^{-1}$

A degradação térmica do PS ocorre via cisão de cadeia seguido por despolimerização e formação de produtos como: monômero de estireno, dímero e trímero²⁴¹. Depois da formação de radicais primários e secundários via cisão de cadeia, o radical primário é transformado em radical terciário devido à sua maior estabilidade. Isso leva à formação de α -metil estireno por cisão β e a formação de outro radical secundário.

O radical secundário passa a ser o radical mais abundante durante a degradação e o estireno, o produto mais abundante que é produzido através da cisão β contínua. Os radicais secundários também não são estáveis. No entanto, alguns destes podem sofrer transferência de radical (transferência de hidrogênio), que produz radical terciário.

A abordagem matemática proposta por Kruse e colaboradores⁹ mostrou que durante o processo de degradação do PS são formados 93 espécies de radicais e cerca de 4500 reações químicas ocorrem. No caso dos nanocompósitos PS/POSS, os radicais formados durante a degradação termo-oxidativa podem realizar reações transferência radicalar e recombinação com POSS ligado e não ligado nas cadeias de PS. Assim, estas espécies podem modificar o comportamento cinético global do sistema, por apresentarem grande impedimento estérico e em alguns sistemas reduzirem as taxas de reação^{210, 211, 242}.

Tabela 8. Temperatura na perda de massa de 5% ($T_{5\%}$) e temperatura da máxima taxa de perda de massa (T_p), para o sistema PS/POSS em ar sintético e nitrogênio (N_2) com diferentes taxas de aquecimento ϕ

PS/POSS		ϕ (°C min ⁻¹)	Atmosfera	$T_{5\%}$ (°C)	T_p (°C)	
100/0 (PS)		5	Ar	286,9	370,0	
			N ₂	356,4	394,8	
		10	Ar	300,3	385,4	
			15	Ar	313,1	396,5
				20	Ar	322,7
95/5	Sem estireno	5	Ar	293,4	363,3	
			N ₂	354,7	395,6	
		10	Ar	309,9	387,7	
			15	Ar	321,0	395,9
				20	Ar	332,6
0/100 (POSS)		5	Ar	357,6	395,0; 596,2	
			N ₂	401,0	413,3; 488,7	
		10	Ar	373,0	409,2; 629,2	
			15	Ar	376,8	414,7; 659,3
				20	Ar	383,0
100/0 (PS)		5	Ar	282,7	349,2	
			N ₂	358,1	396,0	
		10	Ar	304,7	387,6	
			15	Ar	305,5	390,1
				20	Ar	320,9
95/5	Com 2% de estireno	5	Ar	289,5	368,7	
			N ₂	359,8	395,9	
		10	Ar	315,1	388,9	
			15	Ar	318,8	396,0
				20	Ar	325,4

As curvas do grau de conversão da reação de degradação termo-oxidativa ($\alpha(T)$) determinadas pela equação 18 em função da temperatura para o PS/POSS 95/5 com e sem adição de estireno são mostrados nas Figuras 50 a) e 50 b). Todas as curvas apresentaram um formato sigmóidal, indicando um processo rápido de decomposição primário durante os estágios iniciais e um processo mais lento durante as fases posteriores. Como esperado, a degradação oxidativa realizada a menores taxas de aquecimento resultou em um intervalo menor de temperatura para indução da reação de degradação termo-oxidativa. No entanto, a forma das curvas praticamente não foi alterada pela taxa de aquecimento e adição de estireno nas amostras com POSS.

As amostras de PS com 2% de estireno apresentam menor temperatura para a indução de reação em relação às outras amostras. Este efeito é causado pela contínua cisão β e também pela ausência de moléculas POSS para transferência radicalar e recombinação. A presença do POSS resulta em um incremento na temperatura de indução para a degradação termo-oxidativa. As demais curvas de conversão serão apresentadas no Anexo II desse trabalho.

A energia de ativação ($E_{\alpha(T)}$) em função do grau de reação ($\alpha(T)$) para o PS, POSS e PS/POSS 95/5 com e sem adição de estireno são mostrados na Figura 51. A energia de ativação foi estimada pela solução da equação 26 utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt^{141, 142}.

Os valores de $E_{\alpha(T)}$ foram encontrados na faixa de 80 a 160 kJ mol⁻¹ para o PS e nanocompósitos híbridos PS/POSS (Figura 51). Estes valores são da mesma ordem dos obtidos para PS em condições oxidativas por outros métodos^{242, 243}. Na presença de oxigênio os materiais poliméricos sofrem degradação termo-oxidativa. Oxigênio altera as etapas de degradação térmica resultando em menores valores de energia de ativação²⁴². A degradação termo-oxidativa ocorre em temperaturas cerca de 100°C menor do que a degradação térmica em atmosfera de nitrogênio. A degradação termo-oxidativa de polímeros originados de grupos vinil resulta na formação de radicais hidroperóxidos na etapa de propagação da degradação. Sendo assim, a degradação iniciada por oxigênio possui valores de energias de ativação semelhantes aos encontrados para a decomposição bimolecular de hidroperóxidos orgânicos²⁴².

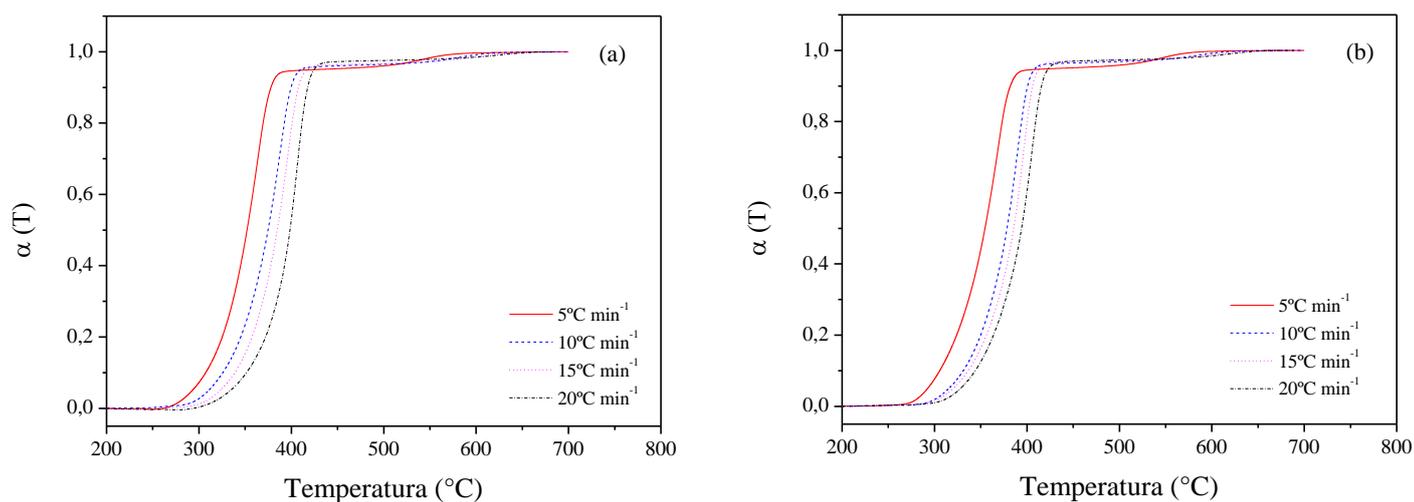


Figura 50. Grau de conversão ($\alpha(T)$) vs. Temperatura: a) PS/POSS 95/5 sem adição de estireno e b) PS/POSS 95/5 com 2% de estireno calculadas a partir das curvas de TGA

A degradação térmica do PS resulta na formação de aproximadamente 40% monômero, com valores decrescentes de dímero, trímero, tetrâmero e pentâmero^{243, 244}. A constância do valor $E_{\alpha(T)}$ para amostra do PS é um indicativo que toda a cinética de degradação é essencialmente limitada por uma única reação. O mecanismo de reação inicia após a cisão de cadeia, produzindo basicamente duas espécies primárias de radicais. A reação prossegue produzindo um dímero através de uma reação de transferência de radical intramolecular como mencionado anteriormente. Enquanto as reações de despolimerização típicas são freqüentemente descritos como *unzipping*, a reação de transferência acima foi descrita como *unbuttoning*²⁴³. As reações de transferência intermolecular ocorrem devido a presença de átomos α -H, que quando são substituídos por grupos metil a transferência é eliminada. Esse mecanismo tem sido demonstrado através de Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho utilizando Transformada de Fourier (FTIR)²⁴⁵. O estireno formado durante a degradação térmica contínua alimenta cisões de cadeia até a transferência radicalar e recombinação com POSS ou PS-g-POSS. Estas reações com as moléculas de POSS diminuem a taxa de transferência e, assim, causam um aumento nos valores de energia de ativação nos nanocompósitos híbridos (PS/POSS 95/5, com e sem 2% do estireno) em grau de conversão de até 0,5.

A amostra de POSS apresentou aumento nos valores de energia de ativação no valor de grau de conversão até 0,2. Este aumento está relacionado à oxidação e à formação de radicais dos grupos químicos ao redor da gaiola²³⁹. Estes radicais formados reagem gradualmente com estruturas de carbono (alifáticos ou aromáticos) até a formação de uma estrutura sólida formada

basicamente por sílica. O valor máximo de $E_{\alpha(T)}$ para a estrutura POSS foi cerca de 240 kJ/mol, que é menor do que a energia de dissociação de ligação do Si-C (360 kJ/mol) e Si-O (454 kJ/mol)¹⁵³. A redução nos valores de energia de ativação é causada pelo efeito de peroxidação, da mesma forma como observado para $\alpha(T)$ acima de 0,4.

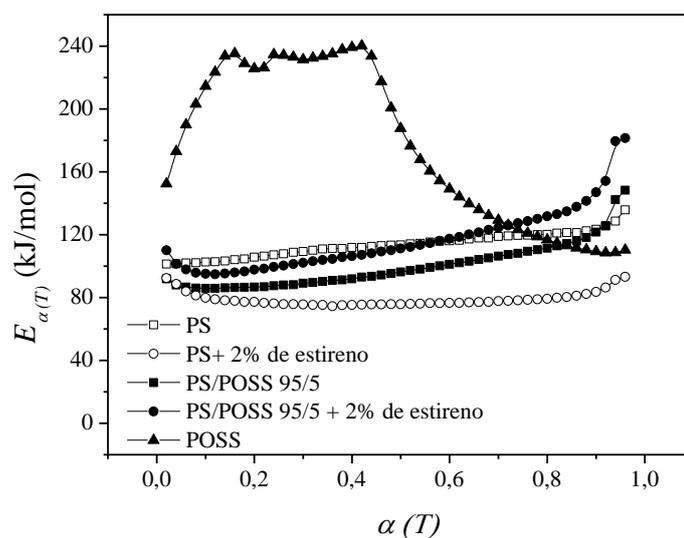


Figura 51. Energia de ativação ($E_{\alpha(T)}$) vs. grau de reação ($\alpha(T)$) para o PS, POSS e nanocompósitos híbridos PS/POSS 95/5 com e sem adição de estireno

Os mecanismos cinéticos termo-oxidativos foram determinados através do método Criado^{151, 152} utilizando os dados de $E_{\alpha(T)}$. As curvas experimentais da função $Z(\alpha(T))$ (Eqs. 28 e 29) foram sobrepostas com as curvas mestres (teóricas) $Z(\alpha(T))$ obtidas através da Eq. 27. Utilizando modelos teóricos cinéticos (Tabela 3) $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ é possível descrever os mecanismos cinéticos das reações no estado sólido. Por comparação e com base na maior similaridade entre as curvas teóricas e experimentais da função $Z(\alpha(T))$ é possível descrever os mecanismos cinéticos para degradação termo-oxidativa dos nanocompósitos híbridos de PS/POSS obtidos através de processamento reativo.

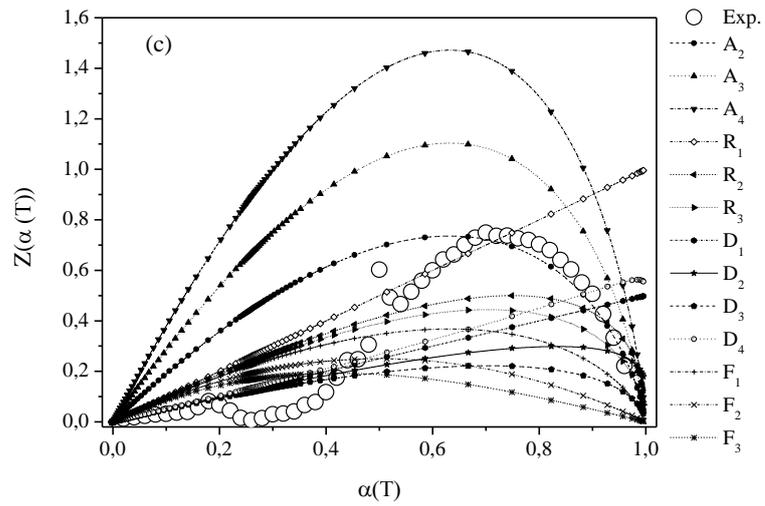
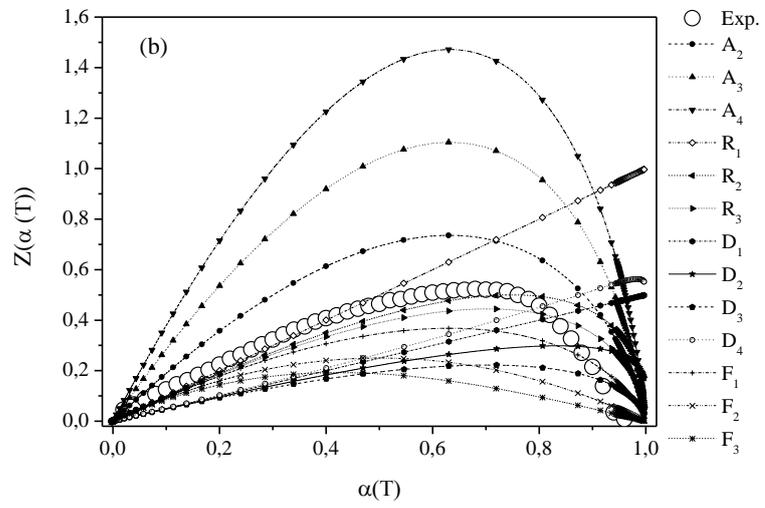
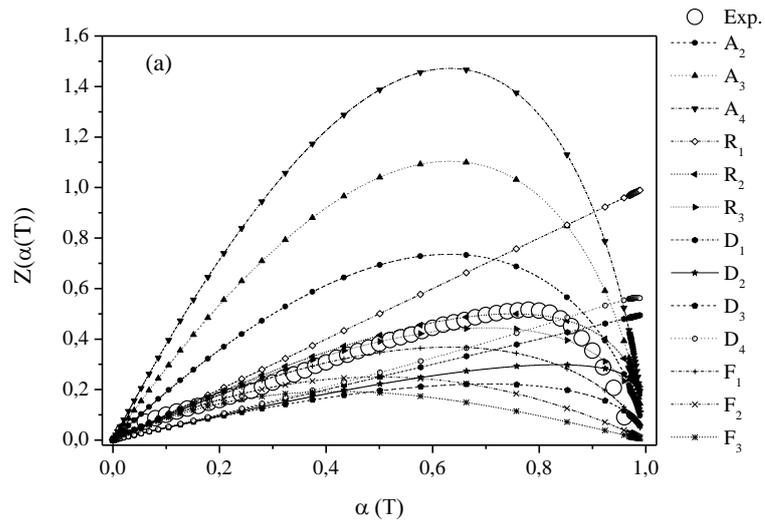
A Figura 52 a) e 52 b) mostra a curva mestre $Z(\alpha(T)) - \alpha(T)$ e a curva experimental do PS e nanocompósitos híbrido PS/POSS sem adição de estireno a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os mecanismos cinéticos que ocorrem durante o processo termo-oxidativo do PS podem ser obtidos através da comparação da similaridade entre as curvas. Pode-se observar que a curva experimental

$Z(\alpha(T))$ para as amostras sem a adição de estireno são descritas por mecanismos do tipo R_n (reações controladas pelas fronteiras).

As curvas $Z(\alpha(T))$ do PS com adição de estireno e PS/POSS 95/5 com estireno são mostrados na Figura 52 d) e Figura 52 e) respectivamente. Para estas amostras com adição de estireno, observamos a mesma tendência no mecanismo de reação que as amostras sem estireno. A reação de termo-oxidação procede até a conversão da reação de 0,8. Após essa etapa inicia a formação de estruturas complexas, resultando em reações heterogêneas. A consequência dessa mudança é que o meio reacional em altas frações de conversão passa a ser controlado por mecanismos do tipo F_n e D_n .

Os modelos baseados em contração geométrica (R_n) assumem que a nucleação ocorre rapidamente na superfície da amostra. A taxa de degradação é controlada pela reação resultante da interface até o centro da amostra²⁴⁶. Os produtos formados durante degradação termo-oxidativa, tais como estireno, dímero, trímero, tetrâmero, pentâmero e outros são volatilizados pela fronteira da amostra. Durante o aquecimento, as amostras sofrem uma redução de área/volume até total consumo das moléculas orgânicas, remanescendo desse processo a fase inorgânica de sílica nas amostras dos nanocompósitos híbridos de PS/POSS. Para os modelos difusionais (D_n), a principal diferença está na forma de transporte do produtos da reação. Em uma reação homogênea os reagentes ou produtos estão disponíveis para reagir novamente, já em um meio heterogêneo controlado por difusão o controle do transporte de massa passa a ser restrito por uma interface.

As curvas teóricas e experimentais $Z(\alpha(T)) - \alpha(T)$ da amostra de POSS são mostrados em 52 c). A amostra POSS apresenta um comportamento cinético complexo devido à volatilização da fase orgânica e o processo de peroxidação. O POSS possui em seus vértices substituintes orgânicos que formam radicais durante a degradação termo-oxidativa. Estas espécies reagem com os grupos químicos vizinho de moléculas de POSS por controle difusional (D_n). Essa etapa reacional ocorre até o grau de reação de 0,5 (~577°C). A volatilização da fase orgânica do POSS provoca uma redução de área/volume da amostra. Este período de reação ($0,5 \geq \alpha \leq 0,7$) é controlado pela fronteira da amostra (R_n). No grau de reação acima de 0,7 as reações são controladas por nucleação e crescimento da fase inorgânica de sílica (A_2). O crescimento da fase inicia com a eliminação do carbono residual presente na estrutura POSS.



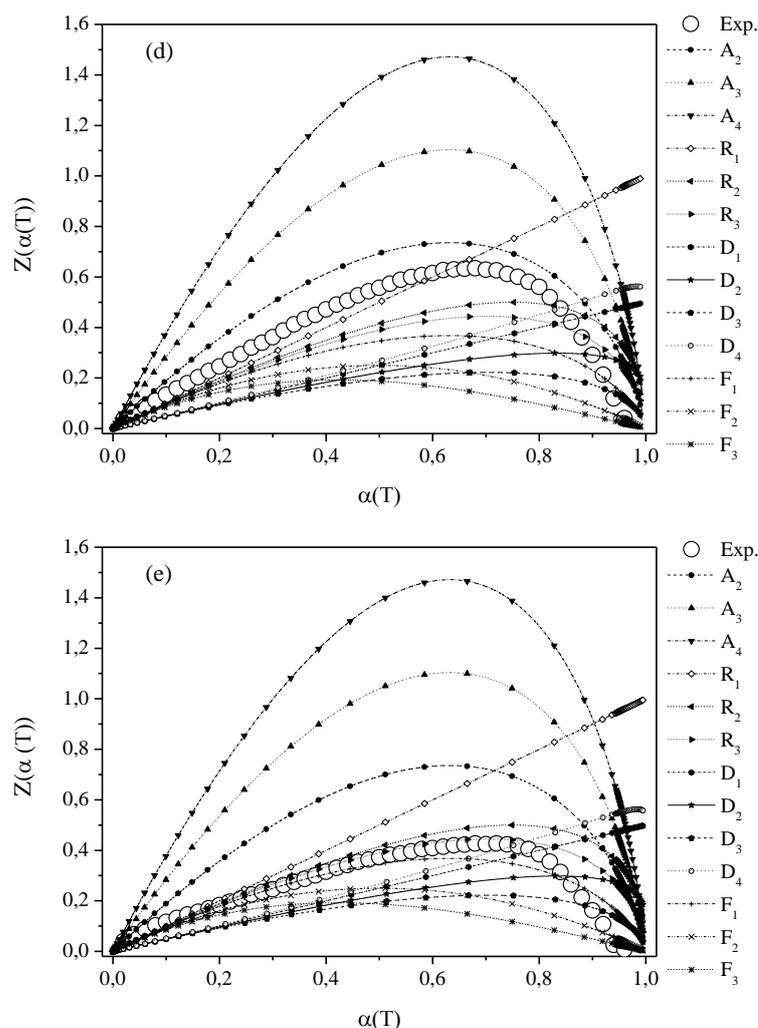


Figura 52. Gráficos de $Z(\alpha(T))$ experimental vs. grau de conversão da reação ($\alpha(T)$) para PS, POSS e nanocompósitos híbridos de PS/POSS 95/5 a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$: a) PS sem estireno, b) PS/POSS 95/5 sem estireno c) POSS, d) PS com 2% de estireno e e) PS/POSS 95/5 com 2% de estireno

O comportamento cinético do sistema de nanocompósitos híbridos PS/POSS depende do grau de conversão de enxertia, da presença de estireno e da formação de estruturas agregadas na amostra. A formação de estruturas agregadas durante o processamento resulta em pouca contribuição na estabilidade térmica. A degradação térmica de nanocompósitos poliméricos de PS normalmente é melhorada pela adição de nanopartículas com estruturas lamelares devido a redução de difusão da fase volatilizada^{36, 37}. As partículas que formam as camadas lamelares, quando bem dispersas na matriz atuam de modo a formar uma camada cerâmica protetora reduzindo a taxa de transferência de massa. A forma morfológica das partículas, sua disposição,

formação de aglomerados são fatores que contribuem significativamente no comportamento da cinética de degradação termo-oxidativa e seus mecanismos de reação.

6.6 Propriedades Viscoelásticas

As propriedades viscoelásticas no estado sólido e na região de escoamento para os nanocompósitos híbridos de PS/POSS foram avaliadas através da análise termo-dinâmico mecânicas (DMTA) e reologia oscilatória de baixa amplitude de deformação (SAOS). As curvas de módulo de armazenamento e $\text{Tan } \delta (E''/E')$ para as amostras com e sem a adição de estireno são mostradas nas Figuras 53 a) e 53 b) respectivamente. Pode-se afirmar que todas as amostras submetidas a esse experimento de varredura de temperatura apresentaram comportamento semelhante ao longo da faixa de temperatura estudada. Os valores de módulo de armazenamento e $\text{Tan } \delta$ são semelhantes aos encontrados para a amostra de poliestireno pura sem adição de estireno. Pequenas mudanças foram observadas no máximo pico de $\text{Tan } \delta$, que representa a barreira energética para flutuação segmental. Para amostras que tiveram adição de 2% de estireno foi observado um pequeno aumento no módulo de armazenamento na região de transição vítrea. Também foi notado um pequeno aumento da temperatura máxima do pico de $\text{Tan } \delta$ para composição com até 2% de POSS. O pico máximo de $\text{Tan } \delta$ no DMTA para o poliestireno é referente à relaxação α , o qual para polímeros amorfos é adotado como sendo a temperatura de transição vítrea (T_g), que são apresentados na Tabela 9 em conjunto com os valores do módulo de armazenamento a 25°C. Esse valor de temperatura na transição α é adotado como sendo a temperatura necessária para flutuações segmentais do PS²⁴⁷. A segunda relaxação do poliestireno (β^*) é caracterizada por um processo adicional de relaxação a nível molecular causado por flutuações de conformação do tipo hélices ou partes destas^{248, 249}. Essa transição ocorre entre 10 e 50°C e é independente da quantidade de POSS adicionada ou condição de processamento utilizada. A origem molecular da relaxação β^* no poliestireno não é totalmente clara e tem sido amplamente investigada. Esse processo de transição intermediário tem sido observado para outros polímeros com anéis aromáticos em suas unidades repetitivas^{250, 251} ou anéis ligados lateralmente a cadeia²⁵². A relaxação β^* é observada em nossos experimentos como sendo uma transição larga entre 25 e -50°C, entretanto uma abordagem quantitativa não é possível através das medidas apresentadas nesse trabalho.

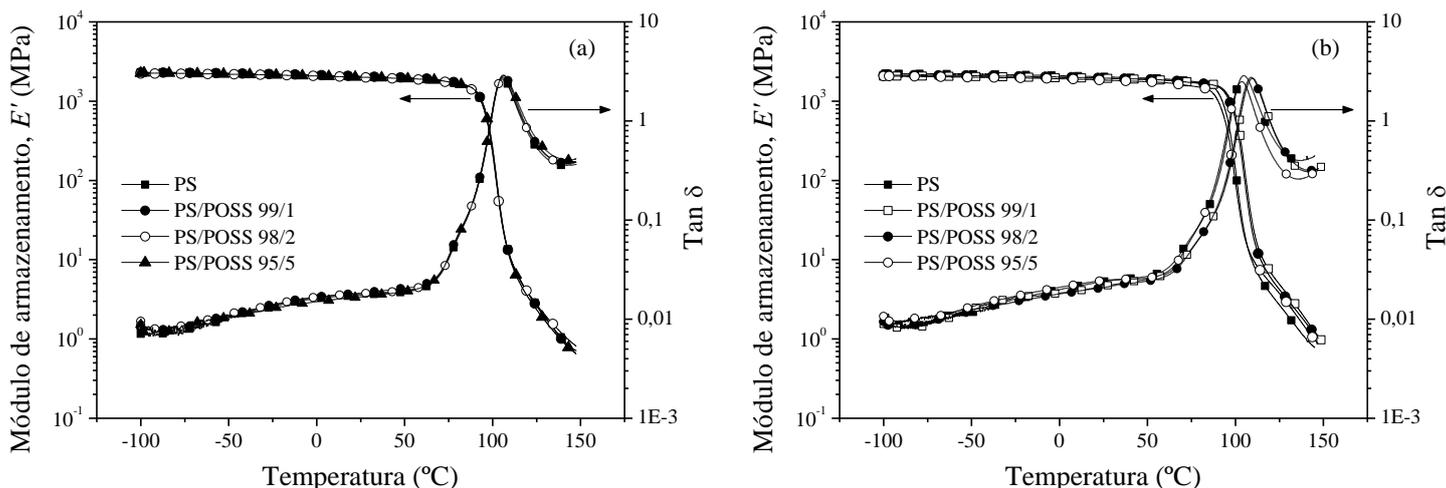


Figura 53. Módulo de armazenamento, E' (MPa) e $\text{Tan } \delta$ como função da temperatura para os nanocompósitos híbridos de PS/POSS ($\text{DCP/POSS} = 0,05$) processados a 200rpm: a) Amostras sem a adição de estireno b) Amostras com adição de 2% de estireno

A adição de estireno resulta em um pequeno aumento na temperatura de relaxação α para amostra com 1% de POSS, passando de 104°C para 109°C em relação ao poliestireno. Entretanto, para amostra com maior quantidade de POSS foi notada uma redução de 2°C na transição α . Através dos resultados mostrados nesse trabalho, sobre a conversão da reação e formação de estruturas aglomeradas, é possível inferir que a fração de POSS não ligada ao poliestireno quando dispersa possa estar agindo como plastificante. Porém esse efeito só é notado na amostra com 5% de POSS, onde há aumento de massa molecular, conversão de enxertia com redução da temperatura de transição vítrea. Nas demais composições com e sem adição de estireno, no entanto, acredita-se que o POSS está agindo como lubrificante. Esta hipótese será comprovada nos experimentos reológicos em baixa amplitude de deformação que serão apresentados nas seções posteriores.

Monticelli e colaboradores¹⁰³ observaram em seu trabalho que a fração de moléculas não ligadas de POSS atuava como plastificante do sistema, resultando em aumento de mobilidade molecular. No entanto, a presença de pequenas partículas ($d \sim 10\text{nm}$) em matrizes poliméricas causa um desvio da teoria clássica para suspensões de partículas esféricas, e esse desvio resulta em redução na T_g e viscosidade com o aumento do volume livre do sistema¹¹.

Cardoen e Coughlin⁶⁶ estudaram a síntese de copolímeros telequéticos de poliestireno-POSS e não observaram diferença nos valores de T_g quando comparado os copolímeros de PS-

POSS com uma amostra análoga de PS. Este fato é atribuído a presença do POSS nos terminais de cadeia do poliestireno, que não causa alteração na T_g , sugerindo que o POSS passa a ser excluído nas amostras de maior massa molecular.

Tabela 9. Temperatura de transição vítrea (T_g) e módulo de armazenamento (E') a 25°C para os sistemas em estudo

PS/POSS		T_g^* (°C)	$E'_{25^\circ\text{C}}$ (GPa)
100/0		105,6	2,0
99/1	Sem estireno	106,1	2,1
98/2		105,6	2,0
95/5		106,1	2,0
100/0		104,6	2,0
99/1	Com 2% de estireno	109,6	1,9
98/2		108,6	1,9
95/5		103,6	1,8

*Determinada pelo máximo da $\text{Tan } \delta$

Os valores de módulo de armazenamento mostrados na Tabela 9 apresentam pouca variação com a adição de POSS, mesmo para as amostras onde há redução de massa molecular, como é o caso das amostras sem estireno. Esse valor de módulo apresenta pouca variação, pois ao recapitularmos a Figura 1 é possível perceber que existe um valor de massa molecular crítico para que as propriedades mecânicas do poliestireno sofram mudanças significativas que é 150.000g/mol. Um valor de massa molecular menor que todos os encontrados nesse trabalho. No entanto, foi notado a redução de 182 MPa na amostra com 5% de POSS a qual foi adicionado estireno.

Tanaka e colaboradores ⁶⁹ estudaram as propriedades térmicas, dinâmico-mecânica e morfologia de misturas poliméricas preparadas em solução e posterior obtenção de filmes (clorofórmio 1%) de PS, PMMA e EVA com 5% de POSS (T_8) que continham diferentes grupos químicos ligados aos vértices do poliedro. Para o poliestireno foi notado um aumento de 7,2°C na T_g quando adicionado POSS com substituinte do tipo fenila. O maior aumento na T_g (~12,4°C) foi notado quando adicionado 5% do POSS com oito grupos decil, segundo medidas de DSC. Em relação ao comportamento dinâmico-mecânico, a amostra com POSS com grupos fenila apresentou maiores valores de módulo de armazenamento que o PS puro até a temperatura

de aproximadamente 80°C. O maior aumento nos valores de módulo de armazenamento foi observado para o POSS com oito grupos vinila ligados aos vértices do poliedro. Nesse trabalho, o autor não deixa claro o tipo de dispositivo utilizado nos experimentos de DMTA, no entanto, a utilização de geometrias de filme para amostras rígidas como poliestireno nem sempre resulta em bons resultados.

O módulo de armazenamento (E') em função da frequência avaliado em diferentes isotermas para as amostras de PS/POSS 98/2 processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno é apresentado na Figura 54 (a) e (b). Demais componentes viscoelásticas como módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ também foram obtidas nos experimentos. No Anexo III serão apresentados exemplos de seus comportamentos em função da frequência para as amostras com 2% de POSS.

Para todas as amostras a faixa de frequência e isotermas utilizadas no experimento mostrou três regiões viscoelásticas: a região vítrea, a região de transição vítrea e o início do *plateau* elástico. A região de escoamento será apresentada nos resultados de reometria oscilatória. Para as amostras processadas com e sem a adição de estireno foi notado comportamento semelhante para o poliestireno, ou seja, nas temperaturas menores de 70°C foi observado valores de módulo de armazenamento acima de 10^3 MPa, que são valores típicos para polímeros no estado vítreo²⁵³⁻²⁵⁵. As curvas mostradas nessa Figura serão utilizadas após aplicação do princípio da superposição tempo-temperatura (TTSP) na determinação do volume livre.

Para ambas as amostras em 80°C são observadas reduções nos valores do módulo de armazenamento nas frequências abaixo de 1 Hz. Em frequências mais baixas a cadeia polimérica possui mais tempo para relaxar a sollicitação mecânica. Este efeito fica claro na curva do módulo de armazenamento a 90°C e 100°C que estão na região de transição vítrea. Em baixas frequências a cadeia relaxa e o módulo encontra-se no início na região do *plateau* elástico. Entretanto, quando a frequência de movimentos mecânicos é aumentada a cadeia têm menos tempo para responder as sollicitações, por este fato os valores de módulo de armazenamento em frequências acima de 10 Hz são maiores que a 0,01Hz por exemplo.

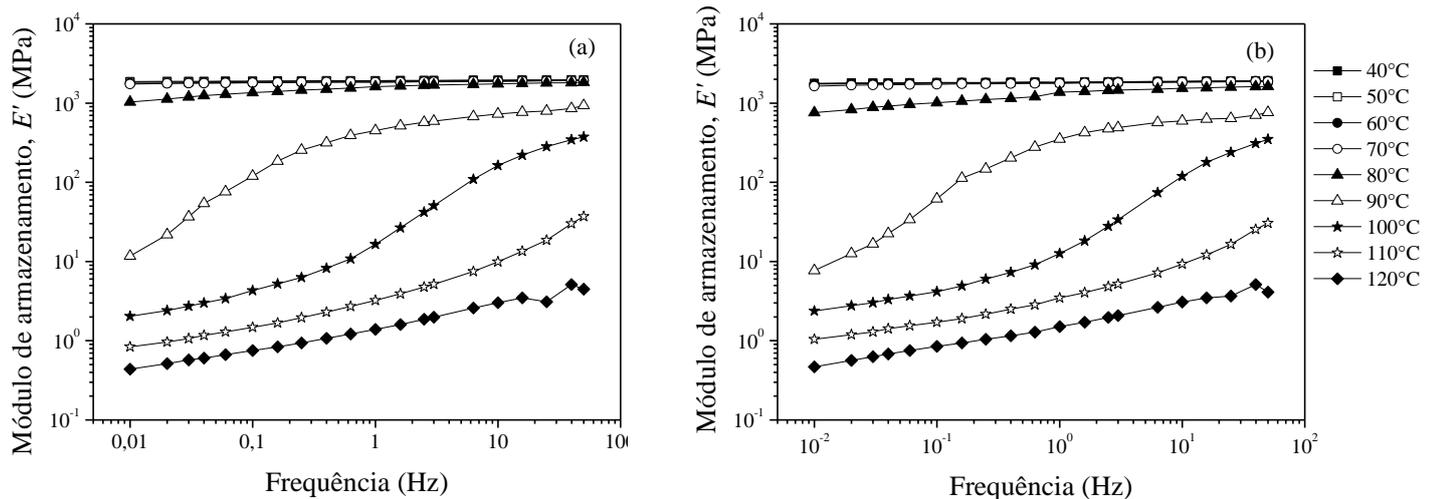


Figura 54. Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência para amostras PS/POSS 98/2: a) amostra sem estireno e b) amostra com 2% de estireno (DCP/POSS 0,05)

Essa característica de resposta temporal a solicitação mecânica e por possuir componentes que se comportam como líquido Newtoniano e sólido Hookeano atribui aos polímeros características viscoelásticas²⁵⁵. Acima de 90°C as curvas dos módulos para as duas amostras encontram-se no início da região do *plateau* elástico.

O comportamento do módulo em função da frequência a 100°C para os nanocompósitos híbridos de PS/POSS com e sem a adição de estireno são apresentados na Figura 55 a) e 55 b) respectivamente. Para o sistema o qual não foi adicionado estireno foi notado um aumento no módulo de armazenamento em todas as frequências. Este efeito pode estar relacionado com o fato de que este sistema segue comportamento clássico de adição de esferas rígidas em matrizes poliméricas³⁵.

Para o sistema ao qual foi adicionado estireno foi notado um comportamento distinto em relação às amostras sem estireno. O nanocompósito PS/POSS 99/1 apresentou valores de módulo de armazenamento maiores que todas as demais amostras com estireno em todas as frequências estudadas. Entretanto quando adicionado 5% de POSS foi notada uma redução nos valores do módulo de armazenamento, apresentando um comportamento similar ao observado na Figura 53 (b).

Muitos trabalhos comentam que a adição do POSS causa redução da temperatura de transição vítrea^{170, 173, 247, 256, 257}. Esse comportamento também pode ser atingido pelo aumento de

mobilidade molecular quando adicionado partículas com dimensões nanométricas, como é o caso do POSS. De fato, esses fenômenos são complexos, e até presente momento não é possível associar qual possui maior contribuição no comportamento viscoelástico de um sistema que possui diferentes populações de partículas, com regiões ricas em aglomerados. A temperatura de transição vítrea e o comportamento dinâmico-mecânico do sistema PS/POSS é uma soma das contribuições hidrodinâmicas dos aglomerados. Estes acabam não se tocando, exercendo assim pouca contribuição no armazenamento de energia com aumento do volume livre (presença de partículas pequenas) e aumento de restrição molecular causado pelo aumento da conversão e massa molecular.

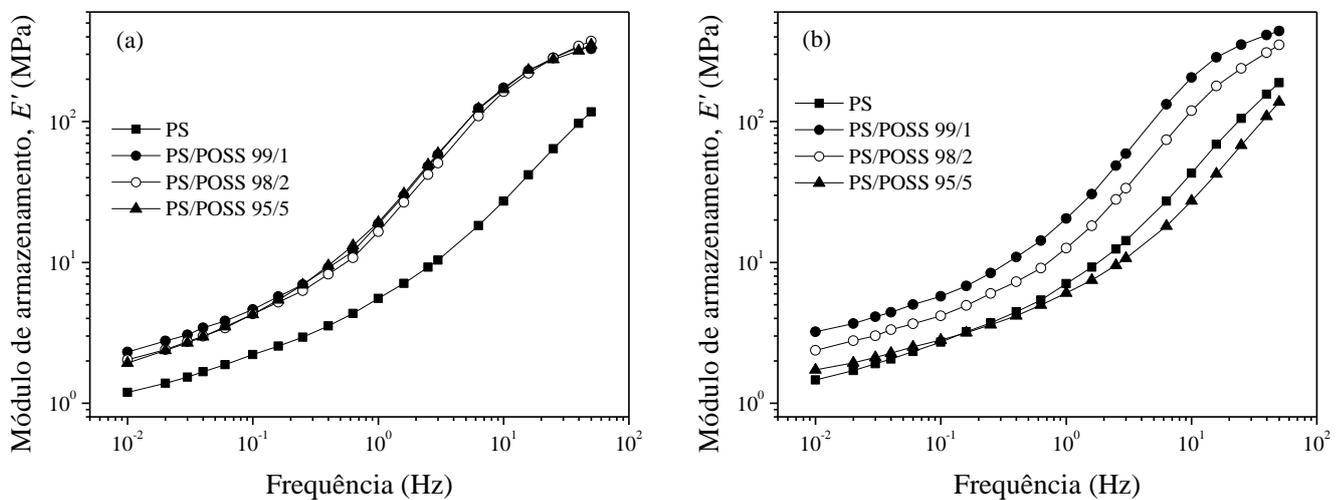


Figura 55. Módulo de armazenamento em função da frequência a 100°C para o sistema PS/POSS com e sem a adição de estireno

Através de varreduras de frequência na região viscoelástica linear no intervalo de temperatura entre 40 a 120°C como mostrado na Figura 54 é possível através do uso de uma temperatura de referência (T_r) realizar a sobreposição das curvas em escalas logarítmicas do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ originando uma curva máster (ou mestra) na temperatura de referência através do uso de um fator de deslocamento a_T utilizado no eixo de frequência (f). Não é necessário realizar deslocamento de curvas no eixo dos módulos ou outra variável. A relação reduzida para o tempo-temperatura pode ser dada por²⁵⁵:

$$E^{\#}(\omega, T) = E^{\#}(\omega a_T, T_r)$$

Equação 45

No qual o símbolo (#) refere-se ao módulo de armazenamento (E') ou módulo de perda (E'') ou ainda pode ser aplicada a qualquer componente viscoelástica, desde que medida na região viscoelástica linear e que o sólido/fluido comporte-se de forma homogênea. Em outras palavras, por exemplo, esse princípio não pode ser aplicado a copolímeros do tipo bloco abaixo da temperatura de ordem e desordem (T_{ODT}) dos blocos, pois este se comporta de forma heterogênea do ponto de vista reológico abaixo da T_{ODT} . A sobreposição tempo-temperatura somente pode ser aplicada quando o mesmo fator de deslocamento é utilizado para deslocar todas as componentes viscoelásticas²⁵⁵. Na Figura 56 a) e 56 b) são apresentados exemplos de curvas mestras obtidas para nanocompósitos de PS/POSS 98/2 com e sem a adição de estireno utilizando a temperatura de referência de 100°C. As curvas mestras mostradas foram obtidas através do deslocamento das curvas de módulo de armazenamento obtidas em diferentes temperaturas. Para todas as curvas mestras foi aplicada a correção de temperatura.

As curvas mestras são utilizadas para obter respostas viscoelásticas dos materiais em diferentes temperaturas em uma ampla faixa de frequências onde os equipamentos tradicionais não contemplam²⁵⁴. Entretanto, esse método apresenta algumas limitações como, por exemplo, não pode ser utilizado em variações de temperaturas maior de 100°C em relação à temperatura de referência¹⁶¹. Na Figura 57 são apresentadas as curvas mestras utilizando a temperatura de referência de 100°C para o PS e os nanocompósitos preparados a 200rpm sem a adição de estireno. Nessas curvas é apresentado o módulo de armazenamento em função da frequência angular, onde a frequência angular (ω) é dada por: $\omega = 2\pi f$. Assim como notado nas Figuras 53 e 55, as curvas com POSS apresentaram maiores módulos que a amostra de poliestireno. Conforme comentado anteriormente, esse comportamento pode estar relacionado com o fato de que esse sistema apresenta comportamento viscoelástico típico de polímero a qual foi adicionado esferas rígidas. Nas curvas apresentadas na Figura 57 não é possível notar diferença nos valores de módulo de armazenamento entre as amostras com POSS.

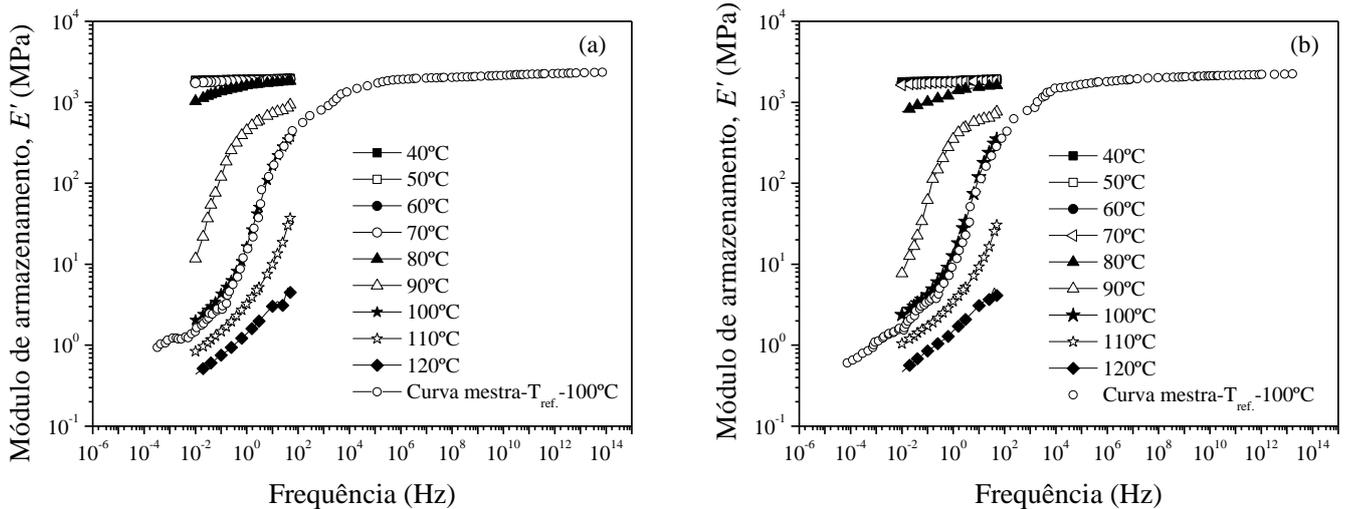


Figura 56. Curvas mestras para a amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm: a) amostra sem estireno e b) amostra com a adição de 2% de estireno

Na Figura 58 são apresentadas as curvas mestras utilizando a temperatura de referência de 100°C para as amostras de PS e nanocompósitos com POSS processados a 200rpm os quais foi adicionado estireno. Nessas curvas, assim como nas Figuras 53 e 55 é notado que a amostra com maior quantidade de POSS apresenta valores de módulo de armazenamento menor que as demais amostras. Entretanto, a redução nos valores de módulo para a amostra com 5% de POSS torna-se mais evidente em regiões onde as cadeias poliméricas já adquiriram movimentos de rotação, ou seja, em frequências menores que 10^5 rad/s.

Normalmente as medidas de volume livre são conduzidas em reômetros oscilatórios utilizando geometrias de cone e placa ou placas paralelas, com o material partindo da região de fluxo até próximo a região vítrea^{61, 64}, porém os valores de módulo na região do plateau elástico estão na mesma grandeza. A partir dos valores de a_T obtidos é realizada uma extrapolação matemática para estimar o volume livre na temperatura de transição vítrea. Esse procedimento é realizado uma vez que há uma mudança abrupta de volume na temperatura de transição vítrea. Como estamos partindo nesse trabalho de condições de amostra sólida será possível mostrar com maior clareza a região de descontinuidade na qual o comportamento descrito pela equação de Williams-Landell-Ferry (WLF)¹⁶¹ e leis Arrhenianas apresentam descontinuidade.

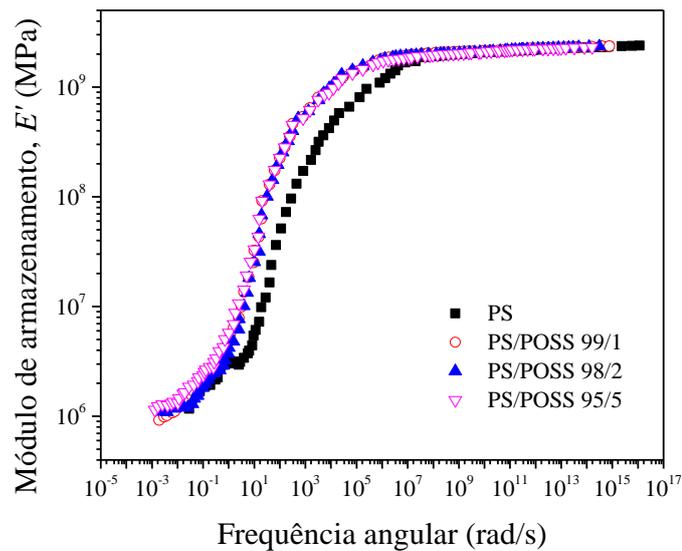


Figura 57. Curvas mestras ($T_r=100^\circ\text{C}$) para o módulo de armazenamento para as amostras de PS/POSS sem a adição de estireno

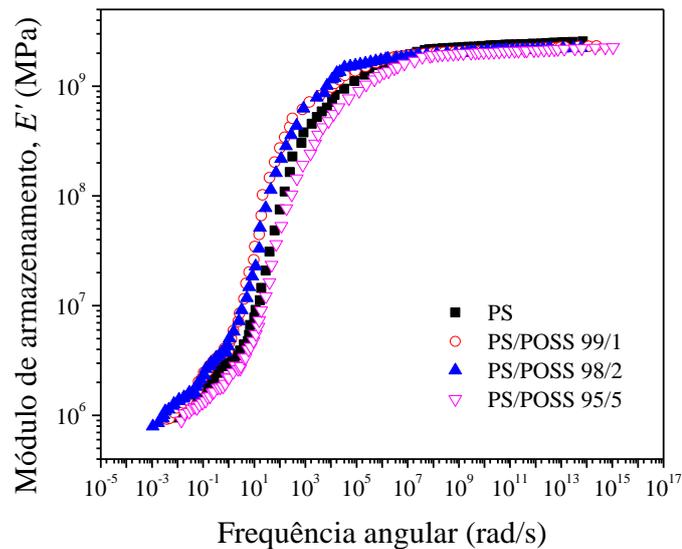


Figura 58. Curvas mestras ($T_r=100^\circ\text{C}$) para o módulo de armazenamento para as amostras de PS/POSS com a adição de estireno

Na Figura 59 a) e 59 b) são apresentados os valores de a_T em função da temperatura (utilizando $T_r=100^\circ\text{C}$) para as amostras de PS/POSS com e sem a adição de estireno. Nessa mesma Figura serão mostrados os ajustes das equações de WLF, WLF utilizando $C_1=14,4$ e $C_2=51,6$ e também realizando a consideração para equação de Arrhenius dada por:

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_r)} \propto e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Equação 46

No qual a energia de ativação estimada pela equação 46, refere-se à energia para ativação do fluxo. A equação de Arrhenius e WLF não ajusta toda a curva de a_T em função da temperatura, devido a descontinuidade observada próxima a temperatura de transição vítrea, conforme descrito por Williams e colaboradores¹⁶¹. É possível perceber uma mudança nos pontos experimentais de a_T . Indo das temperaturas mais baixas em direção as mais altas, uma descontinuidade é notada pela mudança da concavidade próximo a 80°C. Uma alternativa para isso é utilizar os resultados de a_T em função da temperatura acima de transição vítrea. Esse tipo de descontinuidade também foi observado por Dutta e colaboradores²⁵⁸ em experimentos de relaxação de tensão do poliestireno atático. Baseado nas curvas mestras, o volume livre e energia de ativação para o fluxo foram estimadas utilizando o fator de deslocamento acima de 90°C. A equação de WLF e Arrhenius pode ser resolvida mediante a utilização de regressão linear. Nesse trabalho foi utilizado método não linear^{141, 142} para estimativa dos parâmetros dessas equações.

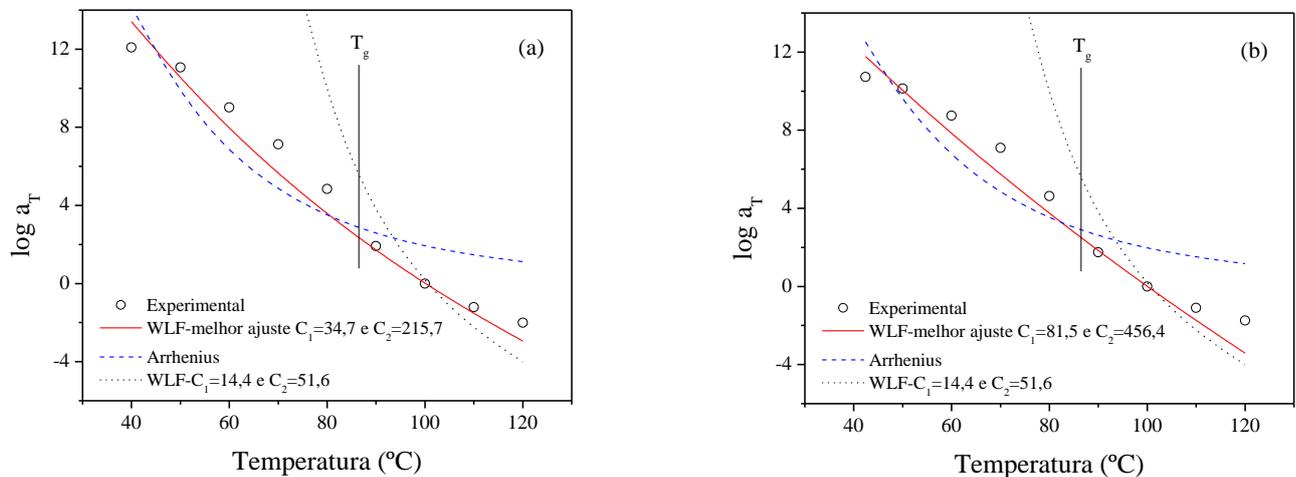


Figura 59. Curvas de a_T em função da temperatura: a) PS/POSS 98/2 sem estireno e b) PS/POSS 98/2 com estireno

As constantes C_1 e C_2 propostas por Williams e colaboradores¹⁶¹ na equação WLF apresentaram menor discrepância em relação aos resultados experimentais a partir de 90°C. Entretanto essas constantes foram obtidas para polímeros com baixa massa molecular,

poliestireno com massa molecular de até 19.300g/mol. A energia de ativação para o processo de relaxação poderia ser estimada antes e após a temperatura de transição vítrea, entretanto para fins de comparação com outros resultados na literatura, foi utilizado o intervalo de 90 a 120°C na determinação de E_a . Os coeficientes de determinação (R^2) para equação WLF ficou em torno de 0,95, e para o ajuste da equação de Arrhenius os valores ficaram por volta de 0,81. A obtenção dos parâmetros C_1^r e C_2^r da equação WLF também pode ser feita mediante a linearização desta equação quando construído um gráfico de $(T - T_r) / \log(a_T)$ vs. $(T - T_r)$, onde através do inverso do coeficiente angular (s) é possível obter C_1^r ($C_1^r = -1/s$) e C_2^r é obtido do coeficiente linear (i) ($C_2^r = i/s$)²⁵⁵.

Os resultados dos ajustes das equações de Arrhenius e WLF para estimação da energia de ativação e volume livre são apresentados na Figura 60 (a) e (b). Os coeficientes de determinação dos ajustes mostrados na Figura 60 para equação de WLF foram maiores que 0,99. Para equação de Arrhenius os ajustes para todas as amostras foram maiores que 0,95. Considerando os valores de a_T entre 90-120°C percebe-se que as constantes C_1^r e C_2^r apresentam maior similaridade com os valores encontrados em outros trabalhos com POSS^{61, 64}.

Os resultados relativos aos ajustes das constantes de equação WLF (Eq. 39) são apresentados na Tabela 10. É possível observar que para as amostras sem a adição de estireno tanto os valores de C_1^r quanto o de C_2^r apresentam tendência de aumento com a quantidade de POSS. Para o sistema ao qual foi adicionado estireno foi notado uma redução nas duas constantes.

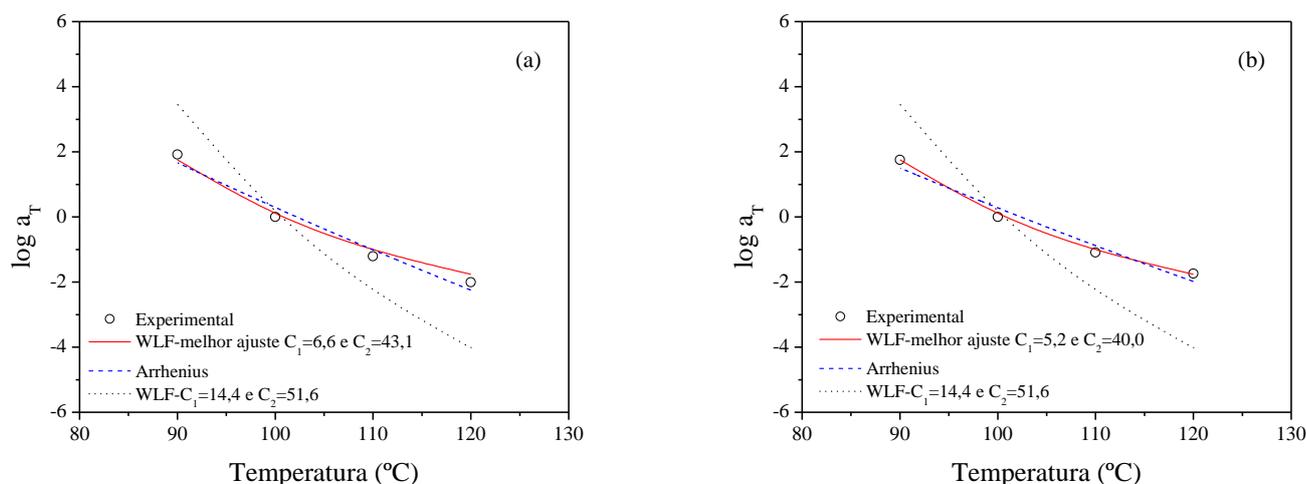


Figura 60. Curvas de a_T em função da temperatura (90-120°C): a) PS/POSS 98/2 sem estireno e b) PS/POSS 98/2 com estireno

O aumento nas duas constantes para o sistema sem estireno resultou em uma pequena redução do volume na temperatura de referência. Para as amostras com estireno, foi notado que o volume livre na temperatura de referência permanece praticamente constante até 2% de POSS, após é notado um aumento do volume livre e nos valores de α_f .

Tabela 10. Propriedades viscoelásticas estimadas pela equação de WLF (Eq. 39)

PS/POSS		C_1^r	C_2^r	f_r / B	α_f	R^2
100/0		5,4	39,5	0,080	$2,0 \times 10^{-3}$	0,9997
99/1	Sem	6,3	43,3	0,069	$1,6 \times 10^{-3}$	0,9999
98/2	estireno	6,6	43,1	0,066	$1,5 \times 10^{-3}$	0,9999
95/5		7,7	50,3	0,056	$1,1 \times 10^{-3}$	0,9992
100/0		4,9	39,8	0,089	$2,2 \times 10^{-3}$	0,9999
99/1	Com 2%	5,4	38,5	0,080	$2,1 \times 10^{-3}$	0,9991
98/2	de estireno	5,2	40,0	0,084	$2,1 \times 10^{-3}$	0,9997
95/5		3,3	29,9	0,132	$4,4 \times 10^{-3}$	0,9999

A adição de POSS, conforme comentado por inúmeros autores resulta em aumento de volume livre^{61, 64, 170, 174}. Entretanto, muitas vezes a redução de módulos de armazenamento em função da temperatura não é somente associada ao aumento de volume livre, mas sim a efeitos lubrificantes, aumento de temperatura ou outros efeitos ocasionados pelo processamento, conforme observado nos resultados de torque estabilizado mostrados na Tabela 4.

A fração de volume livre na temperatura de transição vítrea (f_g) pode ser obtida mediante a realização de uma correção (Eqs. 47 e 48) nas constantes estimadas pela equação de WLF²⁵⁵. Utilizando os valores de temperatura de transição vítrea, mostrados na Tabela 9, e os parâmetros obtidos pela aplicação da equação de WLF (Tabela 10) é possível obter novas constantes C_1^g e C_2^g relativas à temperatura de transição vítrea, dadas por:

$$C_1^g = \frac{C_1^r C_2^r}{(C_2^r + T_g - T_r)} \quad \text{Equação 47}$$

$$\text{Equação 48}$$

$$C_2^g = C_2^r + T_g - T_r$$

Na Figura 61 são ilustrados os resultados da fração de volume livre na temperatura de transição vítrea em função da quantidade de POSS para as amostras processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno. Os valores de volume livre encontrados para as amostras de poliestirenos puros foram semelhantes ao encontrados por Simha e Boyer¹⁵⁸ (Eq. 33) e mostrados por Sperling¹⁵⁹. Os valores de volume livre para o poliestireno podem variar dependendo de massa molecular e condições de processamento, uma vez que até a massa de 100.000g/mol o PS apresenta dependência nos valores de T_g ²⁵⁹.

Para os nanocompósitos sem a adição de estireno foi notada uma pequena redução nos valores de volume livre na T_g com a adição de POSS. Quando adicionado estireno aos nanocompósitos nota-se que os valores de volume livre permanecem praticamente constantes até 2% de POSS, assim como os resultados mostrados na Tabela 10. Porém para amostra com 5% de POSS a qual foi adicionado estireno a fração de volume livre passou de 0,1 para em torno de 0,14. No geral, independente do tipo de grupos químicos que estão ligados aos vértices do poliedro, sempre é notado aumento na fração de volume livre dos nanocompósitos em relação ao poliestireno, quando realizada a copolimerização do POSS/estireno⁶⁴.

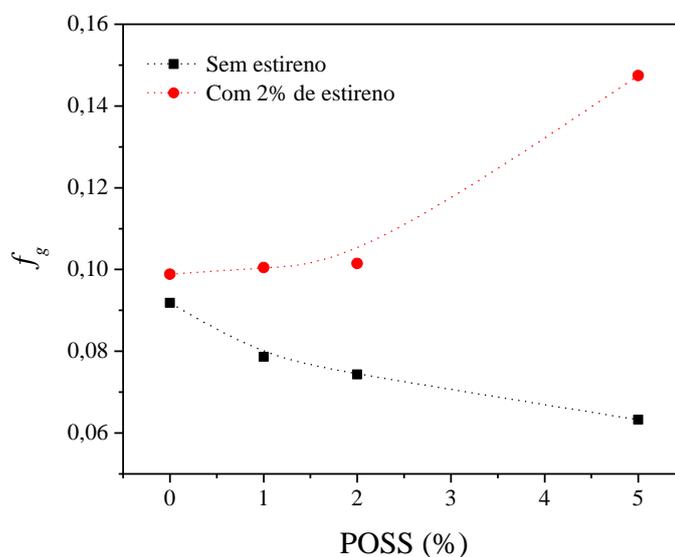


Figura 61. Fração de volume livre na T_g em função da quantidade de POSS

A adição de estireno resulta no aumento da conversão de enxertia, aumento de massa molecular com aumento do volume livre. Entretanto, esse aumento de volume livre na amostra com 5% de POSS pode estar relacionado com o ganho de componente viscosa, por possuir maior quantidade de pequenas partículas ligadas à cadeia. Essas regiões contendo o POSS podem atuar na redução de viscosidade, bem como na redução dos valores de módulo em função de frequência, conforme sugerido por Mackay e colaboradores ¹¹.

Por outro lado, os resultados da aplicação da equação 46 são apresentados na Figura 62. Nela é possível observar que a energia de ativação para mobilidade dos sistemas PS/POSS apresenta redução para as amostras com estireno. Assim como notado para a fração de volume livre a energia de ativação também está relacionada com o ganho de componente viscosa do sistema. O menor valor de energia de ativação foi encontrado para amostra com maior fração de volume livre, já para a amostra com menor volume livre foi encontrado maior valor de energia da ativação. Essas duas propriedades de ganho/redução de fração de volume livre com energia de ativação estão relacionadas com o ganho de capacidade de mobilidade das cadeias poliméricas, tanto pela adição de moléculas como plastificantes²⁶⁰, quanto pelo desvio da lei de Einstein para viscosidade de suspensões^{261, 262}.

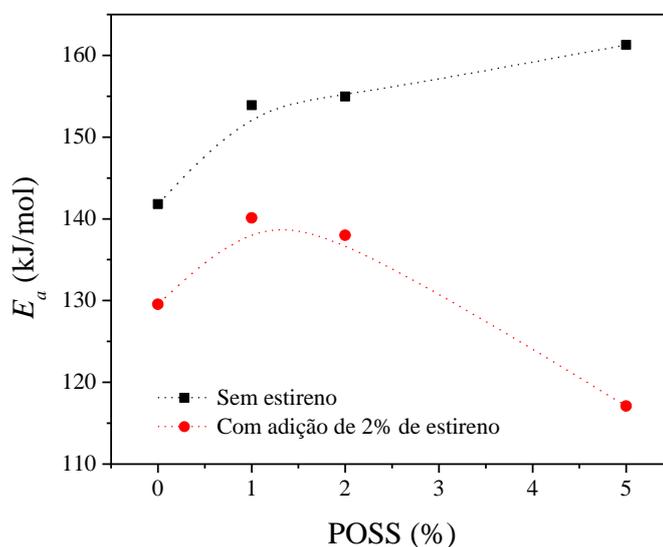


Figura 62. Energia de Ativação de mobilidade em função da quantidade de POSS para os sistemas PS/POSS

Romo-Urbe e colaboradores ⁶⁵ observaram que a copolimerização do 4-metil estireno com POSS com funcionalidade igual um, resulta na redução da energia de ativação quando adicionado quantidades de POSS até 27% em massa. Para maiores quantidades de POSS a energia de ativação passa de 200 kJ/mol para o poli(4-metil estireno) para 294kJ/mol para amostras com cerca de 65% de POSS. Romero-Guzmán e colaboradores ⁶¹ encontraram energia de ativação de 195kJ/mol para o poliestireno, já para o sistema que foi realizada mistura entre poliestireno e um copolímero contendo POSS 97/3 a energia de ativação passou para 238kJ/mol. Para as maiores concentrações de copolímero (10, 15 e 20%) os valores de energia de ativação encontrados foram menores que para amostra com 3%, mas mesmo assim maiores que o valor de E_a para o poliestireno puro.

Os dois trabalhos em questão tratam as propriedades viscoelásticas em função de frequência e temperatura, mostram que há aumento de volume livre com a adição de POSS, também mostram a redução de viscosidade com a adição do POSS. Entretanto, se há aumento de volume livre, redução de viscosidade, não seria esperada uma redução na energia de ativação para ativação do fluxo em relação ao polímero sem POSS, uma vez que os autores atribuem que o POSS atua como lubrificante nas misturas poliméricas de poliestireno/poli[(metacrilato de 3-(heptaisobutil-POSS)-propila-*co*-estireno)].

As propriedades viscoelásticas na região de escoamento em temperatura de processamento ou muitas vezes chamada de propriedades viscoelástica no estado fundido, são capazes muitas vezes de refletir mudanças estruturais nos polímeros com maior intensidade que as propriedades viscoelásticas no estado sólido. Isso se deve ao fato de que a matéria está em condições de muito maior mobilidade. As curvas de varredura de amplitude de deformação são utilizadas na determinação do regime viscoelástico linear (LVE). Nessas curvas é possível mensurar a deformação crítica (γ_c), condição na qual as amostras passam a não se comportar mais como um fluido Newtoniano. Para os materiais viscoelásticos como os polímeros, o regime de comportamento linear com a taxa de deformação compreende o regime elástico e o regime viscoso ²⁶³. Na Figura 63 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento sob torção (G') em função da deformação para os nanocompósitos de PS/POSS sem a adição de estireno. A adição de 1% de POSS resultou no aumento nos valores de G' , porém quando adicionado 5% o valor do módulo ficou abaixo do poliestireno puro.

Na Figura 64 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento sob torção (G') em função da deformação para os nanocompósitos de PS/POSS com a adição de estireno. A adição de 2% de POSS resultou no aumento nos valores de G' , porém quando adicionado 5% foi

notada uma redução no valor de G' . A amostra de PS a qual foi adicionada estireno apresentou os menores valores de G' , isso se deve a redução de massa molar ocasionada pelas cisões de cadeia, conforme mostrado nos resultados de GPC.

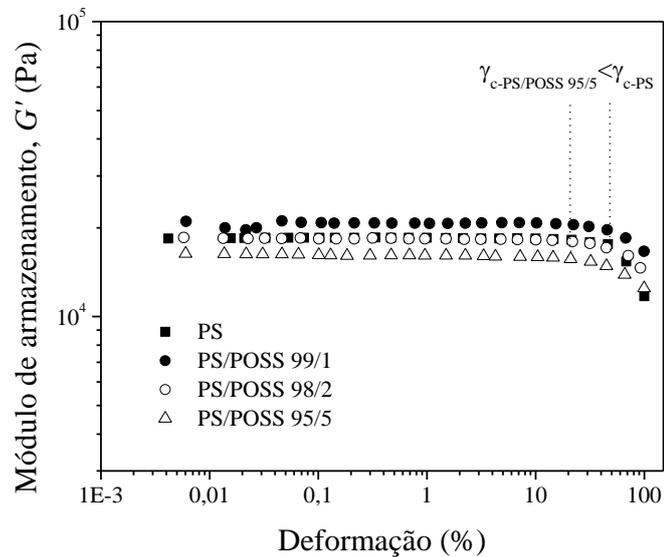


Figura 63. Módulo de armazenamento em função da deformação para amostras sem estireno processadas a 200rpm

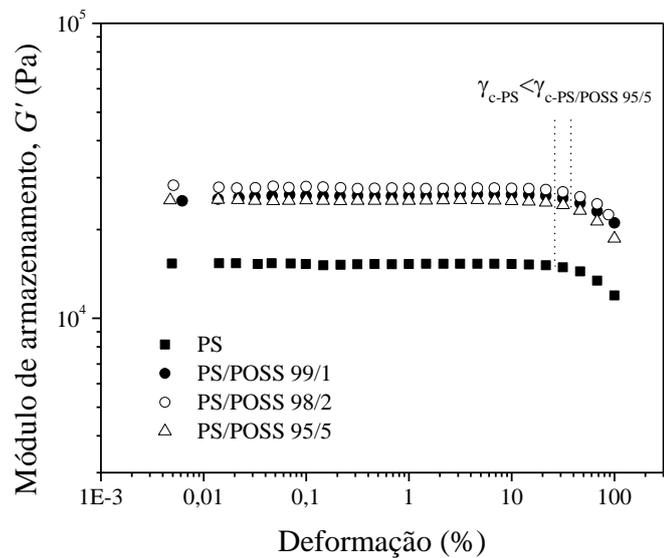


Figura 64. Módulo de armazenamento em função da deformação para amostras com estireno processadas a 200rpm

Na Tabela 11 são sumarizados os valores de deformação crítica (γ_c) para amostras processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno. A estimativa da deformação crítica foi realizada tomando-se o ponto onde $G'_c = 0,95G''$, ou seja, onde há mudança de 5% em relação ao módulo no *plateau* Newtoniano. Para as amostras sem estireno foi notada uma redução nos valores de γ_c com a adição de POSS. Resultados semelhantes da redução de γ_c com o aumento da quantidade de POSS também foram encontrados por Romero-Guzmán e colaboradores⁶¹. Para as amostras com estireno foi possível observar um aumento no valor de γ_c em relação ao PS, seguida de uma redução para amostra com 5% de POSS quando comparada aos demais nanocompósitos. Essa dinâmica de aumento e redução nos valores de deformação crítica para o sistema com estireno está ligada diretamente com redução de massa molar, para amostra de poliestireno pura, e efeito do aumento de volume livre para o nanocompósito PS/POSS 95/5. Como a deformação para esse experimento foi controlada em 1% é possível afirmar que todos os experimentos foram realizados na região de regime viscoelástico linear.

Tabela 11. Deformação crítica (γ_c) para as amostras de PS/POSS

PS/POSS		γ_c (%)
100/0		46,4
99/1	Sem estireno	37,2
98/2		37,2
95/5		26,1
100/0		26,1
99/1	2% de estireno	57,5
98/2		36,5
95/5		36,6

Na Figura 65 a) e 65 b) são apresentados os resultados de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular para as amostras processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno. Os dados de viscosidade complexa foram ajustados utilizando o modelo de Cross (Eq. 49) para fluido que contém região Newtoniana inicial, conforme apresentado por Malkin²⁶⁴. A equação 49 foi utilizada levando em consideração os princípios de regra de Cox-Merz^{166, 169, 264} ($\eta^*(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\gamma)|_{\gamma \rightarrow 0}$).

$$\eta^* = \frac{\eta_0^*}{1 + |\lambda\omega|^m}$$

Equação 49

No qual, η_0^* é viscosidade complexa a frequência zero, λ é uma constante com dimensão temporal e m uma constante adimensional. Esse modelo é utilizado para descrever comportamento de fluidos que apresentam região de comportamento Newtoniano e pseudoplástico. Quando o valor de m tende a zero a equação de Cross descreve um comportamento de um fluido Newtoniano, já quando esse expoente tende a um o comportamento tende a ser pseudoplástico¹⁶⁸. Em outras palavras é uma medida de pseudoplasticidade do sistema. A equação de Cross foi ajustada de forma não linear utilizando o algoritmo de Levenberg–Marquardt (LMA)^{141, 142}. Todas as amostras mostradas na Figura 65 apresentam comportamento Newtoniano em baixas frequências e em altas um início de comportamento pseudoplástico.

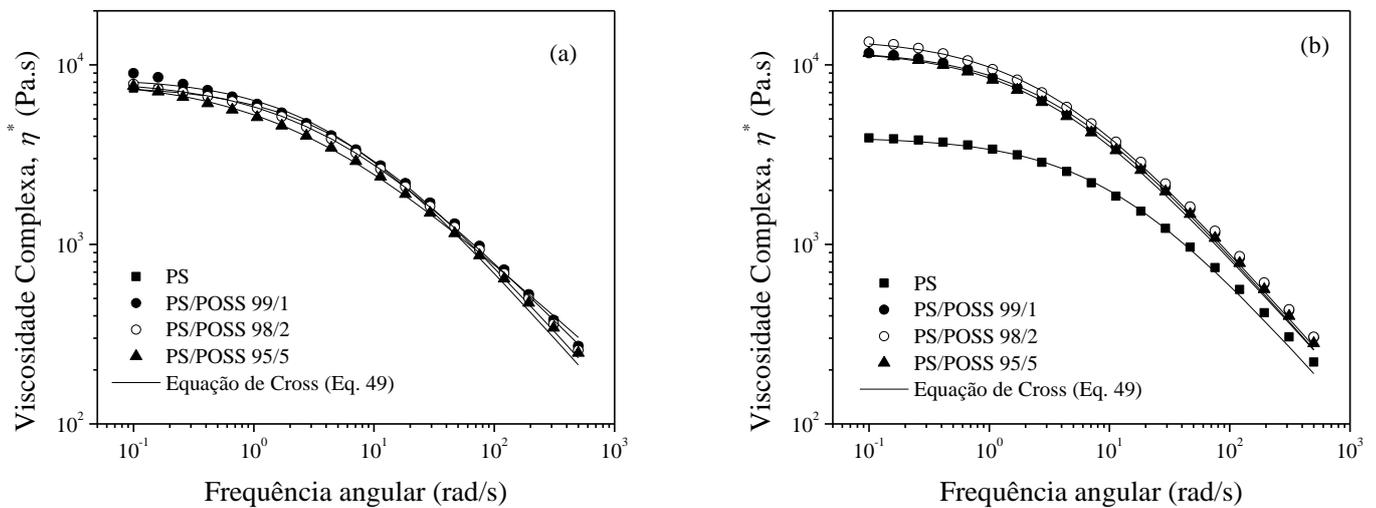


Figura 65. Viscosidade complexa, η^* em função da frequência angular: a) amostras sem estireno e b) amostras com 2% de estireno

As curvas de viscosidade complexa para as amostras com estireno apresentaram o *plateau* Newtoniano mais definido que as amostras sem estireno. Na região Newtoniana, estão contidas informações sobre interação partícula-partícula, partícula-polímero e também informações sobre a massa molecular¹⁶⁸. Os nanocompósitos de PS/POSS com estireno possuem

comportamento distinto ao poliestireno puro com estireno. Isso se deve ao fato de que os valores de viscosidade próximos a taxa zero são proporcionais a massa molecular. Portanto, uma amostra que apresenta menor massa molar, conforme os resultados de GPC tende a ter valor de η_0^* menor.

Os nanocompósitos sem estireno apresentaram comportamento semelhante ao encontrado para o poliestireno puro. Zhou e colaboradores⁹³ estudaram o efeito nas propriedades reológicas do polipropileno pela realização de processamento reativo com POSS com oito radicais vinila ligados aos vértices do poliedro. Os resultados encontrados pelos autores mostram que quando o processamento reativo foi realizado houve um aumento na viscosidade complexa em relação às amostras sem a adição do iniciador de radicais livres (DCP).

Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros reológicos obtidos através do ajuste da equação de Cross. No que se refere a pseudoplasticidade do sistema PS/POSS, foi notado que o sistema possui comportamento muito mais pseudoplástico do que Newtoniano, segundo o modelo de Cross. Os valores de λ possuem tendência de aumento com a quantidade de POSS para os nanocompósitos processados com e sem a adição de estireno. Os coeficientes de determinação para os ajustes não lineares ficaram acima de 0,98.

Tabela 12. Parâmetros reológicos obtidos através do ajuste da equação de Cross para os sistemas PS/POSS

PS/POSS		λ (s)	m	η_0^* (Pa.s)	R^2
100/0		0,10	0,77	7.671	0,9990
99/1	Sem	0,29	0,77	8.468	0,9884
98/2	estireno	0,35	0,76	8.206	0,9994
95/5		0,33	0,75	8.392	0,9985
100/0		0,19	0,76	3.951	0,9987
99/1	2% de	0,24	0,77	12.067	0,9986
98/2	estireno	0,27	0,68	14.100	0,9989
95/5		0,42	0,61	12.125	0,9990

Os valores de η_0^* aumentam para os dois sistemas em relação às amostras de poliestireno. Através dos valores da viscosidade a frequência zero é possível aqui também notar os efeitos

causados pela cisão de cadeias no poliestireno ao qual foi adicionado estireno. Nas amostras sem estireno os valores de η_0^* são próximos para os nanocompósitos e um pouco maior que para o poliestireno. Este efeito de aumento com a quantidade de POSS sugere que este sistema apresenta comportamento típico de polímero com carga³⁵. Para amostra com 5% de POSS com estireno é possível notar uma pequena redução no valor de η_0^* mesmo com a maior massa molecular observada para essa amostra nos experimentos de GPC. Aparentemente os mesmos efeitos notados nos experimentos de DMTA para essa composição resultam em mudanças no comportamento viscoelástico a 190°C.

Na Figura 66 são apresentadas as curvas dos resultados experimentais, curvas dos modelos de Einstein (Eq. 50) e Einstein-Batchelor (Eq. 51) para o comportamento reológico de suspensões de esferas rígidas³⁵.

$$\eta_0(\phi) = \eta_0(0)(1 + 2,5\phi) \quad \text{Equação 50}$$

$$\eta_0(\phi) = \eta_0(0)(1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2 + \dots) \quad \text{Equação 51}$$

No qual, $\eta_0(\phi)$ é a viscosidade a frequência zero para uma determinada composição, $\eta_0(0)$ é a viscosidade a frequência zero para o poliestireno e ϕ é a fração volumétrica. Os modelos de Einstein e Einstein-Batchelor predizem aumentos monotônicos na viscosidade pelo aumento da quantidade de partículas adicionadas ao sistema. A redução da viscosidade com o aumento da quantidade de partículas adicionadas foi descrito por Mackay e colaboradores¹¹. Na Figura 66 é possível observar que as amostras que não foram adicionadas estireno apresentam comportamento típico observado para polímeros carregados, ou seja, podem ser descritos pelas equações 50 e 51.

As amostras com estireno apresentam comportamento distinto das amostras sem estireno. Os modelos de Einstein e Einstein-Batchelor não são capazes de prever o comportamento observado para viscosidade a frequência zero. Para elucidar a mudança observada no sistema foi adicionada a Figura 66 uma curva contendo a razão de viscosidades para o sistema com estireno, utilizando em $\eta_0(0)$ a amostra de poliestireno sem estireno. Devido ao fato de que o sistema apresentou aumento de massa molecular, e essa contribui diretamente nos valores de η_0^* , é que modelos que consideram apenas partículas rígidas não são capazes de descrever um sistema dinâmico onde ocorrem reações com mudanças em volume livre e massas moleculares.

Kopesky e colaboradores¹⁷¹ também encontraram desvios na equação na Einstein-Batchelor para misturas poliméricas de PMMA e POSS contendo grupos químicos metacrilatos nos vértices do poliedro. Sistemas poliméricos contendo POSS apresentam distintas contribuições no comportamento reológico, pois a fração de POSS que está monodispersa atua aumentando o volume livre, enquanto que a fração aglomerada atua de modo a aumentar a viscosidade. Os mesmos autores¹⁷⁰ reportaram a presença de um limite de saturação, ou limiar de percolação para o POSS na fração volumétrica de 0,05. Após esse valor o POSS fica disperso em forma de agregados cristalinos, resultando no aumento da viscosidade a taxa zero de cisalhamento.

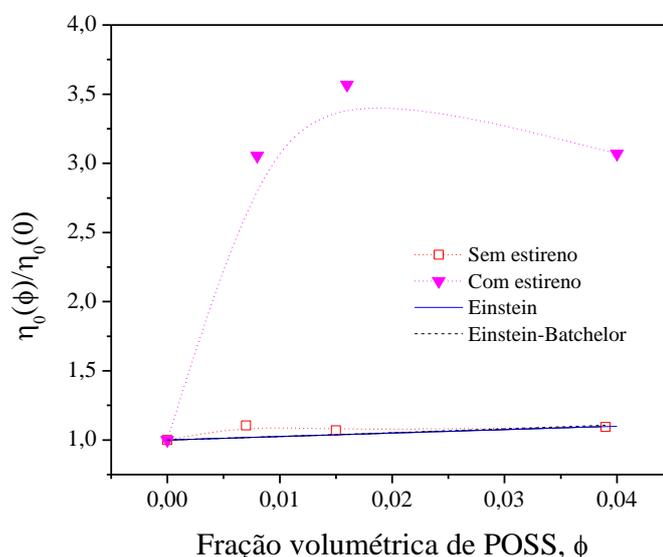


Figura 66. Razão de viscosidade a frequência zero para os sistemas PS/POSS em função da fração volumétrica de POSS

Os espectros do módulo de armazenamento em função da frequência para as amostras de PS/POSS processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno são ilustrados na Figura 67 a) e b) respectivamente. Na Figura 68 são mostrados os resultados de módulo de perda para as amostras com e sem a adição de estireno. Para as amostras sem estireno o comportamento do módulo de armazenamento foi similar ao da amostra de poliestireno pura. Nas frequências acima de 20 rad/s prevaleceu o comportamento sólido elástico ($G' > G''$), já abaixo dessa frequência prevalece o comportamento líquido viscoso ($G'' > G'$). O ponto de *crossover* ($G' = G''$) encontrado para o poliestireno puro foi de 19,9 rad/s. Quando adicionado 5% de POSS esse

ponto foi alterado para 23,2 rad/s. O ponto de *crossover* marca o início da região de escoamento do polímero.

A adição de estireno resultou em mudanças no comportamento viscoelástico principalmente na amostra de poliestireno puro. O ponto de *crossover* passou para 38,1 rad/s, mostrando que na região de temperatura e frequência de observação utilizada o comportamento de líquido viscoso prevalece sobre as demais amostras. A adição de POSS resultou na redução da frequência de *crossover*, passando para cerca de 10rad/s para amostra com 5% de POSS.

As equações (Eqs. 52 e 53) gerais que descrevem a função do espectro de relaxação ($H(\tau)$) e retardação ($L(\tau)$) mecânicos para os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') são mostradas a seguir. As equações 54 e 55 representam as interações entre a função que caracteriza os tempos de relaxação da componente elástica $H(\tau)$ com a retardação da componente viscosa $L(\tau)$ ²⁵⁵.

$$G'(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{Equação 52}$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{Equação 53}$$

$$H(\tau) = \frac{L(\tau)}{\left[J_g + \int_{\infty}^{\infty} \frac{L(u)}{1 - u/\tau} d \ln u - \frac{\tau}{\eta_0} \right]^2 + \pi^2 L(\tau)^2} \quad \text{Equação 54}$$

$$L(\tau) = \frac{H(\tau)}{\left[G_e - \int_{\infty}^{\infty} \frac{H(u)}{\tau/u - 1} d \ln u \right]^2 + \pi^2 H(\tau)^2} \quad \text{Equação 55}$$

Onde, G_e é o módulo no equilíbrio, J_g , é compliância instantânea e η_0 , a viscosidade a taxa zero. As funções de relaxação e retardação não podem ser medidas, mas somente calculadas através de aproximações e métodos computacionais²⁵⁵. Malkin²⁶⁵ mostrou em seu trabalho diferentes métodos de abordagem para obtenção das funções do espectro de relaxação e retardação. Nesse estudo o autor mostra que os resultados obtidos através de métodos não lineares apresentam uma das melhores concordâncias quando simuladas as componentes

viscoelásticas. Nesse trabalho os espectros contínuos de relaxação e retardação foram obtidos a partir dos módulos de armazenamento e perda em conjunto com a equação 55 através do procedimento não linear estabelecido pela regularização de Tikhonov^{266,267}.

Os resultados ajustados pelo procedimento de regularização mostram boa concordância com os resultados experimentais para o módulo de armazenamento e perda para todas as amostras. Os resultados encontrados para η_0 foram similares aos encontrados para os ajustes do modelo Cross, mostrados na Tabela 12.

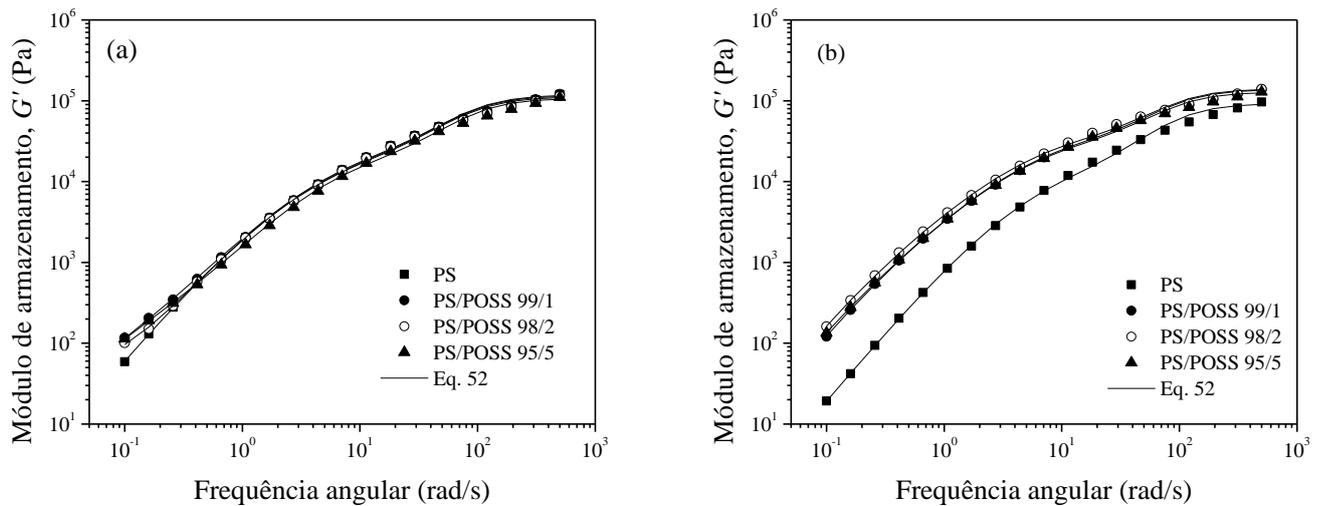


Figura 67. Módulo de armazenamento em função da frequência angular: a) amostras sem estireno e b) amostras com estireno

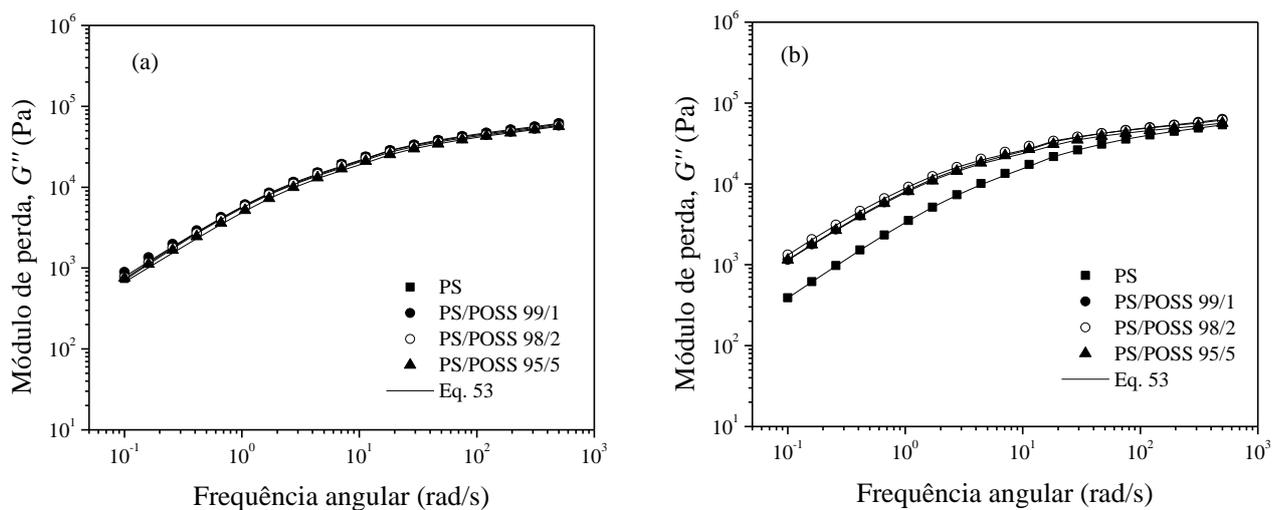


Figura 68. Módulo de perda em função da frequência angular: a) amostras sem estireno e b) amostras com estireno

Os espectros de relaxação e retardação são apresentados nas Figuras 69 e 70 para as amostras de PS/POSS processadas a 200rpm com e sem a adição de estireno. A função do espectro de relaxação relaciona os tempos de relaxação mecânicos considerando a contribuição de infinitos elementos de Maxwell²⁵⁵. As amostras sem estireno apresentaram um pico no espectro de relaxação em 0,19s, não apresentando alterações nesse ponto quando adicionado POSS. Para as amostras com 1 e 5% de POSS foi notado um pequeno aumento na componente elástica nos maiores tempos de relaxação.

A adição de estireno resultou na redução do tempo de relaxação para amostra de poliestireno para 0,15s. Os nanocompósitos com estireno apresentaram tempo de relaxação de 0,17s, entretanto foi notado o aparecimento de um ombro na distribuição dos tempos de relaxação. Este ombro pode estar relacionado com movimentos de cadeias maiores, ou com possível formação de uma nova fase rica em POSS na qual a fase elástica relaxa em tempos maiores. Em muitos sistemas com nanopartículas, como argilas lamelares, há um incremento na resposta elástica por meio do aumento do tempo de relaxação²⁶⁸. Entretanto, quando há aglomeração pode haver a formação de um mecanismo adicional de dissipação de energia que resulta em incrementos nos tempos de retardação²⁶³.

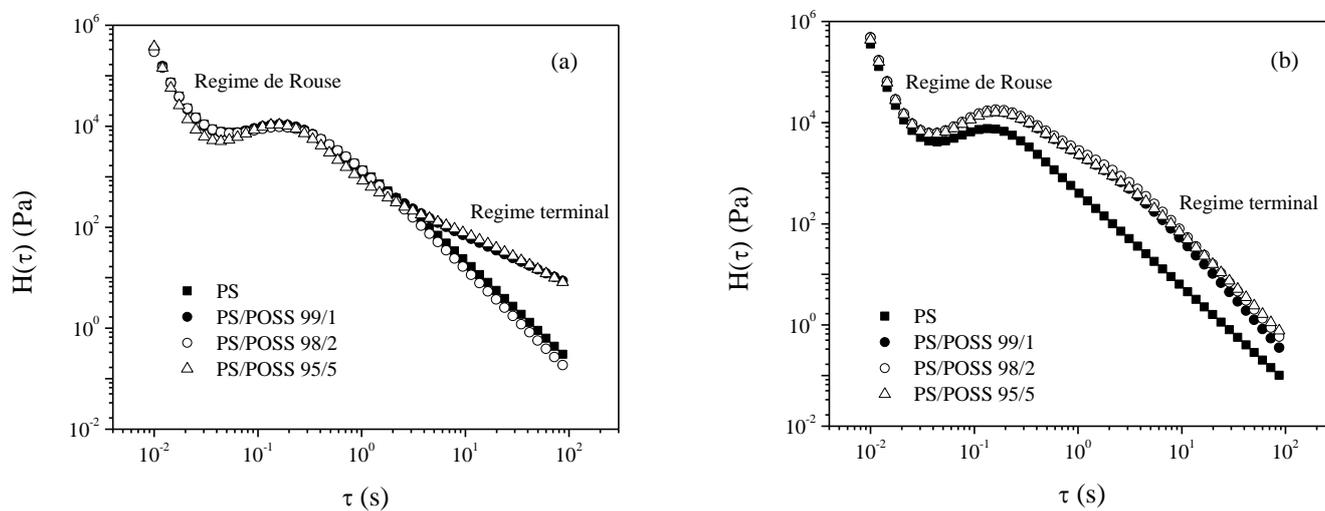


Figura 69. Espectro de relaxação ($H(\tau)$): a) amostras sem estireno e b) amostras com estireno

Para poliestireno com distribuição de massa molecular estreita para experimentos realizados a 160°C o tempo de relaxação é de cerca de 30s²⁶⁹. Entretanto a distribuição dos

tempos de relaxação também é dependente da temperatura e massa molecular do polímero²⁷⁰. Tuteja e colaboradores²⁶¹ comentam que as nanopartículas possuem tempo de relaxação terminal tendendo ao infinito, e que isso sugere que as propriedades de relaxação das partículas e nanocompósitos apresentam comportamentos distintos e não como uma distribuição individual de tempo relativo a cada componente. Esta observação é contrária do que geralmente é observado para misturas de poliestireno de baixa e alta massa molar²⁶⁹.

Assim como observado por Tuteja e colaboradores²⁶¹, a adição de POSS não modifica a região de Rouse e seu *plateau*. A região de Rouse compreende os tempos de relaxação próximos a região vítrea^{271, 272}. Em vez disso, as alterações são notadas na região terminal. Não foi notado nos espectros de relaxação efeitos relacionados com a redução de viscosidade na região terminal, causados pela reptação de cadeias no polímero fundido²⁷³.

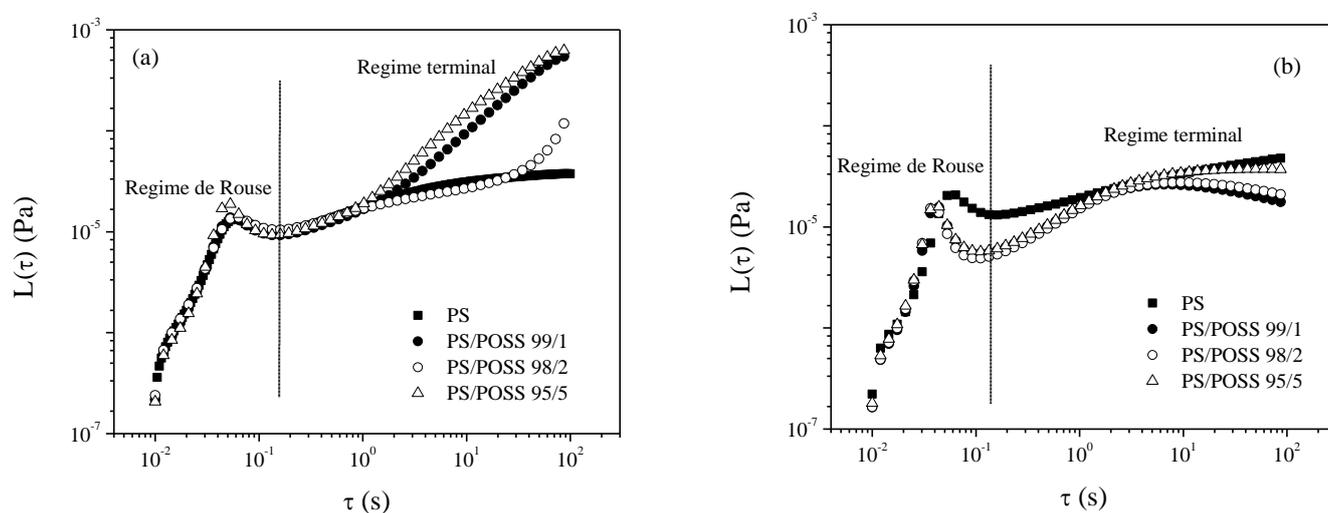


Figura 70. Espectro de retardação ($L(\tau)$): a) amostras sem estireno e b) amostras com estireno

A função do espectro de retardação ($L(\tau)$) é resultado da combinação de infinitos elementos de Voigt. Essa função considera a contribuição viscosa em termo de uma distribuição de tempos²⁵⁵. Muitas vezes não há apenas o ganho de contribuição elástica em nanocompósitos poliméricos pela adição de nanopartículas, mas também há aumento na contribuição viscosa devido à formação de estruturas aglomeradas que contribuem na dissipação de energia²⁶³. A formação de estruturas aglomeradas reflete diretamente nos tempos de retardação terminais, como mostrado para as amostras sem estireno. Assim como no espectro de relaxação o regime foi pouco alterado pela adição de POSS. Para as amostras com estireno, o regime de Rouse foi

alterado para amostra de poliestireno pura em relação aos nanocompósitos, em virtude das reações de cisão de cadeias que resulta na redução de massa molecular, conforme observado nas análises de GPC.

A região terminal do comportamento viscoelástico de materiais poliméricos é caracterizada por dependências de lei de potências para o módulo de armazenamento ($G' \sim \omega^2$) e perda ($G'' \sim \omega^1$)⁶⁰. As inclinações na região terminal segundo a lei das potências para os sistemas PS/POSS são apresentados na Tabela 13. A dependência de G' e G'' com frequência na região terminal para as duas amostras de poliestireno apresentaram resultados similares aos encontrados por Wu e colaboradores⁶⁰. Para as amostras sem estireno foi notado que a dependência de G' com a frequência apresentou maior variação que a de G'' em relação as amostras de PS. Isso se deve ao fato de que as regiões aglomeradas de POSS podem estar contribuindo com relaxações adicionais, conforme observado nos espectros de relaxação e retardação.

Tabela 13. Parâmetros reológicos do sistema PS/POSS a 190°C

PS/POSS		$(d \log G' / d \log \omega)_{\omega \rightarrow 0}$	$(d \log G'' / d \log \omega)_{\omega \rightarrow 0}$	$(d \log G' / d \log G'')_{G'' \rightarrow 0}$
100/0		1,66	0,96	1,72
99/1	Sem	1,19	0,88	1,34
98/2	estireno	0,84	0,86	1,27
95/5		1,10	0,83	1,31
100/0		1,64	0,97	1,69
99/1	2% de	1,60	0,92	1,72
98/2	estireno	1,57	0,91	1,71
95/5		1,53	0,90	1,69

A adição de estireno, no entanto resultou em menores mudanças nos expoentes de lei de potências para G' e G'' na região terminal. Esse fato pode estar relacionado com o aumento de conversão desse sistema, que reflete diretamente no tamanho da região interfacial, conforme observado nos resultados de SAXS. A síntese de copolímeros randômicos de POSS com estireno resulta em pequena redução nos expoentes da dependência de G' e G'' com a frequência, quando comparado com a amostra referência de poliestireno⁶⁰.

O modelo proposto por Doi-Edwards²⁷⁴ para a dinâmica das cadeias poliméricas é baseado em suposições de como as moléculas difundem em condições de escoamento. Os pressupostos de como são as contribuições de *stress* no fluido, bem como suposições grosseiras de como o sistema interage fazem parte de uma idéia central introduzida por de Gennes²⁷⁵. O modelo de tubo desenvolvido por Doi, Edwards e de Gennes^{274, 275} é utilizado para descrever a dinâmica de cadeias poliméricas que possuem tamanhos acima de M_c . A massa molecular crítica, M_c refere-se a uma molécula com tamanho de massa molecular na qual as sobreposições de cadeias começam ocorrer. Especificadamente, a interação entre cadeias é baseada em restrições topológicas, onde uma cadeia não pode passar por outra. Para polímeros com massa molecular abaixo de M_c , a viscosidade aumenta linearmente com a massa molecular, como previsto pelo modelo de Rouse. Acima do limiar (M_c) a massa molecular possui um expoente amplamente relatado para ser $\sim 3,4$. O invés de tentar resolver o problema de um corpo fluido emaranhado diretamente, o modelo de Doi, Edwards e de Gennes^{274, 275} (tubo) adota uma abordagem de campo médio. As interações topológicas são modeladas como um conjunto de restrições que limitam a cadeia em uma região de uma espécie de “tubo”. Esse tubo, permite que a cadeia movimente-se livremente ao longo de seu comprimento em torno do próprio contorno, mas o movimento lateral é severamente restringido. A molécula é capaz de relaxar sua configuração por difusão para frente e para trás ao longo de seu comprimento em seu próprio contorno. Com as extremidades livres para emergir, o tubo é capaz de explorar qualquer direção sem passar por outra cadeia. Dessa forma, toda cadeia renova sua configuração com o tempo de relaxação controlado pelo tempo necessário para cadeia evadir todo seu tubo original. O “caminho primitivo” da cadeia é definido como sendo o caminho mais curto da cadeia que tem a mesma topologia como uma cadeia real, no que diz respeito a rede de entrelaçamento.

De acordo com a teoria de reptação de Doi-Edwards²⁷⁴ a região terminal para um polímero flexível pode ser representada por:

$$\log G' = 2 \log G'' - \log(\rho RT / M_e) + \log(\pi^2 / 8) \quad \text{Equação 56}$$

Onde ρ é a densidade, R a constante universal dos gases, T a temperatura e M_e a massa molecular entre entrelaçamentos. Para um polímero ideal a inclinação do gráfico de G' vs. G'' é igual a 2 na região terminal. A inclinação 2 é derivada do expoente 3,4 encontrado para a

viscosidade a taxa zero (η_0) e módulo de relaxação em função da massa molecular. Os resultados das inclinações também são apresentados na Tabela 13.

O gráfico de G' vs. G'' também é conhecido como gráfico de Han²⁷⁶ e foi derivado da teoria de reptação de Doi-Edwards²⁷⁴ para elucidar comportamento reológico de misturas poliméricas compatíveis, considerando a existência de duas cadeias poliméricas primitivas diferentes. Nas Figuras 71 e 72 são apresentados os gráficos de Han para os nanocompósitos de PS/POSS com e sem a adição de estireno. Em relação às inclinações observadas nos gráficos de Han para a região terminal as amostras sem estireno apresentaram maior desvio em relação à teoria de Doi-Edwards²⁷⁴. Esse desvio é resultado principalmente da heterogeneidade desse sistema. Para o sistema com estireno, foi notado que o desvio foi menor. Isso se deve principalmente ao aumento da conversão da reação que resulta em menores regiões interfaciais. Essas mudanças em termos de interface do sistema refletem diretamente na região terminal, conforme observado nos gráficos de Han.

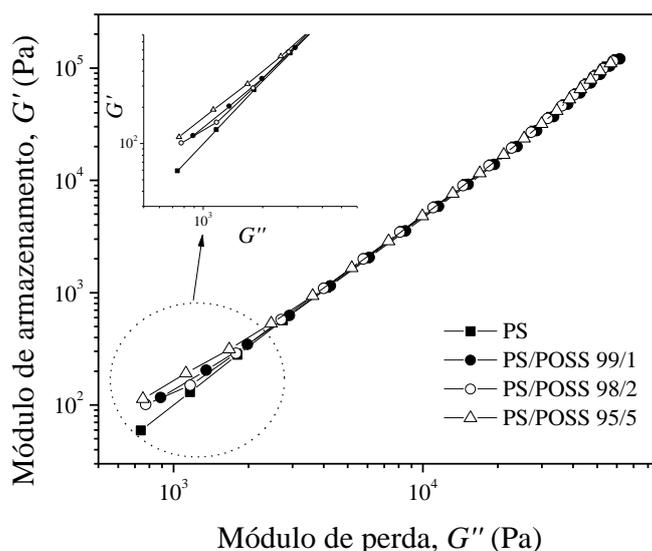


Figura 71. Gráfico de Han para as amostras sem estireno

O desvio em relação à teoria de Doi-Edwards²⁷⁴ foi observado em outros sistemas com POSS^{60, 65}. Romo-Uribe e colaboradores observaram desvios nos gráficos de Han para copolímeros randômicos de poli(4-metil estireno)-*co*-POSS e atribuíram esse desvio a polidispersividade do sistema. Assim como Wu e colaboradores⁶⁰ que atribuem o desvio do comportamento a existência de interações finitas entre o POSS e o PS. Embora as interações

entre o POSS e PS sejam fracas, os autores acreditam que ela seja suficiente para modificar o comportamento na região terminal. Portanto, o comportamento na região terminal é muito mais dependente da adição de estireno do que da quantidade de POSS adicionada, uma vez que a redução do tamanho da interface e aumento na conversão da reação de enxertia reduz a heterogeneidade do sistema.

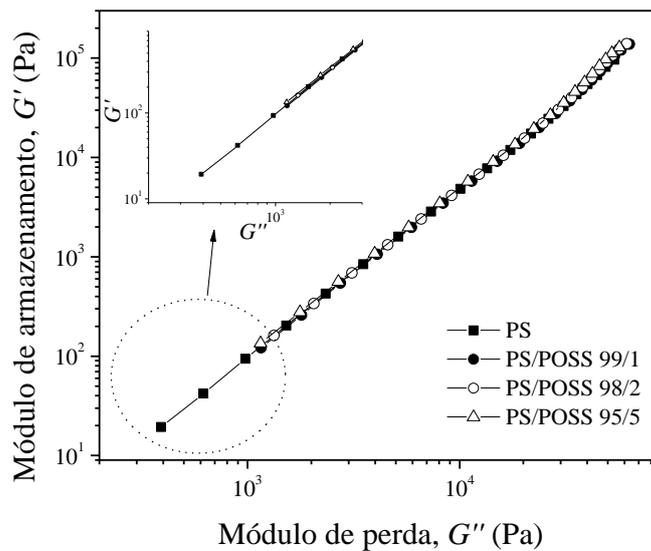


Figura 72. Gráfico de Han para as amostras com estireno

7. CONCLUSÕES

Nesse trabalho nanocompósitos de poliestireno atático (PS) e poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) foram preparados através de processamento reativo. A processabilidade do sistema, o comportamento em solução, as propriedades viscoelásticas no estado sólido e na região de escoamento, propriedades morfológicas e térmicas foram avaliadas.

O método empregado na obtenção dos nanocompósitos é uma alternativa interessante, pois o POSS poder fazer parte íntegra da estrutura final do polímero. Através dos resultados obtidos é possível constatar que a presença do POSS causa pouca mudança no processamento do poliestireno. A redução de torque com a adição do POSS está relacionada principalmente a efeitos de lubrificação. A adição de POSS causou uma pequena redução no torque estabilizado para as amostras processadas a 100, 150 e 200 rpm sem adição de estireno, já para o sistema com estireno, os valores de torque foram maiores devido a maior massa molecular. O aumento da velocidade de processamento contribuiu com uma maior quantidade de calor viscoso para os materiais processados, já que a temperatura ao final do processamento foi maior para os processamentos a 200rpm.

Por outro lado, a forma das curvas de distribuição de massa molar não foi fortemente afetada pela adição de POSS, porém a fração de cadeias menores aumenta quando são adicionados maiores quantidades do poliedro para as amostras sem estireno com razão mássica de DCP/POSS= 0,05. Quando foram adicionados maiores quantidades de DCP o aumento na conversão de enxertia foi pequeno, prevalecendo a cisão de cadeias. O uso de estireno como agente de transferência na reação de enxertia resultou na redução de massa molecular para o poliestireno, mas para os nanocompósitos foi notado aumento de massa molecular significativo.

Os resultados espectroscópicos sugerem que o POSS reage principalmente na terminação do poliestireno. Devido ao fato de que a barreira energética para reações de recombinações radiculares é menor esta reação pode acabar sendo preferencial. Portanto a redução dos sinais de hidrogênios vinílicos pode confirmar o consumo causado pela recombinação durante o processamento.

As conversões de reação apresentam aumento com a velocidade de processamento e adição de estireno. Os maiores valores de conversão de enxertia ficaram em torno de 40% para amostra com 5% de POSS com estireno.

Para os sistemas PS e PS/POSS em solução, os parâmetros da equação de Mark-Houwink-Sakurada (α e K) e os valores dos parâmetros de interação polímero-solvente (χ_{ij}) não

apresentaram sensibilidade com relação às alterações de tamanhos moleculares que, por sua vez, foram decorrentes das diferenças de condições de processamento adotadas. Por outro lado, essas alterações foram caracterizadas por uma função cumulativa da fração mássica de cadeias em função da distância média quadrática entre finais de cadeia ($\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$) que, assim como a distribuição dos raios viscosimétricos, mostrou efeitos relacionados a quebras de cadeias provocadas pelo ataque radicalar em conjunto com a degradação termomecânica e também com aumento da conversão da reação de enxertia.

A morfologia do sistema PS/POSS apresentou distintos níveis hierárquicos de estruturação com a formação de aglomerados de POSS com tamanhos micrométricos. Também o sistema também apresentou regiões com tamanhos de partículas inferiores a 10nm independente da condição de preparação. Os resultados de SAXS mostraram que a adição do estireno resulta na redução do tamanho da região interfacial. Os tamanhos de fases estimados pela inhomogeneidade de Porod apresentam tamanhos micrométricos, concordado com os resultados de MEV e MET. A redução do tamanho da interface está ligada diretamente com o aumento da conversão da reação de enxertia. A distância média entre cadeia teve um pequeno aumento para amostra com 5% de POSS com estireno, segundo resultados de DRX. Contudo, uma parte do POSS provavelmente foi ligada covalentemente ao poliestireno e outras frações de POSS permanecem em forma de partículas cristalinas e/ou amorfas. Quando ocorre a reação de enxertia, o poliedro pode estar disperso a nível molecular. Entretanto, esse enxerto pode auto-associar com regiões ricas em POSS devido à grande afinidade POSS-POSS.

A degradação térmica e termo-oxidativa dos nanocompósitos híbridos de PS/POSS dependem da conversão de enxertia, presença de estireno e da formação de regiões aglomeradas de POSS. Os valores de energia de ativação para o PS e os nanocompósitos de PS/POSS (80 a 160 kJ mol⁻¹) dependeram da conversão da reação e adição de estireno. Através da comparação entre curvas teóricas e experimentais foram determinados os mecanismos de reação de degradação termo-oxidativa baseado em cinética de estado sólido. O mecanismo que melhor descreve a cinética de degradação termo-oxidativa do nanocompósitos foi o controle da reação pela fronteira (R_n). Porém o POSS apresentou um comportamento cinético complexo, que resultou na formação ao final do aquecimento a formação de uma fase cerâmica.

Os valores de T_g para as amostras sem a adição de estireno não apresentaram variação em relação ao poliestireno puro. Por outro lado, a adição de estireno resultou em um aumento nos valores de T_g até a adição de 2% de POSS. Comportamento análogo foi observado para essa amostra quando avaliada a dependência dos módulos de perda e armazenamento em função da

frequência. As amostras sem a adição de estireno apresentaram uma leve redução na fração de volume livre. Para as amostras de poliestireno puro os valores da fração de volume livre ficaram em torno de 0,10. O nanocompósito PS/POSS 95/5 com estireno apresentou aumento da fração de volume livre (0,14) em relação às demais amostras. A energia de ativação da mobilidade molecular determinada a partir dos valores de a_T foi menor para as amostras com estireno, passando de cerca de 160kJ/mol para a amostra PS/POSS 95/5 sem estireno para cerca de 120kJ/mol para a mesma composição com estireno.

A deformação crítica (γ_c) para os sistemas sem estireno reduziu com a adição de POSS, ou seja, a extensão do *plateau* Newtoniano foi menor. Quando adicionado estireno aos nanocompósitos houve um aumento em relação ao PS devido ao ganho de massa molecular. Os nanocompósitos sem estireno apresentam dependência da viscosidade a frequência zero (η_0^*) descrita pela equação de Einstein e Einstein-Batchelor. Entretanto, o sistema com estireno não pode ser explicado pelo escoamento de suspensão de esferas rígidas. A região de escoamento terminal apresentou maior desvio da teoria de Doi-Edwards para amostras sem estireno em virtude de sua maior heterogeneidade. O menor desvio observado nos gráficos de Han para as amostras com estireno está ligado diretamente com o menor tamanho de interface, como sugerido pelos resultados de SAXS.

A produção de nanocompósitos híbridos por processamento reativo ocasiona mudanças micro e macroscópicas no PS. As mudanças macroscópicas são reflexos principalmente do grau de conversão da reação e dispersão do POSS no sistema.

8. REFERÊNCIAS

1. Mantz, R. A.; Jones, P. F.; Chaffee, K. P.; Lichtenhan, J. D.; Gilman, J. W.; Ismail, I. M. K.; Burmeister, M. J.; *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1250.
2. Pavliková, S.; Thomann, R.; Reichert, P.; Mülhaupt, R.; Marcinčin, A.; Borsig, E.; *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 604.
3. Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; Brandsch, R.; Thomann, R.; Mülhaupt, R.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2000**, 275, 8.
4. Scheirs, J. In *Modern Styrenic Polymers*, Scheirs, J.; Priddy, D., (Edt); John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, 2003; p. 3-23.
5. Harper, C. A.; Petrie, E. M.; *Plastics Materials and Processes A Concise Encyclopedia* John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2003; p 1-951.
6. Priddy, D., Styrene polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Mark, H. F., Ed. John Wiley & Sons, Inc.: Hardcover, 2004; Vol. 4, pp 1-90.
7. Odian, G.; *Principle of Polymerization, 4^o Ed.* John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2004; p 1-839.
8. Niessner, N.; Gausepohl, H. In *Modern Styrenic Polymers*, Scheirs, J.; Priddy, D., (Edt); John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, 2003; p. 25-41.
9. M. Kruse, T.; Sang Woo, O.; J. Broadbelt, L.; *Chemical Engineering Science* **2001**, 56, 971.
10. Glotzer, S. C.; *Nat Mater* **2003**, 2, 713.
11. Mackay, M. E.; Dao, T. T.; Tuteja, A.; Ho, D. L.; Van Horn, B.; Kim, H.-C.; Hawker, C. J.; *Nat Mater* **2003**, 2, 762.
12. Cole, D. H.; Shull, K. R.; Baldo, P.; Rehn, L.; *Macromolecules* **1999**, 32, 771.
13. Manias, E.; Chen, H.; Krishnamoorti, R.; Genzer, J.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P.; *Macromolecules* **2000**, 33, 7955.
14. Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E.; Weinberg, M.; *Polymer* **1999**, 40, 2347.
15. Leblanc, J. L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, 1541.
16. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; *Polymer* **2008**, 49, 3187.
17. Jordan, J.; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A.; Jasiuk, I.; *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **2005**, 393, 1.
18. Ashton, H. C. In *Polymer Nanocomposites Handbook*, Gupta, R. K.; Kennel, E.; Kim, K.-J., (Edt); CRC Press: Boca Raton, 2008; p. 21-44.

19. Giannelis, E. P.; *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 675.
20. Xu, R.; Manias, E.; Snyder, A. J.; Runt, J.; *Macromolecules* **2000**, 34, 337.
21. Bharadwaj, R. K.; *Macromolecules* **2001**, 34, 9189.
22. Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33, 1047.
23. Gilman, J. W.; *Applied Clay Science* **1999**, 15, 31.
24. Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, R.; Manias, E.; Giannelis, E. P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Phillips, S. H.; *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 1866.
25. Sinha Ray, S.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ueda, K.; *Polymer* **2003**, 44, 857.
26. Zhang, C.; Liu, T.; Lu, X.; *Polymer* **2010**, 51, 3715.
27. Kota, A. K.; Cipriano, B. H.; Duesterberg, M. K.; Gershon, A. L.; Powell, D.; Raghavan, S. R.; Bruck, H. A.; *Macromolecules* **2007**, 40, 7400.
28. Gaur, M. S.; Singh, P. K.; Chauhan, R. S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118, 2833.
29. Wong, H. C.; Sanz, A.; Douglas, J. F.; Cabral, J. T.; *Journal of Molecular Liquids* **2009**, 153, 79.
30. Yeniova, C. E.; Yilmazer, U.; *Polymer Composites* **2010**, 31, 1853.
31. Siengchin, S.; *Mechanics of Composite Materials* **2010**, 46, 443.
32. Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539.
33. White, S. I.; Mutiso, R. M.; Vora, P. M.; Jahnke, D.; Hsu, S.; Kikkawa, J. M.; Li, J.; Fischer, J. E.; Winey, K. I.; *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, 2709.
34. Mortezaei, M.; Farzi, G.; Kalaei, M. R.; Zabihpoor, M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 119, 2039.
35. Shenoy, A. V.; *Rheology of Filled Polymer Systems*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1999; p 1-343.
36. Vyazovkin, S.; Dranca, I.; Fan, X.; Advincula, R.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 11672.
37. Bourbigot, S.; Gilman, J. W.; Wilkie, C. A.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2004**, 84, 483.
38. Li, G. Z.; Wang, L. C.; Ni, H. L.; Pittman, C. U.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, 11, 123.
39. Markovic, E.; Constantopolous, K.; Matisons, J. G. In *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Hartmann-Thompson, C., (Edt); Springer: Dordrecht, 2011; p. 1-37.

40. Utracki, L. A.; *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. Rapra Technology Limited: Shropshire, 2004; p 1-456.
41. Scott, D. W.; *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68, 356.
42. Barry, A. J.; Daudt, W. H.; Domicone, J. J.; Gilkey, J. W.; *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 4248.
43. Pielichowski, K.; Njuguna, J.; Janowski, B.; Pielichowski, J. In *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers*, (Edt); Springer-Verlag Berlin: Berlin, 2006; p. 225-296.
44. Phillips, S. H.; Haddad, T. S.; Tomczak, S. J.; *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, 8, 21.
45. Gnanasekaran, D.; Madhavan, K.; Reddy, B. S. R.; *J. Sci. Ind. Res.* **2009**, 68, 437.
46. Brown, J. F.; Vogt, L. H.; *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, 4313.
47. Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Blanski, R. L.; Weller, K. J.; Ziller, J. W.; *Organometallics* **1991**, 10, 2526.
48. Feher, F. J.; Phillips, S. H.; Ziller, J. W.; *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 3397.
49. Capaldi, F. M.; Boyce, M. C.; Rutledge, G. C.; *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 1.
50. Bizet, S.; Galy, J.; Gérard, J.-F.; *Polymer* **2006**, 47, 8219.
51. Ohno, K.; Sugiyama, S.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Yamahiro, M.; Oikawa, H.; Yamamoto, Y.; Ootake, N.; Watanabe, K.; *Macromolecules* **2004**, 37, 8517.
52. Krishnan, P. S. G.; He, C.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 2483.
53. Liu, H.; Zheng, S.; *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, 196.
54. Hybrid Plastics, Product catalogs. <http://www.hybridplastics.com/> (Acessado dia 15/11/2009),
55. KICKELBICK, G. In *Hybrid Materials Synthesis, Characterization, and Applications*, KICKELBICK, G., (Edt); WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2007; p. 1-46.
56. Madbouly, S. A.; Otaigbe, J. U.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 1283.
57. Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Romo-Urbe, A.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D.; *Macromolecules* **1999**, 32, 1194.
58. Jeon, H. G.; Mather, P. T.; Haddad, T. S.; *Polymer International* **2000**, 49, 453.
59. Pyun, J.; Matyjaszewski, K.; Wu, J.; Kim, G.-M.; Chun, S. B.; Mather, P. T.; *Polymer* **2003**, 44, 2739.
60. Wu, J.; Haddad, T. S.; Kim, G. M.; Mather, P. T.; *Macromolecules* **2007**, 40, 544.

61. Romero-Guzmán, M. E.; Romo-Uribe, A.; Zarate-Hernandez, B. M.; Cruz-Silva, R.; *Rheol. Acta* **2009**, 48, 641.
62. Zheng, L.; Hong, S.; Cardoen, G. g.; Burgaz, E.; Gido, S. P.; Coughlin, E. B.; *Macromolecules* **2004**, 37, 8606.
63. Capaldi, F. M.; Rutledge, G. C.; Boyce, M. C.; *Macromolecules* **2005**, 38, 6700.
64. Wu, J.; Haddad, T. S.; Mather, P. T.; *Macromolecules* **2009**, 42, 1142.
65. Romo-Uribe, A.; Mather, P. T.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1998**, 36, 1857.
66. Cardoen, G.; Coughlin, E. B.; *Macromolecules* **2004**, 37, 5123.
67. Zhao, Y. Q.; Schiraldi, D. A.; *Polymer* **2005**, 46, 11640.
68. Kim, G.-M.; Qin, H.; Fang, X.; Sun, F. C.; Mather, P. T.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, 41, 3299.
69. Tanaka, K.; Adachi, S.; Chujo, Y.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2009**, 47, 5690.
70. Hosaka, N.; Tanaka, K.; Otsuka, H.; Takahara, A.; *Compos. Interfaces* **2004**, 11, 297.
71. Misra, R.; Alidedeoglu, A. H.; Jarrett, W. L.; Morgan, S. E.; *Polymer* **2009**, 50, 2906.
72. Zhang, H.-x.; Lee, H.-y.; Shin, Y.-j.; Yoon, K.-b.; Noh, S.-K.; Lee, D.-h.; *Polymer International* **2008**, 57, 1351.
73. Zheng, L.; Kasi, R. M.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2002**, 40, 885.
74. Yan Song, X.; Ping Geng, H.; Li, Q. F.; *Polymer* **2006**, 47, 3049.
75. Yang, B.; Xu, H.; Wang, J.; Gang, S.; Li, C.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106, 320.
76. Zhang, W. H.; Fu, B. X.; Seo, Y.; Schrag, E.; Hsiao, B.; Mather, P. T.; Yang, N. L.; Xu, D. Y.; Ade, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; *Macromolecules* **2002**, 35, 8029.
77. Janssen, L. P. B.; *Reactive Extrusion Systems*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004; p.
78. Xanthos, M.; *Reactive Extrusion : Principles and Practice*. Hanser Publishers: Munich, 1992; p 7-30.
79. Du, L.; Yang, G.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 114, 2662.
80. Cai, Y.; Hu, Y.; Song, L.; Liu, L.; Wang, Z.; Chen, Z.; Fan, W.; *Journal of Materials Science* **2007**, 42, 5785.
81. Kim, I.; White, J. L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, 1605.
82. Moad, G.; *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 81.
83. Bettini, S. H. P.; Ruvolo, A. C.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107, 1430.

84. Li, Y.; Xie, X.-M.; Guo, B.-H.; *Polymer* **2001**, 42, 3419.
85. Fina, A.; Monticelli, O.; Camino, G.; *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 9297.
86. Koning, C.; Van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R.; *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 707.
87. Yoon, K. H.; Polk, M. B.; Park, J. H.; Min, B. G.; Schiraldi, D. A.; *Polymer International* **2005**, 54, 47.
88. Zeng, J.; Kumar, S.; Iyer, S.; Schiraldi, D. A.; Gonzalez, R. I.; *High Performance Polymers* **2005**, 17, 403.
89. Ciolacu, F. C. L.; Choudhury, N. R.; Dutta, N.; Kosior, E.; *Macromolecules* **2006**, 40, 265.
90. Zhou, Z.; Yin, N.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107, 825.
91. Zhou, Z.; Cui, L.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Yin, N.; *European Polymer Journal* **2008**, 44, 3057.
92. Zhou, Z.; Cui, L.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Yin, N.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, 46, 1762.
93. Zhou, Z.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Yin, N.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, 46, 526.
94. Zhou, Z.; Zhang, Y.; Zeng, Z.; Zhang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 110, 3745.
95. Choi, J.-H.; Jung, C.-H.; Kim, D.-K.; Suh, D.-H.; Nho, Y.-C.; Kang, P.-H.; Ganesan, R.; *Radiation Physics and Chemistry* **2009**, 78, 517.
96. Choi, J.-H.; Jung, C.-H.; Kim, D.-K.; Ganesan, R.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2008**, 266, 203.
97. Passaglia, E.; Coiai, S.; Augier, S.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 911.
98. Alongi, J.; Monticelli, O.; Russo, S.; Galy, J.; Gerard, J. F.; *e-Polymers* **2009**, 1.
99. Yu, H.; Ren, W.; Zhang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113, 17.
100. Fina, A.; Tabuani, D.; Peijs, T.; Camino, G.; *Polymer* **2009**, 50, 218.
101. Boyer, C.; Boutevin, B.; Robin, J. J.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, 90, 326.
102. Zhou, Z. Y.; Ouyang, C. F.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X.; Yin, N. W.; *e-Polymers* **2009**, 1.
103. Monticelli, O.; Fina, A.; Ullah, A.; Waghmare, P.; *Macromolecules* **2009**, 42, 6614.
104. Iyer, S.; Schiraldi, D. A.; *Macromolecules* **2007**, 40, 4942.
105. Li, B.; Zhang, Y.; Wang, S.; Ji, J.; *European Polymer Journal* **2009**, 45, 2202.
106. Wang, R.; Wang, S.; Zhang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113, 3095.

107. Sigma-Aldrich, Catálogo de produtos online. <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> (acessado dia 15/09/2009),
108. Michielsen, S. In *Polymer Handbook*, Brandup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., (Edt); John Wiley & Sons: New York, 2003; p.
109. Malawer, E. G.; Senak, L. In *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques Second Edition, Revised and Expanded*, Wu, C.-s., (Edt); Marcel Dekker Inc.: New York, 2004; p. 1-24.
110. Jackson, C.; Barth, H. G. In *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques Second Edition, Revised and Expanded* Wu, C.-s., (Edt); Marcel Dekker, Inc. : New York, 2004; p. 1-40.
111. Viscotek Triple Detector Array. <http://www.viscotek.com/gpctruple.htm> (Acessado dia 15/11/2009),
112. Glockner, G.; *Polymer Characterization by Liquid Chromatography*. Elsevier Science Publishing Company: New York, 1980; p 27-507.
113. Teraoka, I.; *Polymer Solution An Introduction to Physical Properties*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2002; p 1-349.
114. Pyun, J.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2000**, 33, 217.
115. Hirai, T.; Leolukman, M.; Jin, S.; Goseki, R.; Ishida, Y.; Kakimoto, M.-a.; Hayakawa, T.; Ree, M.; Gopalan, P.; *Macromolecules* **2009**, 42, 8835.
116. Bevington, J. C.; Huckerby, T. N.; *European Polymer Journal* **2006**, 42, 1433.
117. Sun, S. F.; *Physical chemistry of macromolecules : basic principles and issues-2nd ed.* John Wiley & Sons: Hoboken, 2004; p.
118. Florea, M.; *Journal of Chromatography A* **2000**, 878, 1.
119. Kurata, M.; Tsunashima, Y. In *Polymer Handbook*, Brandup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., (Edt); John Wiley & Sons: New York, 2003; p. 1-83.
120. Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B.; Sousa, K. G. M.; Cruz, R. C.; *Polímeros* **2007**, 17, 294.
121. Wall, F. T.; Hiller, L. A.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1954**, 5, 267.
122. Flory, P. J.; *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: New York, 1953; p 3-672.
123. Cecopieri-Gómez, M. L.; Palacios-Alquisira, J.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, 16, 426.
124. Lee, J. S.; Kim, S. C.; Lee, H. K.; *Macromol. Res.* **2008**, 16, 631.

125. Çatiker, E.; Güner, A.; *Polymer Bulletin* **1998**, 41, 223.
126. Wypych, G.; *Handbook of Solvents*. Chem Tec Publishing: Toronto, 2001; p.
127. Ruland, W.; *Journal of Applied Crystallography* **1971**, 4, 70.
128. Vonk, C.; *Journal of Applied Crystallography* **1978**, 11, 541.
129. Yanagioka, M.; Toney, M. F.; Frank, C. W.; *Macromolecules* **2009**, 42, 1331.
130. Svergun, D. I.; *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press: New York, 1987; p 3-320.
131. Porod, G. In *Small Angle X-ray Scattering*, Glatter, O.; Kratky, O., (Edt); Academic Press Inc.: London, 1981; p. 17-52.
132. Vonk, C.; *Journal of Applied Crystallography* **1971**, 4, 340.
133. Vonk, C.; *Journal of Applied Crystallography* **1973**, 6, 81.
134. Perrin, P.; Prud'homme, R. E.; *Macromolecules* **1994**, 27, 1852.
135. Todo, A.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *Journal of Applied Crystallography* **1978**, 11, 558.
136. Hashimoto, T.; Fujimura, M.; Kawai, H.; *Macromolecules* **1980**, 13, 1660.
137. Sheng, J.; Hu, J.; Yuan, X.-B.; Han, Y.-P.; Li, F.-K.; Bian, D.-C.; *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 70, 805.
138. Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.; *Macromolecules* **1980**, 13, 1237.
139. Koberstein, J. T.; Morra, B.; Stein, R. S.; *Journal of Applied Crystallography* **1980**, 13, 34.
140. Kim, J.-E.; Zin, W.-C.; Ahn, J.-H.; *European Polymer Journal* **2009**, 45, 2450.
141. Levenberg, K.; *Quart. Appl. Math.* **1944**, 2, 164.
142. Marquardt, D. W.; *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **1963**, 11, 431.
143. Bianchi, O.; Fiorio, R.; Martins, J. N.; Zattera, A. J.; Scuracchio, C. H.; Canto, L. B.; *Journal of Elastomers and Plastics* **2009**, 41, 175.
144. Bianchi, O.; Oliveira, R. V. B.; Fiorio, R.; Martins, J. D. N.; Zattera, A. J.; Canto, L. B.; *Polymer Testing* **2008**, 27, 722.
145. Orfao, J. J. M.; *Aiche J.* **2007**, 53.
146. Flynn, J. H.; *Thermochim. Acta* **1997**, 300.
147. Cai, J. M.; Yao, F. S.; Yi, W. M.; He, F.; *Aiche J.* **2006**, 52.
148. Vyazovkin, S.; Dollimore, D.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, 36.
149. Vyazovkin, S.; *J. Therm. Anal.* **1997**, 49.

150. Bianchi, O.; Dal Castel, C.; Oliveira, R. V. B. d.; Bertuoli, P. T.; Hillig, E.; *Polimeros* **2010**, 20, 395.
151. Criado, J. M.; *Thermochim. Acta* **1978**, 24.
152. Criado, J. M.; Málek, J.; Ortega, A.; *Thermochim. Acta* **1989**, 147.
153. Tiptipakorn, S.; Damrongsakkul, S.; Ando, S.; Hemvichian, K.; Rimdusit, S.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, 92, 1265.
154. Bianchi, O.; Martins, J. D. N.; Fiorio, R.; Oliveira, R. V. B.; Canto, L. B.; *Polymer Testing* **2011**, 30, 616.
155. Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 60.
156. Eyring, H.; *The Journal of Chemical Physics* **1936**, 4, 283.
157. Fox, T. G.; Flory, P. J.; *Journal of Applied Physics* **1950**, 21, 581.
158. Simha, R.; Boyer, R. F.; *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 1003.
159. Sperling, L. H.; *Introduction to physical polymer science, 4th ed.* John Wiley & Sons: Hoboken, 2006; p 1-866.
160. Doolittle, A. K.; *Journal of Applied Physics* **1951**, 22, 1471.
161. Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.; *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 3701.
162. Lee, D. H.; Lee, J. H.; Cho, M. S.; Choi, S. H.; Lee, Y. K.; Nam, J. D.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, 43, 59.
163. Freire, E.; Bianchi, O.; Monteiro, E. E. C.; Nunes, R. C. R.; Forte, M. C.; *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* **2009**, 29, 657.
164. Bousmina, M.; Ait-Kadi, A.; Faisant, J. B.; *J. Rheol.* **1999**, 43, 415.
165. Martins, J.; Klohn, T.; Bianchi, O.; Fiorio, R.; Freire, E.; *Polymer Bulletin* **2010**, 64, 497.
166. Barnes, H. A.; Hutton, J. E.; Walters, K.; *An Introduction to Rheology.* Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1993; p 1-156.
167. Goodrich, J. E.; Porter, R. S.; *Polymer Engineering & Science* **1967**, 7, 45.
168. Barnes, H. A.; *A Handbook of Elementary Rheology.* Cambrian Printers: Aberystwyth, 2000; p 1-210.
169. Macosko, C. W.; *Rheology Principles, Measurements and Applications* Wiley-VCH, Inc.: New York, 1994; p 1-510.
170. Kopesky, E. T.; Haddad, T. S.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E.; *Polymer* **2005**, 46, 4743.

171. Kopesky, E. T.; Haddad, T. S.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H.; *Macromolecules* **2004**, 37, 8992.
172. Sánchez-Soto, M.; Schiraldi, D. A.; Illescas, S.; *European Polymer Journal* **2009**, 45, 341.
173. Soong, S. Y.; Cohen, R. E.; Boyce, M. C.; *Polymer* **2007**, 48, 1410.
174. Kopesky, E. T.; Boyes, S. G.; Treat, N.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H.; *Rheol. Acta* **2006**, 45, 971.
175. Mari, M.; cacute; Macosko, C. W.; *Polymer Engineering & Science* **2001**, 41, 118.
176. LeDuc, P.; Haber, C.; Bao, G.; Wirtz, D.; *Nature* **1999**, 399, 564.
177. Smith, D. E.; Babcock, H. P.; Chu, S.; *Science* **1999**, 283, 1724.
178. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B.; *Polym. Eng. Sci.* **2007**, 47, 2100.
179. Freire, E.; Bianchi, O.; Forte, M. M. C.; Preto, M.; Monteiro, E. E. C.; Tavares, M. I. B.; *Polymer Engineering & Science* **2008**, 48, 1901.
180. Nachtigall, S. M. B.; Stedile, F. C.; Felix, A. H. O.; Mauler, R. S.; *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 72, 1313.
181. Ho, R. M.; Su, A. C.; Wu, C. H.; Chen, S. I.; *Polymer* **1993**, 34, 3264.
182. Fabris, F. W.; Stedile, F. C.; Mauler, R. S.; Nachtigall, S. M. B.; *European Polymer Journal* **2004**, 40, 1119.
183. Li, H. M.; Chen, H. B.; Shen, Z. G.; Lin, S. G.; *Polymer* **2002**, 43, 5455.
184. Jo, W. H.; Park, C. D.; Lee, M. S.; *Polymer* **1996**, 37, 1709.
185. Passaglia, E.; Coiai, S.; Ricci, L.; Ciardelli, F.; *Macromolecular Symposia* **2004**, 218, 61.
186. Pospisil, J.; Horak, Z.; Krulis, Z.; Nespurek, S.; Kuroda, S.; *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, 65, 405.
187. Lamantia, F. P.; Valenza, A.; *Polym. Degrad. Stabil.* **1985**, 13, 105.
188. Faravelli, T.; Pincioli, M.; Pisano, F.; Bozzano, G.; Dente, M.; Ranzi, E.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**, 60, 103.
189. Passaglia, E.; Ghetti, S.; Picchioni, F.; Ruggeri, G.; *Polymer* **2000**, 41, 4389.
190. Jiang, D. D.; Wilkie, C. A.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, 35, 965.
191. Striegel, A. M.; *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **2003**, 56, 117.
192. Miyazaki, T.; Yomota, C.; Okada, S.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2001**, 74, 77.
193. Rabek, J. F. In *Comprehensive Chemical Kinetics*, Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H., (Edt); Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam 1975; p. 442-579.

194. Díaz, M. F.; Barbosa, S. E.; Capiati, N. J.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 114, 3081.
195. Anita, J. B.; Deborah, D. H.; *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2000; p 1-629.
196. Wei, K. S.; Mani, J. C.; Pitts, J. N.; *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89, 4225.
197. Brar, A. S.; Pradhan, D. R.; *Journal of Molecular Structure* **2003**, 649, 245.
198. Bovey, F. A.; Mirau, P. A.; *NMR of Polymers*. Academic Press, Inc.: San Diego, 1996; p.
199. **Fawcett, A. H.; Hamilton, J. G.; Rooney, J. J.** In *Polymer Spectroscopy*, **Fawcett, A. H.**, (Edt); **John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex**, 1996; p. 1-396.
200. Colhoun, F. L.; Armstrong, R. C.; Rutledge, G. C.; *Polymer* **2002**, 43, 609.
201. Quirk, R. P.; Lizarraga, G. M.; *Macromolecules* **1998**, 31, 3424.
202. Nonobe, T.; Ohtani, H.; Usami, T.; Mori, T.; Fukumori, H.; Hirata, Y.; Tsuge, S.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1995**, 33, 121.
203. Pedroza, O. J. O.; Tavares, M. I. B.; *Polymer Testing* **2005**, 24, 604.
204. **Denisov, E. T.; Denisova, T. G.; Pokidova, T. S.**; *Handbook of free radical initiators*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2003; p 1-904.
205. Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D.; *Macromolecules* **1996**, 29, 7302.
206. Lichtenhan, J. D.; Otonari, Y. A.; Carr, M. J.; *Macromolecules* **1995**, 28, 8435.
207. Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K.; *Properties of Polymers*. Fourth ed.; Amsterdam: Amsterdam, 2009; p 189-225.
208. Caceres, C. A.; Canevarolo, S. V.; *Polimeros* **2008**, 18.
209. Msakni, A.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; *Rheol. Acta* **2007**, 46, 933.
210. Shockey, E. G.; Bolf, A. G.; Jones, P. F.; Schwab, J. J.; Chaffee, K. P.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D.; *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, 311.
211. Tsuchida, A.; Bolln, C.; Sernetz, F. G.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; *Macromolecules* **1997**, 30, 2818.
212. Bizet, S.; Galy, J.; Gérard, J.-F.; *Macromolecules* **2006**, 39, 2574.
213. Huber, K.; Bantle, S.; Lutz, P.; Burchard, W.; *Macromolecules* **1985**, 18, 1461.
214. Fujita, H.; *Macromolecules* **1988**, 21, 179.
215. Morris, R. L.; Amelar, S.; Lodge, T. P.; *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 89, 6523.
216. Von Meerwall, E. D.; Amelar, S.; Smeltzly, M. A.; Lodge, T. P.; *Macromolecules* **1989**, 22, 295.

217. Wagner, H. L.; *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1985**, 14, 1101.
218. Weber, V.; Duval, M.; Ederlé, Y.; Mathis, C.; *Carbon* **1998**, 36, 839.
219. Orwoll, R. A.; Arnold, P. A. In *Physical Properties of Polymers Handbook, 2^oEd.*, Mark, J. E., (Edt); Springer: New York, 2007; p.
220. Spyriouni, T.; Tzoumanekas, C.; Theodorou, D.; Muller-Plathe, F.; Milano, G.; *Macromolecules* **2007**, 40, 3876.
221. Terao, K.; Hokajo, T.; Nakamura, Y.; Norisuye, T.; *Macromolecules* **1999**, 32, 3690.
222. Einstein, A.; *Annalen der Physik* **1906**, 19, 371.
223. Viscotek GPC Theory: Viscometer Detector. <http://www.viscotek.com/the-gpc-visc.htm> (Acessado dia 01/12/2009),
224. Lewis, M. E.; Nan, S.; Yunan, W.; Li, J.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules* **1991**, 24, 6686.
225. Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; ten Brinke, G.; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J.; *Macromolecules* **1987**, 20, 493.
226. Venkataswamy, K.; Jamieson, A. M.; Petschek, R. G.; *Macromolecules* **1986**, 19, 124.
227. Lewis, M. E.; Nan, S.; Mays, J. W.; *Macromolecules* **1991**, 24, 197.
228. DeArmitt, C. In *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Hartmann-Thompson, C., (Edt); Springer New York, 2011; p. 209-228.
229. Scapini, P.; Figueroa, C. A.; Amorim, C. L. G.; Machado, G.; Mauler, R. S.; Crespo, J. S.; Oliveira, R. V. B.; *Polymer International* **2010**, 59, 175.
230. Silva, R.; Salles, C.; Mauler, R.; Oliveira, R.; *Polymer International* **2010**, 59, 1221.
231. Sawyer, L. C.; Grubb, D. T.; Meyers, G. F.; *Polymer Microscopy*. Springer: New York, 2008; p 1-568.
232. Matejka, L.; Strachota, A.; Plestil, J.; Whelan, P.; Steinhart, M.; Slouf, M.; *Macromolecules* **2004**, 37, 9449.
233. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Williams, R. J. J.; Franchini, E.; Galy, J.; Gérard, J.-F.; *Macromolecules* **2007**, 40, 1274.
234. Calvão, P. S.; Yee, M.; Demarquette, N. R.; *Polymer* **2005**, 46, 2610.
235. Kostoroz, G. In *Small Angle X-ray Scattering*, Glatter, O.; Kratky, O., (Edt); Academic Press Inc.: London, 1981; p. 467-498.
236. Helfand, E.; *Accounts of Chemical Research* **1975**, 8, 295.
237. Waddon, A. J.; Coughlin, E. B.; *Chemistry of Materials* **2003**, 15.

238. Halasa, A. F.; Wathen, G. D.; Hsu, W. L.; Matrana, B. A.; Massie, J. M.; *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 43, 183.
239. Fina, A.; Tabuani, D.; Carniato, F.; Frache, A.; Boccaleri, E.; Camino, G.; *Thermochimica Acta* **2006**, 440, 36.
240. Monticelli, O.; Zunino, E.; Carniato, F.; Boccaleri, E.; Marchese, L.; Chincarini, A.; *Polymers for Advanced Technologies* **2010**, 21, 848.
241. Jang, B. N.; Wilkie, C. A.; *Polymer* **2005**, 46, 2933.
242. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, 1515.
243. Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A.; *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, 202, 775.
244. Cáceres, C. A.; Canevarolo, S. V.; *Polimeros* **2008**, 18, 348.
245. Celina, M.; Ottesen, D. K.; Gillen, K. T.; Clough, R. L.; *Polym. Degrad. Stabil.* **1997**, 58, 15.
246. Khawam, A.; Flanagan, D. R.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 17315.
247. Hao, N.; Boehning, M.; Schoenhals, A.; *Macromolecules* **2007**, 40, 9672.
248. Lupascu, V.; Picken, S. J.; Wübbenhorst, M.; *Macromolecules* **2006**, 39, 5152.
249. Lupascu, V.; Picken, S. J.; Wübbenhorst, M.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, 5594.
250. Pratt, G. J.; Smith, M. J. A.; *Polymer International* **1997**, 43, 137.
251. Hardy, L.; Stevenson, I.; Fritz, A.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Schönhals, A.; *Polymer* **2003**, 44, 4311.
252. Fritz, A.; Schönhals, A.; Sapich, B.; Stumpe, J.; *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, 2213.
253. Shaw, M. T.; MacKnight, W. J.; *Introduction to Polymer Viscoelasticity* John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2005; p 1-327.
254. Brinson, H. F.; Brinson, L. C.; *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity An Introduction*. Springer: New York, 2008; p 1-454.
255. Ferry, J. D.; *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1980; p 1-662.
256. Xu, H.; Kuo, S.-W.; Lee, J.-S.; Chang, F.-C.; *Polymer* **2002**, 43, 5117.
257. Xu, H.; Kuo, S.-W.; Lee, J.-S.; Chang, F.-C.; *Macromolecules* **2002**, 35, 8788.
258. Dutta, N. K.; Choudhury, N. R.; Matisons, J.; Edward, G. H.; *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2001**, 20, 399.

259. Roland, C. M.; Casalini, R.; *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 119.
260. Simon, P. P.; Ploehn, H. J.; *J. Rheol.* **2000**, 44.
261. Tuteja, A.; Mackay, M. E.; Hawker, C. J.; Van Horn, B.; *Macromolecules* **2005**, 38.
262. Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Mackay, M. E.; *Macromolecules* **2007**, 40.
263. Dal Castel, C.; Bianchi, O.; Oviedo, M. A. S.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S.; Oliveira, R. V. B.; *Materials Science and Engineering: C* **2009**, 29, 602.
264. Malkin, A. Y.; *Rheology Fundamentals*. ChemTec Publishing: Toronto, 1994; p 1-317.
265. Malkin, A. Y.; *International Journal of Applied Mechanics and Engineering* **2006**, 11, 235.
266. Roths, T.; Marth, M.; Weese, J.; Honerkamp, J.; *Computer Physics Communications* **2001**, 139, 279.
267. Roths, T.; Maier, D.; Friedrich, C.; Marth, M.; Honerkamp, J.; *Rheol. Acta* **2000**, 39, 163.
268. Kotsilkova, R.; *Mechanics of Time-Dependent Materials* **2002**, 6, 283.
269. Masuda, T.; Kitagawa, K.; Inoue, T.; Onogi, S.; *Macromolecules* **1970**, 3, 116.
270. Vinogradov, G. V.; *Pure Appl. Chem.* **1974**, 39, 115.
271. Baurngaertel, M.; Rosa, M. E.; Machado, J.; Masse, M.; Winter, H. H.; *Rheol. Acta* **1992**, 31, 75.
272. Jackson, J. K.; De Rosa, M. E.; Winter, H. H.; *Macromolecules* **1994**, 27, 2426.
273. Gennes, P. G. d.; *The Journal of Chemical Physics* **1971**, 55, 572.
274. Doi, M.; Edwards, S. F.; *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon: Oxford, 1986; p 1-403.
275. de Gennes, P.-G.; *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press: New York, 1979; p 1-325.
276. Han, C. D.; Kim, J. K.; *Macromolecules* **1989**, 22, 1914.
277. Lacey, A. A.; Price, D. M.; Reading, M. In *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*, Reading, M.; Hourston, D. J., (Edt); Springer: Dordrecht, 2006; p. 1-81.
278. Brown, J. F.; Vogt, L. H.; Prescott, P. I.; *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 1120.

ANEXO I

Nesse anexo serão apresentadas as curvas obtidas no experimento de calorimetria diferencial exploratória modulada (M-DSC) para amostra de POSS pura. O fluxo de calor total, reversível e não reversível, foi determinada utilizando um equipamento Q-2000 da TA Instruments operando em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}). A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 10mg. Os experimentos foram realizados de 20 a 280°C com razão de aquecimento linear de 5°C/min. , amplitude de modulação de $\pm 0.8^\circ\text{C}$ e período de 60 s. A temperatura da célula do equipamento foi calibrada utilizando padrões de índio e safira fornecidos pela TA Instruments.

O fluxo de calor total do M-DSC é decomposto em duas componentes: uma que é relativa às transições termodinamicamente reversíveis, como capacidade calorífica e fusão para moléculas de baixa massa molar. Outra componente é relativa a eventos cinéticos, como processos de cura, entalpia de relaxação e decomposição²⁷⁷.

Na Figura 73 e 74 são apresentadas as Figuras de Lissajous para o primeiro e segundo ciclo de aquecimento da amostra de POSS pura.

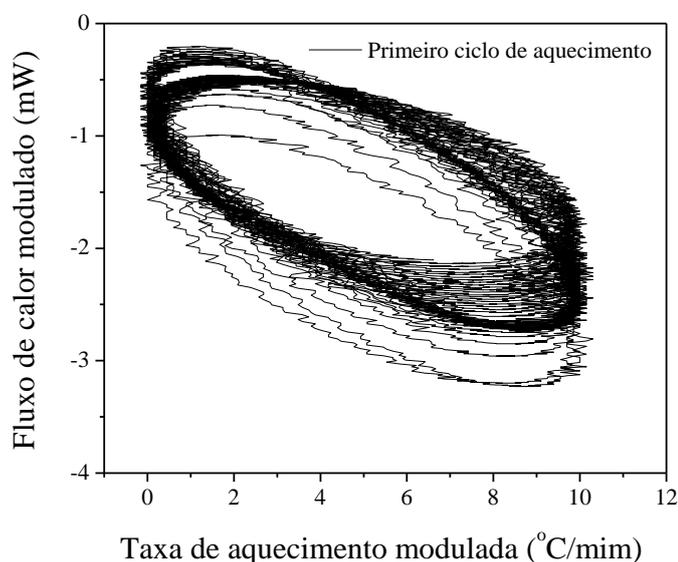


Figura 73. Figura de Lissajous para o primeiro ciclo de aquecimento

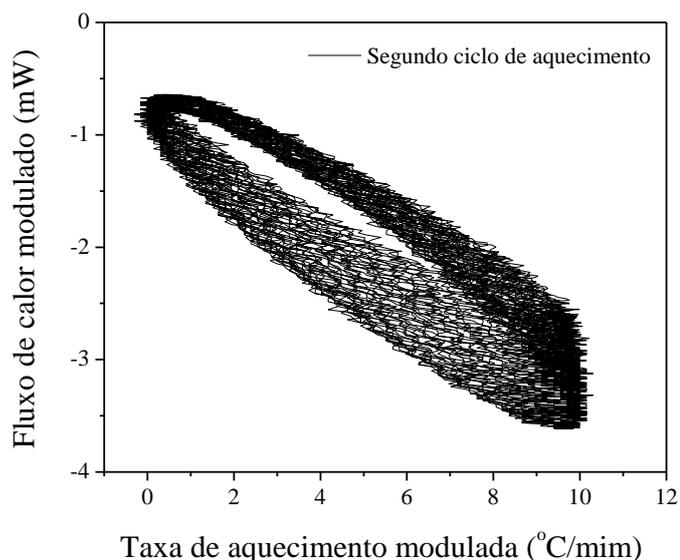


Figura 74. Figura de Lissajous para o segundo ciclo de aquecimento

O primeiro e segundo ciclo de aquecimento para amostra de POSS é apresentado na Figura 75. A amostra de POSS apresenta uma transição endotérmica em 196°C segundo os fluxos de calor total e não reversível no primeiro ciclo de aquecimento. Após a integração da área na componente não reversível relativa ao fenômeno endotérmico chegou-se a um valor de entalpia de 8,3 J g⁻¹. No segundo ciclo de aquecimento para o fluxo de calor não reversível não foi observada nenhuma transição térmica.

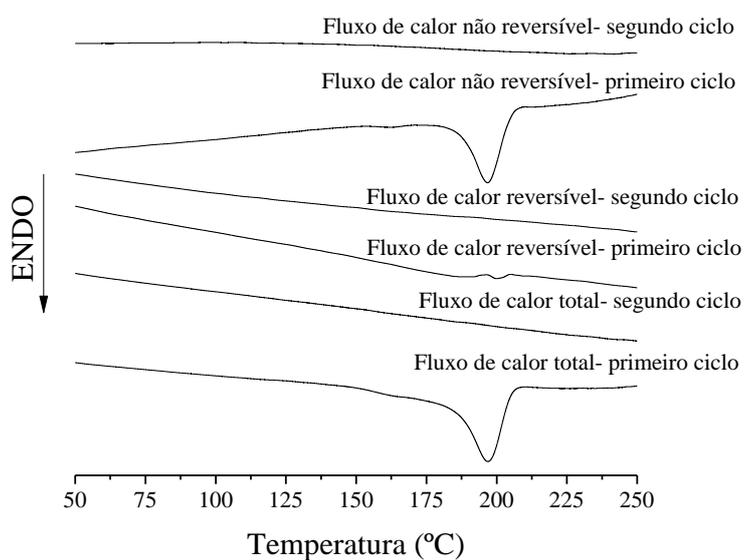


Figura 75. M-DSC para amostra de POSS

A amostra de POSS apresenta uma transição termodinamicamente não reversível, ou seja, uma relaxação entálpica, uma vez que a fusão de POSS contendo grupos fenila ligados aos vértices do poliedro é em torno de 500°C²⁷⁸. Portanto, o POSS utilizado nesse trabalho apenas relaxa sua estrutura na faixa de temperatura a qual foi processado com poliestireno.

ANEXO II

Nesse anexo serão apresentadas as curvas de DTG e conversão da reação de degradação termo-oxidativa para as amostras de PS, PS com adição de estireno e POSS. Na Figura 76 são apresentadas as curvas da derivada da perda massa (DTGA a 5°C/min) em função da temperatura em atmosfera de nitrogênio e ar sintético para os sistemas com e sem a adição de estireno processadas a 200rpm.

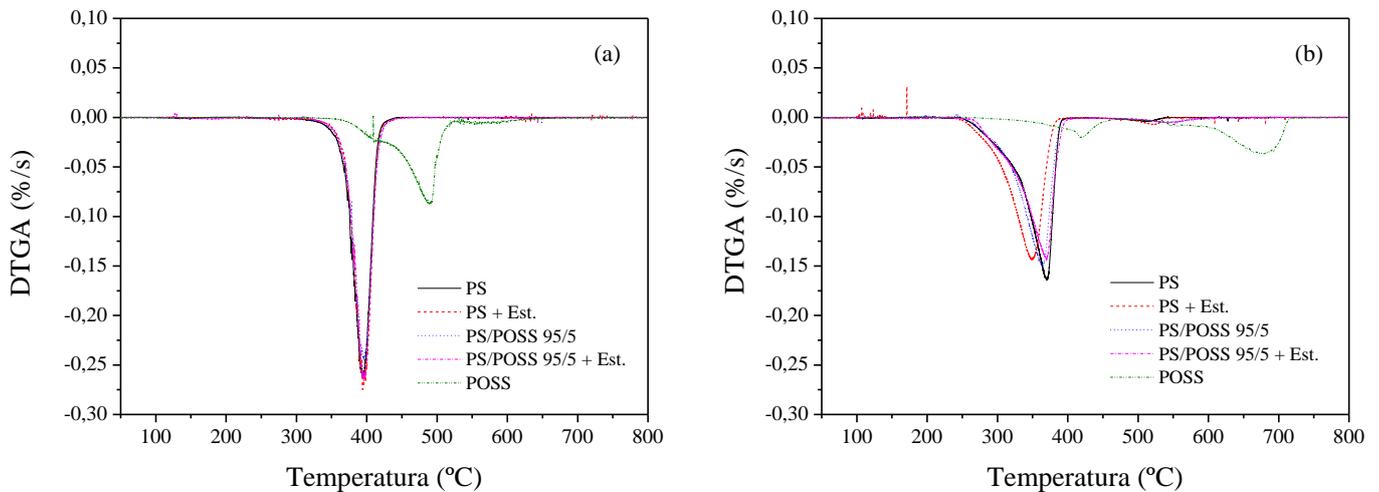


Figura 76. DTGA (5°C/min) para PS, POSS, PS/POSS 95/5 em atmosfera de nitrogênio (a) e ar (b)

Os resultados apresentados nessas curvas foram utilizados na determinação da energia de ativação. A Figura 77 apresenta o grau de conversão ($\alpha(T)$) em função da temperatura para amostra de PS sem adição de estireno. Na Figura 78 são mostradas as curvas de $\alpha(T)$ em função da temperatura para amostra de PS a qual foi adicionado estireno. Conforme comentado anteriormente, é possível observar que essa amostra apresenta redução na temperatura de indução da reação em virtude das reações degradativas que ocorrem na mesma.

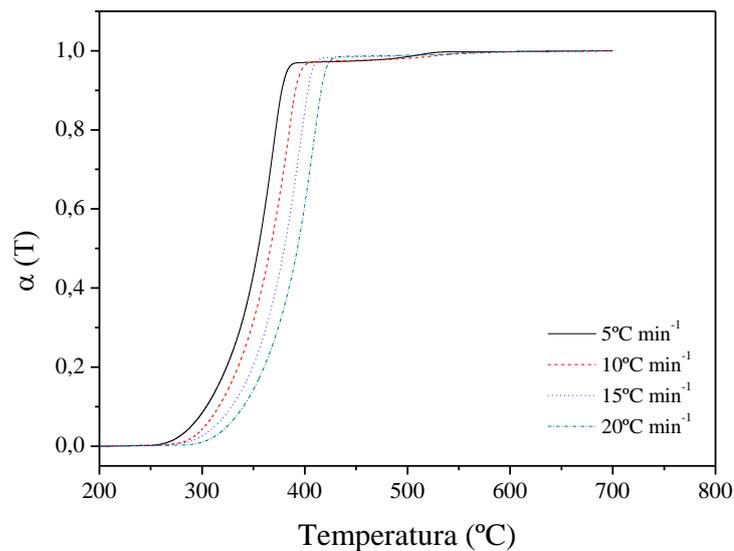


Figura 77. Grau de conversão ($\alpha(T)$) vs. temperatura de reação de degradação termooxidativa para o PS

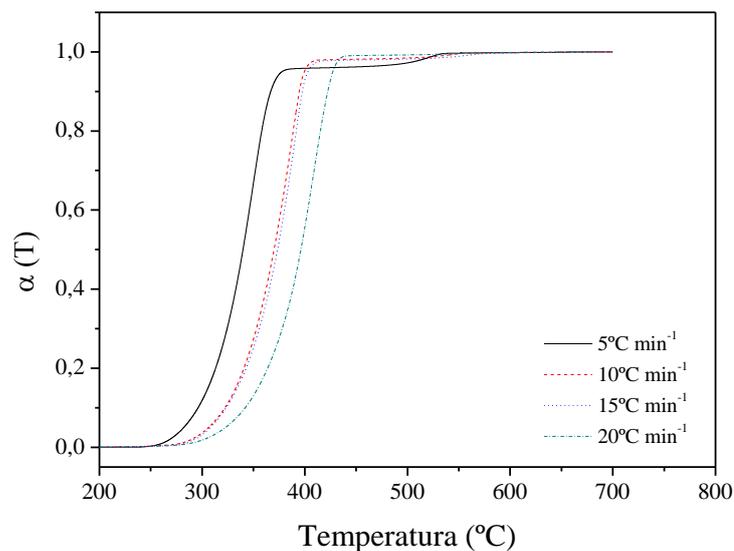


Figura 78. Grau de conversão ($\alpha(T)$) vs. temperatura de reação de degradação termooxidativa para o PS com 2% de estireno

A Figura 79 mostra as curvas do grau de conversão em diferentes razões de aquecimento em função da temperatura para amostra de POSS. Para essa amostra é notado com clareza dois eventos de degradação térmica.

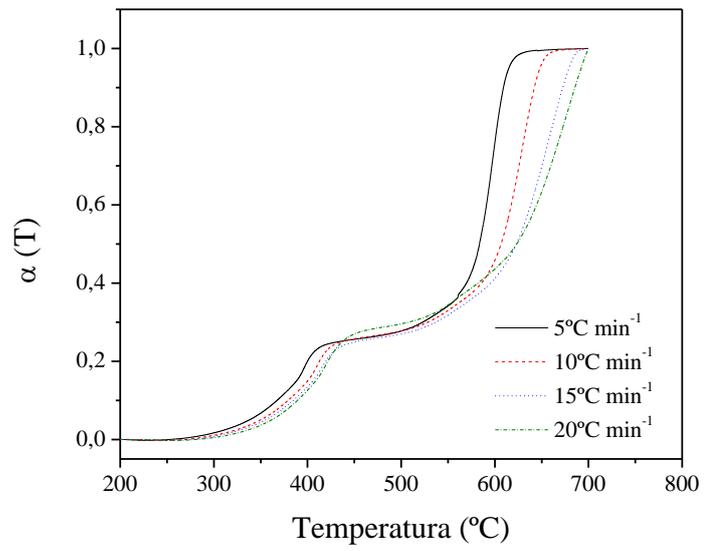


Figura 79. Grau de conversão ($\alpha(T)$) vs. temperatura de reação de degradação termo-oxidativa para o POSS

ANEXO II

Nesse anexo serão apresentados os resultados de DMTA para as amostras com 2% de POSS com e sem a adição de estireno. As Figuras (80 e 81) a seguir mostradas são exemplos referentes ao módulo de perda (E'') e $\text{Tan } \delta$ em função da frequência em diferentes isotermas. Para as demais amostras estudadas, foram encontrados perfis de curvas semelhantes.

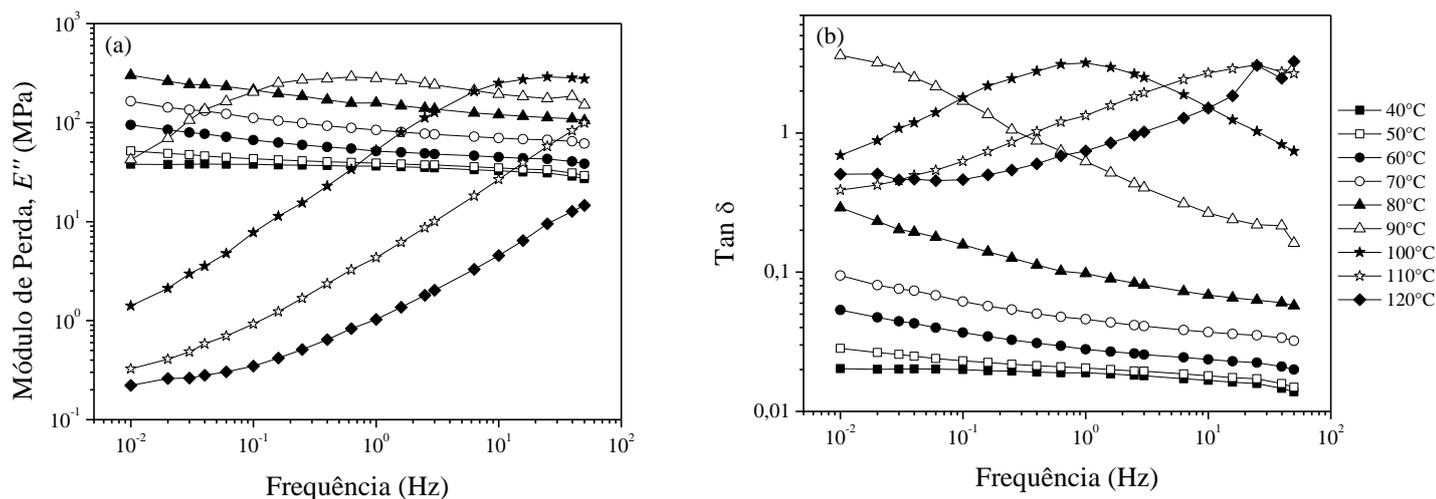


Figura 80. Amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm sem a adição de estireno: a) Módulo de perda (E'') em função da frequência e b) $\text{Tan } \delta$ em função da frequência

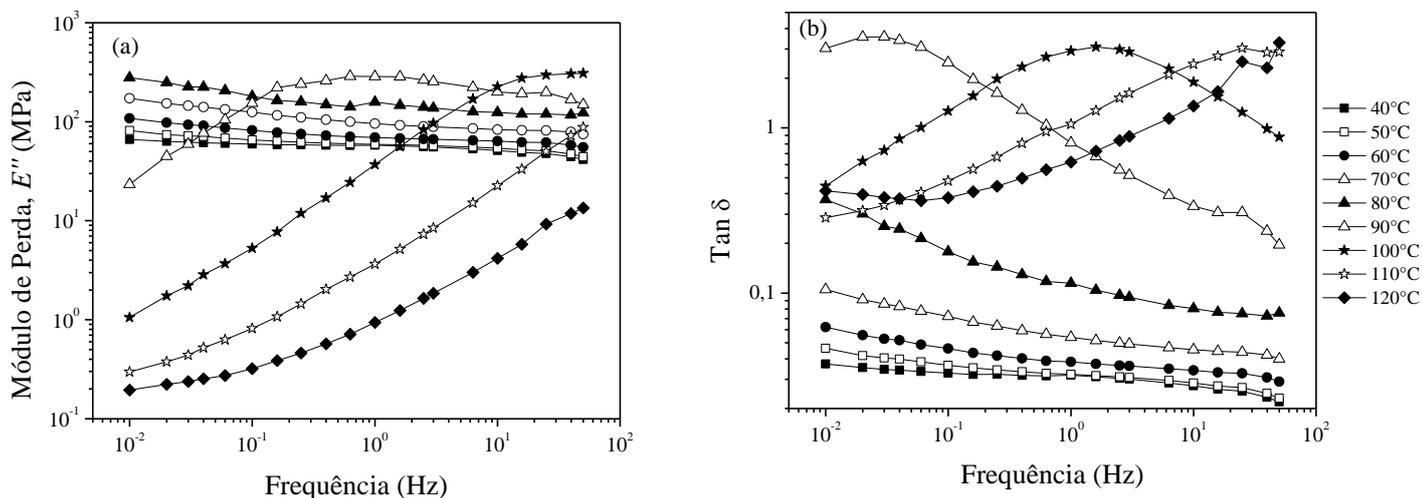


Figura 81. Amostra PS/POSS 98/2 processada a 200rpm com a adição de estireno: a) Módulo de perda (E'') em função da frequência e b) $\text{Tan } \delta$ em função da frequência