



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

RAFAEL AFFONSO NETTO

**SÍNTESE VIA POLIMERIZAÇÃO “*IN SITU*” SOB SONICAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/SÍLICA PIROGÊNICA**

CAMPINAS

2019

RAFAEL AFFONSO NETTO

**SÍNTESE VIA POLIMERIZAÇÃO “*IN SITU*” SOB SONICAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/SÍLICA PIROGÊNICA**

*Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.*

Orientador: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

*Este exemplar corresponde à versão final
da dissertação defendida pelo aluno
Rafael Affonso Netto e orientada pelo
Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli.*

CAMPINAS

2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 131785/2016-8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

Af28s Affonso Netto, Rafael, 1989-
Síntese via polimerização "*in situ*" sob sonicação e caracterização de nanocompósitos de PMMA/silica pirogênica / Rafael Affonso Netto. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Julio Roberto Bartoli.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos poliméricos. 2. Nanopartículas de sílica. 3. Ultrassom. 4. Polimerização *in situ*. 5. Polimetil metacrilato. 6. Sonicação. I. Bartoli, Julio Roberto, 1954-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis via "*in situ*" polymerization under sonication and characterization of PMMA/fumed silica nanocomposites

Palavras-chave em inglês:

Polymeric nanocomposites

Silica nanoparticles

Ultrasound

In situ polymerization

Polymethyl methacrylate

Sonication

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Julio Roberto Bartoli [Orientador]

Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon

Helio Wiebeck

Data de defesa: 08-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Rafael Affonso Netto e aprovada em 08 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

FEQ / UNICAMP

Dra. Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon

FEQ / UNICAMP

Dr. Helio Wiebeck

EPUSP / São Paulo

A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o Senhor de todas as coisas;

A meu pai, Wolney Netto Junior, e minha mãe, Marisa Affonso Netto, por todo o amor, apoio, orientação e paciência;

A Larissa Costa Moreira, por partilhar a vida comigo;

A todos meus amigos, irmãos e familiares, por todo o apoio e alegrias;

A Comunidade Católica Pantokrator – O Filho da Virgem Maria, pelas oportunidades de doação de vida;

A Cristiane Nogueira Reda, por todo auxílio psicológico necessário

A Faculdade de Engenharia Química e a Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

Ao professor. Dr. Julio Roberto Bartoli, pela orientação, ensinamentos, confiança, paciência e amizade;

As professoras Dr^a. Maria Ingrid Rocha, Dr^a. Liliane Lona e Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei pela participação na banca de qualificação deste trabalho e por todas as contribuições;

A Marina Cosate de Andrade, Jéssica Marcon Bressanin, Valdir Antonio de Assis Júnior e Leonardo Polli, colegas que me acompanharam e apoiaram no LMDON/UNICAMP;

A professora Dr^a. Maria Isabel Rodrigues, pelo auxílio com as ferramentas estatísticas utilizadas neste trabalho;

Aos professores: Dr. Hélio Wiebeck, Dr^a. Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon, Dr. Marcos Akira d'Ávila e Dr^a Wang Shu Hui pela participação na banca de defesa deste trabalho e por todas as contribuições;

Ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP e a todos os técnicos;

A Fabrícia Menezes e ao professor Dr. Rubens Maciel Filho, pela ajuda prestada através das análises reológicas;

A Antonio Carlos da Costa, pelas análises de índice de refração realizadas no IFGW/UNICAMP;

A Prof. Dr^a. Wang Shu Hui, pelas análises de FTIR – ATR realizadas no Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da USP;

Ao professor Jorge Alberto Soares Tenório e a Jorge Luís Coleti, pelas análises de TGA realizadas no LAREX/USP;

A Marcos Henrique Ara e Iramar da Silva Tertuliano, pelos ensaios tribológicos realizados no LFS/USP;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro, processo 131785/2016-8.

“Eu sou o que Deus pensa de mim”

Santa Teresinha do Menino Jesus e da Sagrada Face

RESUMO

Um grande esforço é realizado no desenvolvimento de novas soluções que atendam às necessidades de aplicações cada vez mais desafiadoras na área de engenharia de materiais. Nanocompósitos poliméricos tiveram sua origem neste desenvolvimento, onde materiais poliméricos, com suas propriedades particulares, recebem cargas na forma de partículas em escala nanométrica, que promovem melhorias nas propriedades deste material. A proposta deste trabalho foi produzir nanocompósitos poliméricos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) reforçados com dois tipos diferentes de nanosílica pirogênica, uma funcionalizada com poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e outra sem funcionalização. Os nanocompósitos foram sintetizados via polimerização “*in situ*” do mero metacrilato de metila (MMA) em solução de clorofórmio sob agitação por sonda de ultrassom, em escala de bancada laboratorial. Os efeitos das variáveis de formulação, teor de carga (2% a 6% em massa), e de processamento, amplitude relativa do ultrassom (26% a 50%) nas propriedades físicas dos nanocompósitos foram estudados seguindo dois planejamentos fatoriais, um para cada tipo de nanosílica. Amostras dos nanocompósitos obtidos foram produzidas nas formas de filmes por *casting* e de discos por moldagem por compressão. Os nanocompósitos foram caracterizados em função de suas propriedades: reológicas, por reometria de placas paralelas a baixas amplitudes de oscilação; ópticas, por transmitância no UV-Visível e índice de refração; morfológicas e estruturais, por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-x e espectroscopia na região do infravermelho; térmicas, por termogravimetria, e tribológicas, avaliando a resistência ao risco. Os resultados indicam que houveram melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas dos nanocompósitos, em especial a baixos níveis de nanosílica e amplitude de sonicação, sem alterações expressivas nas propriedades ópticas quando comparadas as do PMMA sem cargas. Entre os dois tipos de nanosílica, o melhor comportamento nas propriedades reológicas foi verificado com os nanocompósitos contendo a nanosílica não funcionalizada, provavelmente devido a uma dispersão mais adequada dessa carga na matriz de PMMA. Os ensaios tribológicos mostraram aumento na resistência ao risco e diminuição dos coeficientes de atrito para os nanocompósitos. As análises morfológicas e estruturais dos nanocompósitos com nanosílica funcionalizada indicaram possíveis aglomerados de partículas de sílica, plausível causa dos menores módulos elásticos destes nanocompósitos.

Palavras – chave: Nanocompósitos, sílica, sílica organofilizada, sílica funcionalizada nanosílica, poli(metacrilato de metila), polimerização “*in situ*”, agitação ultrassônica, reologia.

ABSTRACT

A large effort is being put in the development of new solutions that answer to the ever-growing challenging needs in materials engineering. Polymer nanocomposites had their origin in this development, where polymers, with their well-known properties, receive nanometric sized particles of a material as a filler that act as a properties enhancer for its matrix. This work's goal was to obtain nanocomposites of poly(methyl methacrylate) (PMMA) reinforced with two types of nanometric fumed silica, one of them functionalized with polydimethylsiloxane (PDMS) and a not functionalized one. The nanocomposites were synthesized via *in situ* polymerization of the methylmethacrylate (MMA) monomer in chloroform solution, under ultrasonic probe, on a laboratory bench scale. Two variables of synthesis were studied: a composition variable, filler content (2% to 6% by mass) and a process variable, relative amplitude of ultrasound probe (26% to 50%). The effects of the synthesis variable on the nanocomposites properties were studied through two designs of experiments, one for each kind of nanosilica. Nanocomposites sampling consisted of films produced by casting process and discs produced by compression molding. Nanocomposites properties characterization included: rheological, by small amplitude oscillatory shear parallel plates rheometry; optical, by UV-visible transmittance and refractive index; morphological and structural analysis, by scanning electron microcopy, x-ray diffraction, infrared spectroscopy; thermal, by thermogravimetry and tribological, by esclerometry. Obtained results shows enhancements on the nanocomposites thermal, mechanical and rheological properties when compared to the unfilled PMMA, especially at low levels of nanosilica and sonication amplitude, while almost no changes were noticed on the nanocomposites optical properties. The best behavior in rheological properties has been found with the nanocomposites containing the non-functionalized nanosilica, likely due to a better dispersion of this filler in PMMA matrix. Tribological analysis indicated scratch resistance enhancements and lower friction coefficients for the nanocomposites. On the other hand, morphological and structural analysis of nanocomposites with the functionalized nanosilica indicated possible clusters of silica particles, plausible cause of the lower elastic modulus of these nanocomposites.

Keywords: Nanocomposites, silica, organophilized silica, functionalized silica nanosilica, poly(methyl methacrylate), “in situ” polymerization, ultrasonic stirring, rheology.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Mero do poli(metacrilato de metila) (PMMA).....	25
FIGURA 2: Etapas da polimerização radicalar do PMMA.....	27
FIGURA 3: Razão área/volume dos principais formatos de cargas de compósitos.....	29
FIGURA 4: A) Estrutura tetraédrica da sílica. B) Representação bidimensional da sílica cristalina e amorfa.....	30
FIGURA 5: Estrutura de uma partícula de sílica. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3).....	30
FIGURA 6: A) Interações entre partículas. B) formação da rede tridimensional.....	31
FIGURA 7: Representação do polidimetilsiloxano ligado a superfície da sílica.....	33
FIGURA 8: Representação de uma molécula de ácido 12-aminododecanóico.....	35
FIGURA 9: Distribuição de tamanho de partículas da amostra <i>nanosílica</i> antes de aplicação de energia ultrassônica.....	49
FIGURA 10: Distribuição do tamanho de partículas da amostra <i>nanosílica-f</i> antes da aplicação de energia ultrassônica.....	49
FIGURA 11: Distribuição do tamanho de partículas da amostra <i>nanosílica-f</i> após aplicação de energia ultrassônica.....	50
FIGURA 12: Espectros de FTIR das amostras <i>nanosílica-f</i> , <i>nanosílica</i> e <i>nanosílica</i> funcionalizada com PDMS.....	51
FIGURA 13: Termograma da amostra <i>nanosílica</i>	53
FIGURA 14: Termograma da amostra <i>nanosílica</i> funcionalizada com ácido 12-aminododecanóico.....	54
FIGURA 15: Termograma da amostra <i>nanosílica-f</i>	54
FIGURA 16: Espectro no infravermelho da amostra de PMMA Prístino.....	56
FIGURA 17: Espectro no infravermelho da amostra de PMMA Prístino, região espectral de 1500 a 750 cm ⁻¹	56
FIGURA 18: Espectros de infravermelho das amostras de PMMA/ <i>nanosílica</i>	58
FIGURA 19: Espectros de infravermelho das amostras de PMMA/ <i>nanosílica</i> , região espectral de 1500 a 750 cm ⁻¹	58
FIGURA 20: Espectros de infravermelho das amostras de PMMA/ <i>nanosílica-f</i>	60

FIGURA 21: Espectros de infravermelho das amostras de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> , região espectral de 1500 a 750 cm ⁻¹	60
FIGURA 22: Fotografias dos discos moldados por compressão das amostras de PMMA/ <i>nanosílica</i> , 2% A26 e 2% A50.....	62
FIGURA 23: Fotografias dos discos moldados por compressão das amostras de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> , 2% C26 e 2% C50.....	62
FIGURA 24: Resultados do ensaio de varredura de tensão na amostra de 4% A38-2.....	63
FIGURA 25: Resultados do ensaio de reometria na amostra de PMMA Prístino.....	64
FIGURA 26: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% A38-1.....	65
FIGURA 27: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% A38-2.....	65
FIGURA 28: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% A38-3.....	66
FIGURA 29: Resultados do ensaio de reometria na amostra 2% A26.....	66
FIGURA 30: Resultados do ensaio de reometria na amostra 2% A50.....	67
FIGURA 31: Resultados do ensaio de reometria na amostra 6% A26.....	67
FIGURA 32: Resultados do ensaio de reometria na amostra 6% A50.....	68
FIGURA 33: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% C38-1.....	68
FIGURA 34: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% C38-2.....	69
FIGURA 35: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% C38-3.....	69
FIGURA 36: Resultados do ensaio de reometria na amostra 2% C26.....	70
FIGURA 37: Resultados do ensaio de reometria na amostra 2% C50.....	70
FIGURA 38: Resultados do ensaio de reometria na amostra 6% C26.....	71
FIGURA 39: Resultados do ensaio de reometria na amostra 6% C50.....	71
FIGURA 40: Valores de transmitância para o PMMA Prístino e para os nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i> e PMMA/ <i>nanosílica-f</i>	75
FIGURA 41: Curvas de raios-x das amostras <i>nanosílica</i> , <i>nanosílica-f</i> , PMMA Prístino, 2% A50 e 2% C50.....	79
FIGURA 42: Micrografias eletrônicas da superfície dos discos de PMMA Prístino com ampliação de 1000x (A) e 5000x (B).....	81
FIGURA 43: Micrografias eletrônicas da superfície dos discos do nanocompósito de PMMA/ <i>nanosílica</i> 4% A38-2, ampliação de 1000x (A) e 5000x (B).....	82
FIGURA 44: Micrografias eletrônicas da superfície dos discos do nanocompósito de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> 4% C38-2, ampliação de 1000x (A) e 5000x (B).....	83

FIGURA 45: Micrografias eletrônicas das secções transversais dos discos de PMMA Prístino, ampliação de 50x (A) e 1000x (B).....	85
FIGURA 46: Micrografias eletrônicas das secções transversais dos discos do nanocompósito de PMMA/nanosílica 4% A38-2, ampliação de 50x (A) e 2000x (B).....	86
FIGURA 47: Micrografias eletrônicas das secções transversais dos discos do nanocompósito de PMMA/nanosílica-f 4% C38-2, ampliação de 50x (A) e 2000x (B).....	87
FIGURA 48: Termograma da amostra de PMMA Prístino.....	89
FIGURA 49: Termograma da amostra 4% A38-1	90
FIGURA 50: Termograma da amostra 4% A38-2.....	90
FIGURA 51: Termograma da amostra de 2% A26%.....	91
FIGURA 52: Termograma da amostra de 2% A50.....	91
FIGURA 53: Termograma da amostra de 6% A50.....	92
FIGURA 54: Termograma da amostra de 2% C26.....	92
FIGURA 55: Termograma da amostra de 2% C50.....	93
FIGURA 56: Termograma da amostra de 6% C50.....	93
FIGURA 57: Mecanismo de desgaste abrasivo por risco típico. (A) representação de um risco real. (B) Representação idealizada do risco.....	98
FIGURA 58: Efeitos do <i>running in</i> no coeficiente de atrito de um material.....	99
FIGURA 59: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra PMMA prístino.....	101
FIGURA 60: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% A50.....	101
FIGURA 61: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% C50.....	102
FIGURA 62: Força de atrito vs. tempo para a amostra PMMA prístino.....	102
FIGURA 63: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% A50.....	103
FIGURA 64: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% C50.....	103
FIGURA 65: Profundidade do risco vs. tempo para a amostra PMMA prístino.....	104
FIGURA 66: Profundidade do risco vs. tempo para a amostra 2% A50.....	104
FIGURA 67: Profundidade do risco vs. tempo para a amostra 2% C50.....	105
FIGURA 68: Superfícies de resposta para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de G'	122
FIGURA 69: Superfícies de resposta para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de G''	123

FIGURA 70: Superfícies de resposta para os nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> para os resultados de η^*	124
FIGURA 71: Superfícies de resposta dos nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i> para os resultados de índice de refração.....	125
FIGURA 72: Superfícies de resposta dos nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> para os resultados de índice de refração.....	126
FIGURA 73: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra PMMA prístino: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	127
FIGURA 74: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% A26: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	127
FIGURA 75: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% A50: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	128
FIGURA 76: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 6% A26: Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	128
FIGURA 77: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 6% A50: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	129
FIGURA 78: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-1: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	130
FIGURA 79: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-2: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	131
FIGURA 80: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-3: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	132
FIGURA 81: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% C26: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	133
FIGURA 82: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% C50: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	133
FIGURA 83: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 6% C26: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	134
FIGURA 84: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 6% C50: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	135
FIGURA 85: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-1: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	136
FIGURA 86: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-2: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	137

FIGURA 87: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-3: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	138
FIGURA 88: Força de atrito vs. tempo para a amostra PMMA Prístino: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	139
FIGURA 89: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% A26: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	139
FIGURA 90: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% A50: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	140
FIGURA 91: Força de atrito vs. tempo para a amostra 6% A26: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	140
FIGURA 92: Força de atrito vs. tempo para a amostra 6% A50: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	141
FIGURA 93: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-1: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	142
FIGURA 94: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-2: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	143
FIGURA 95: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-3: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	144
FIGURA 96: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% C26: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	145
FIGURA 97: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% C50: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	145
FIGURA 98: Força de atrito vs. tempo para a amostra 6% C26: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	146
FIGURA 99: Força de atrito vs. tempo para a amostra 6% C50: A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	147
FIGURA 100: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-1: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	148
FIGURA 101: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-2: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	149
FIGURA 102: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-3: A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	150
FIGURA 103: Profundidade do risco vs. tempo para a amostra PMMA prístino. A) Segundo risco B) Terceiro risco.....	151

FIGURA 104: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 2% A26 A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	151
FIGURA 105: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 6% A26 A) Primeiro risco.....	152
FIGURA 106: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 6% A50 A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	152
FIGURA 107: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% A38-1 A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	153
FIGURA 108: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% A38-2 A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	154
FIGURA 109: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% A38-3 A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	155
FIGURA 110: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 2% C26 A) Primeiro risco.....	156
FIGURA 111: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 6% C50 A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco.....	156
FIGURA 112: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% C38-1 A) Primeiro risco B) Segundo risco.....	157
FIGURA 113: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% C38-2 A) Primeiro risco B) Segundo risco.....	157
FIGURA 114: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% C38-3 A) Primeiro risco B) Segundo risco.....	158
FIGURA 115: Ficha técnica da <i>nanosílica-f</i> CAB-O-SIL® TS 720.....	159
FIGURA 116: Ficha técnica da <i>nanosílica</i> AEROSIL® 300.....	160
FIGURA 117: Ficha técnica do ácido 1,2 – aminododecanóico.....	161
FIGURA 118: Termograma para a amostra de PMMA sem cargas sintetizado sem ultrassom.....	162
FIGURA 119: Termograma para a amostra de PMMA sem cargas sintetizado a 38% de amplitude de sonda.....	162

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Propriedades físicas do PMMA.....	26
TABELA 2: Planejamentos de experimentos: nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i> e PMMA/ <i>nanosílica-f</i>	40
TABELA 3: Resultados de FTIR obtidos para as amostras de <i>nanosílica-f</i> , <i>nanosílica</i> e <i>nanosílica</i> funcionalizada com PDMS.....	52
TABELA 4: Resultados de FTIR – ATR obtidos para as amostras de PMMA Prístino.....	57
TABELA 5: Resultados de FTIR – ATR obtidos para as amostras de nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i>	59
TABELA 6: Resultados de FTIR – ATR obtidos para as amostras de nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica-f</i>	61
TABELA 7: Valores de G' , G'' , η^* , $-\eta\omega$, $\alpha G'$, $\alpha G''$ e λ para o PMMA Prístino e nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i> e PMMA/ <i>nanosílica-f</i> na frequência $1,5 \times 10^{-3}$ Hz.....	72
TABELA 8: Valores de $G' = G''$, $\omega_{\text{crossover}}$ e λ para o PMMA Prístino e nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i> e PMMA/ <i>nanosílica-f</i>	74
TABELA 9: Valores de transmitância para o PMMA Prístino e para os nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i> e PMMA/ <i>nanosílica-f</i>	76
TABELA 10: Índices de refração para o PMMA Prístino e para os nanocompósitos.....	77
TABELA 11: Resultados das análises termogravimétricas.....	94
TABELA 12: Coeficientes de atrito e força de atrito médios a 92 s e profundidade média dos riscos para as amostras de PMMA Prístino e nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i> e PMMA/ <i>nanosílica-f</i>	100
TABELA 13: Análise de variância (ANOVA) dos nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> para os resultados de G'	122
TABELA 14: Análise de variância (ANOVA) dos nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> para os resultados de G''	123
TABELA 15: Análise de variância (ANOVA) dos nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> para os resultados de η^*	124
TABELA 16: ANOVA dos nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica</i> para os resultados de índice de refração.....	125
TABELA 17: ANOVA dos nanocompósitos de PMMA/ <i>nanosílica-f</i> para os resultados de índice de refração.....	126
TABELA 18: Resultados de massas molares obtidos por cromatografia por exclusão de tamanho para o PMMA sem ultrassom e com 38% de amplitude de ultrassom (SEC).....	163

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AIBN – 2,2' azobis-(2- isobutironitrila)

ATR – Refletância total atenuada

COF – Coeficiente de atrito

DRX – Difractometria de raios-x

DTG – Termogravimetria derivada

Ff – Força de atrito

FTIR – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

SEC – Cromatografia de exclusão de tamanho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA – Metacrilato de metila

Mn – Massa molar numérica média

PAN – Poliacrilonitrila

PDMS – Poli(dimetilsiloxano)

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

G' – Módulo de armazenamento

G'' – Módulo de perdas

η^* – Viscosidade complexa

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
ÍNDICE DE TABELAS.....	16
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	17
SUMÁRIO.....	18
1.) INTRODUÇÃO.....	21
2.) OBJETIVOS.....	23
OBJETIVO GERAL.....	23
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
MOTIVAÇÃO DO TRABALHO.....	23
ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	24
3.) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1.) RESINAS ACRÍLICAS.....	25
3.2.) POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA).....	25
3.3.) POLIMERIZAÇÃO DO PMMA.....	26
3.4.) NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	28
3.5.) NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA.....	29
3.6.) NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NANOSÍLICA.....	32
3.7.) AGITAÇÃO POR ULTRASSOM.....	33
3.8.) AGENTES FUNCIONALIZANTES.....	34
3.8.1.) POLIDIMETILSILOXANO.....	34
3.8.2.) ÁCIDO 12-AMINODEDECANÓICO.....	35
3.9.) PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	35
4.) METODOLOGIA E MATERIAIS.....	37
4.1.) MATERIAIS.....	37
4.2.) PURIFICAÇÃO DO METACRILATO DE METILA (MMA)	37
4.3.) FUNCIONALIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE NANOSÍLICA.....	38

4.4.) CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE <i>NANOSÍLICA</i> E <i>NANOSÍLICA-F</i>	38
4.4.1.) CARACTERIZAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	38
4.4.2.) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FT-IR).....	39
4.4.3.) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	39
4.5.) PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS.....	40
4.6.) SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/ <i>NANOSÍLICA</i>	41
4.7.) PRECIPITAÇÃO E SECAGEM DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/ <i>NANOSÍLICA</i> , PMMA/ <i>NANOSÍLICA-F</i> E PMMA SEM CARGAS.....	42
4.8.) PREPARAÇÃO DOS DISCOS DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/ <i>NANOSÍLICA</i> , PMMA/ <i>NANOSÍLICA-F</i> e PMMA PRÍSTINO.....	42
4.9.) PREPARAÇÃO DOS FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/ <i>NANOSÍLICA</i> , PMMA/ <i>NANOSÍLICA-F</i> e PMMA PRÍSTINO.....	43
4.10.) CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/ <i>NANOSÍLICA</i>	43
4.10.1.) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER COM REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR – ATR).....	44
4.10.2.) REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS.....	45
4.10.3.) MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA NO UV-VISÍVEL (UV-Vis).....	45
4.10.4.) MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	46
4.10.6.) DIFRATOMERIA DE RAIOS-X (DRX).....	46
4.10.7.) MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV).....	47
4.10.8.) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA).....	47
4.10.9.) ENSAIOS TRIBOLÓGICOS POR ESCLEROMETRIA.....	48
5.) RESULTADOS.....	49
5.1.) CARACTERIZAÇÃO DA <i>NANOSÍLICA</i> E <i>NANOSÍLICA-F</i>	49
5.1.1.) ANÁLISES DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	49
5.1.2.) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FT-IR).....	50
5.1.3.) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA).....	53
5.2.) CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/ <i>NANOSÍLICA</i>	55

5.2.1.) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FT-IR).....	56
5.2.2.) REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS.....	63
5.2.3.) MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA NO UV-VISÍVEL (UV-Vis).....	75
5.2.4.) MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	77
5.2.5.) DIFRATOMERIA DE RAIOS-X (DRX).....	79
5.2.6.) MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV).....	80
5.2.7.) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	89
5.2.8.) ENSAIOS TRIBOLÓGICOS POR ESCLEROMETRIA.....	97
6.) CONCLUSÕES.....	109
7.) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
APÊNDICES.....	122
ANEXOS.....	159

1) INTRODUÇÃO

Sabe-se que os polímeros consistem de uma classe de materiais que são construídos através de unidades repetitivas menores, chamadas de meros, que se ligam umas às outras, originando longas macromoléculas (EBEWELE, 2000). Os meros se ligam quimicamente uns aos outros através de ligações covalentes geradas nas reações de polimerização, gerando longas cadeias cujas massas moleculares podem estar na faixa desde centenas de milhares até milhões, criando um tipo de material com propriedades particulares que os tornam aptos a uma extensa gama de aplicações (ODIAN, 2004).

Porém, os polímeros, assim como qualquer outro tipo de material homogêneo, também possuem limitações em suas propriedades que podem afetar tanto seu processamento quanto sua aplicabilidade. Como uma resposta a estes limites em atender as necessidades que estes materiais precisam suprir surgiram os compósitos, que são combinações sinérgicas de dois ou mais materiais com o objetivo de obter novas e diferentes propriedades. As combinações mais comuns são aquelas nas quais um polímero é matriz, também chamada de fase contínua, na qual um reforço é inserido com o objetivo de melhorar suas propriedades. Também chamado de fase dispersa, esse reforço normalmente é algum tipo de carga inorgânica ou orgânica (KREVELEN & NIJENHUIS, 2009).

Nanocompósitos poliméricos podem ser definidos como compósitos nos quais há a adição de algum material inorgânico ou orgânico em partículas cujos tamanhos são da ordem de nanômetros. Quando inseridos na matriz polimérica, essas partículas agem modificando propriedades desta matriz (PAUL & ROBESON, 2008; GUPTA; KENNEL & KIM, 2009). Dentro do campo da nanotecnologia, esta é uma das áreas que mais crescem em número de pesquisas e publicações, ganhando cada vez mais destaque e se tornando cada vez mais trabalhada e estudada (PAUL & ROBESON, 2008). Porém, essa relação sinérgica benéfica entre a matriz polimérica e a carga só irá ocorrer de maneira significativa se houver uma dispersão adequada das partículas desta carga na matriz (BENVENUTTI, 2009), podendo inclusive fragilizar a matriz caso a dispersão não esteja adequada (ZANETTI, 2009). Diversos métodos vêm sendo empregados para auxiliar a dispersão de nanopartículas em matrizes poliméricas, como: a aplicação de energia ultrassônica, a funcionalização química e a polimerização “*in situ*”, ou seja, realizar a reação de polimerização já com a presença das nanopartículas no meio reacional (MA *et al.*, 2010; TAUROZZI *et al.*, 2011).

Existem diversos estudos sobre o uso de sílica como carga inorgânica na produção de compósitos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) que documentam melhorias em suas propriedades térmicas (BOUCHER *et al.*, 2010), flamabilidade (KASHIWAGI *et al.*, 2003), mecânicas (DASARI *et al.*, 2013), sem a perda das notáveis propriedades ópticas do polímero sem carga (RAHIMI-RAZIN *et al.*, 2012). Devido a este ganho de propriedades, estes compósitos podem ser utilizados em aplicações mais variadas, tais como estruturais, ópticas e biomédicas (SHEN *et al.*, 2011). Entretanto, para que essa melhoria seja expressiva, é necessário que a carga esteja uniformemente dispersa na matriz (ZHENG *et al.*, 2003; KOIDIS *et al.*, 2017). O uso de cargas com granulometrias nanométricas foi estudado com resultados que indicam sensíveis melhorias nas propriedades dos nanocompósitos, e que essas melhorias são atribuídas a interações que ocorrem entre a carga e o polímero. Essas interações se tornam mais intensas para partículas nanométricas pois possuem maior área superficial quando comparadas com partículas em escala micrométrica (ZHENG *et al.*, 2003; JANCAR & RECMAN, 2010).

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados nanocompósitos de PMMA utilizando dois tipos de partículas nanométricas de sílica como carga, uma funcionalizada com poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e outra sem funcionalização. A finalidade foi de estudar tanto as propriedades físicas obtidas nestes nanocompósitos quanto estudar fatores no processo de síntese que poderiam melhorar a dispersão destas nanopartículas na matriz polimérica. Para tanto, os nanocompósitos sintetizados foram estudados através de dois planejamentos fatoriais completos $2^2 + 1$ (com ponto central), considerando as variáveis teor de nanosílica e amplitude do ultrassom. Na caracterização do nanocompósitos foram avaliadas as seguintes propriedades: reológicas, por reometria de placas paralelas a baixas amplitudes de oscilação; ópticas, por medidas de transmitância de radiação UV-Visível e índice de refração; análises morfológicas, por microscopias eletrônicas de varredura (MEV); análises estruturais, por difratometria de raios-x (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR); térmicas, por análises termogravimétricas (TGA) e, mecânicas, por ensaios tribológicos de resistência ao risco, por esclerometria.

2) OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanocompósitos de Poli(metacrilato de metila) (PMMA) com nanopartículas de sílica pirogênica funcionalizada com PDMS e sem funcionalização, comerciais através de reações de polimerização “*in situ*”, em solução de clorofórmio, em escala de bancada, assistida por agitação de ultrassom do meio reacional para auxiliar na dispersão das nanocargas.

Estudar as variáveis de síntese utilizando dois planejamentos experimentais completos, sendo uma variável de formulação, teor de nanosílica, e outra de processo, amplitude da agitação por ultrassom, avaliando-se a significância das respostas em termos das propriedades físicas dos nanocompósitos. Comparar estes dois tipos de nanocompósitos de PMMA com nanosílica sem funcionalização (*nanosílica*) e nanocompósitos de PMMA com nanosílica funcionalizada (*nanosílica-f*) para verificar se a funcionalização tem efeito significativo em suas propriedades.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar e comparar as propriedades ópticas, térmicas, mecânicas, reológicas, morfológicas e estruturais dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*, e do PMMA sem cargas (PMMA prístino), sintetizados via polimerização “*in situ*” e processados nas formas de filmes pela técnica de evaporação de solvente (*casting*), e de discos, através da moldagem por compressão.

Verificar a viabilidade da funcionalização orgânica das nanopartículas de sílica pirogênica com ácido 12 – aminododecanóico, procedimento comum no tratamento da superfície de nanocargas para aumentar a interação entre a matriz polimérica e a carga.

MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A principal motivação deste trabalho foi explorar avanços na aplicabilidade do PMMA investigando melhorias em suas propriedades. A metodologia utilizada para isso foi a polimerização “*in situ*”, em solução do PMMA com a presença de partículas nanométricas de sílica como nanocargas. Avaliando-se a significância das seguintes hipóteses nas propriedades finais dos nanocompósitos: teor das nanocargas com ou sem funcionalização e nível de energia ultrassônica empregada para favorecer a dispersão das nanocargas na matriz.

ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A apresentação das informações deste trabalho está dividida em seis capítulos, que são:

- 1.) Introdução: Apresentação de informações introdutórias relacionadas ao tema proposto para este trabalho.
- 2.) Objetivos: Objetivos gerais, objetivos específicos, motivações e organização deste trabalho.
- 3.) Revisão bibliográfica: Fundamentações teóricas sobre resinas acrílicas, PMMA, sílica, polimerização do PMMA, nanocompósitos poliméricos de PMMA/nanosílica e agentes funcionalizantes
- 4.) Metodologias e materiais: Metodologias e materiais utilizados nos procedimentos práticos de caracterizações de matérias primas e de sínteses e caracterizações dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica.
- 5.) Resultados: Resultados obtidos das caracterizações de matérias prima e dos nanocompósitos e discussões geradas em sua execução.
- 6.) Conclusões: Conclusões obtidas a partir dos resultados e discussões realizados neste trabalho.
- 7.) Sugestões para trabalhos futuros, informações contidas em anexos e apêndices e referências bibliográficas.

3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

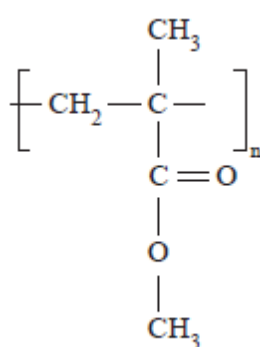
3.1.) RESINAS ACRÍLICAS

Esta classe de polímeros fez sua primeira aparição comercial através do poli(metacrilato de metila) (PMMA) por volta de 1930 (BILLMEYER, 1984). Estes polímeros são provenientes de meros cujas estruturas resultam de grupos $(CH_2-CHR)_n$, onde n é o número de vezes que o mero se repete e o substituinte R é, em geral, um grupo derivado de ácido carboxílico. Devido a isso, há uma grande diversidade de polímeros que possuem características estruturais semelhantes. Normalmente, são agrupados na classe denominada de polímeros acrilatos ou resinas acrílicas (EBEWELE, 2000), incluindo os polímeros e copolímeros derivados de ácidos carboxílicos e ésteres acrílicos e metacrílicos (ODIAN, 2004). Meros destes ésteres podem ser polymerizados para gerar desde elastômeros flexíveis a plásticos rígidos e caracterizam-se por apresentar excelentes propriedades ópticas e resistência química. Exemplos desta classe de polímeros são a poliacrilonitrila (PAN) e o próprio PMMA (EBEWELE, 2000).

3.2.) POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA)

É um polímero termoplástico com uma estrutura de cadeia predominantemente linear e completamente amorfo devido tanto à falta de estereoregularidade quanto à presença do grupo lateral volumoso $COO-CH_3$ na estrutura de seus meros (ODIAN, 2004). Uma representação da unidade repetitiva do seu mero pode ser vista na Figura 1:

FIGURA 1: Mero do Poli(metacrilato de metila) (PMMA)



Fonte: EBEWELE, 2000.

O PMMA é um polímero incolor, de alta transparência e transmissão na região do espectro da luz visível, com boa resistência a intempéries e ao envelhecimento, sendo muito utilizado em aplicações ópticas. Seu custo é relativamente baixo, podendo ser considerado numa categoria intermediária entre as categorias de resinas de *commodity* e de engenharia, no

mercado de polímeros. Ainda que possua um valor de mercado relativamente superior a outros polímeros *commodities*, suas propriedades são também superiores (MANO & MENDES, 1999). É um material com maior resistência mecânica e menos denso que o vidro, propriedades estas que, quando combinadas, tornam o PMMA apto para substituí-lo em diversas aplicações, incluindo aplicações externas e onde há solicitação mecânica no material (BILLMEYER, 1984). Algumas informações sobre suas propriedades físicas estão na Tabela 1:

TABELA 1: Propriedades físicas do PMMA

Propriedades físicas do PMMA	
Densidade (20°C)	1,19 g/cm ³
Temperatura de transição vítrea	105°C
Calor específico (25°C)	0,452 kJ/(kg.°C)
Coefficiente de condutividade térmica	3,44x10 ⁻³ kW/(m.K)
Módulo de elasticidade	3,16 GPa
Dureza Shore D	96,0
Resistência à compressão	124,1 MPa
Transmitância no UV-Visível	92%*
Índice de refração	1,49

Fonte: BILLMEYER, 1984; BRYDSON, 1999; HSU, 1999; SLONE, 2001

* A transmitância do PMMA diminui consideravelmente na região do ultravioleta, para números de onda menores que 300 nm, tendendo a zero abaixo de 250 nm (HSU, 1999).

Comercialmente, o PMMA está disponível nas formas de chapas, tubos, tarugos para usinagem ou *pellets* para injeção e suas aplicações incluem principalmente àquelas que fazem uso de propriedades como alta transparência e resistência a intempéries, tais como: automotivas, ópticas, aeronáuticas, médicas, dentre outras (HARPER *et al.*, 2000).

3.3.) POLIMERIZAÇÃO DO PMMA

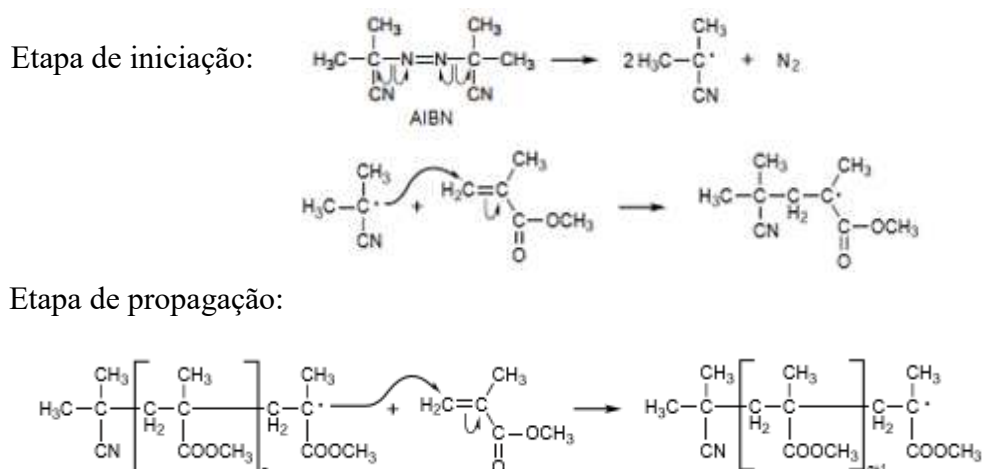
Polímeros podem ser classificados de acordo com o tipo de mecanismo de reação da polimerização que os produzem, que são os mecanismos de polimerização em etapas ou em cadeia. As principais diferenças entre os dois tipos estão na dependência do tamanho das cadeias com a conversão da reação e nos tipos de compostos que irão reagir entre si (ODIAN, 2004).

Na reação de polimerização em cadeia, o mecanismo parte de um composto chamado de iniciador, que é decomposto produzindo uma espécie com um centro reativo, que pode ser um radical livre, um cátion ou um ânion. Os meros então reagem com este centro reativo, dando início à primeira etapa da polimerização, chamada de iniciação. Na segunda etapa, chamada de propagação, grandes quantidades de mero reagem com os radicais em crescimento, fazendo com que longas cadeias de meros ligados sejam geradas (ODIAN, 2004).

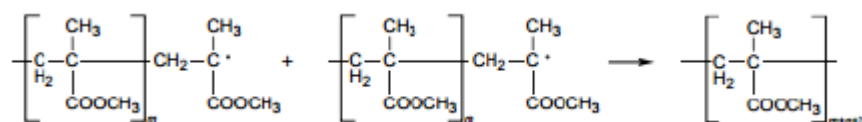
A última etapa do processo, chamada de terminação, pode ocorrer de duas formas, na primeira, chamada de combinação, há a reação entre dois centros reativos em crescimento, fazendo com que a cadeia resultante seja estável e tenha o tamanho dos dois centros reativos somados. A segunda forma, chamada de desproporcionamento, se baseia na abstração de um átomo de hidrogênio de um centro reativo por outro, estabilizando o primeiro centro reativo gerando mais um centro reativo no segundo radical. Eventualmente, estes dois centros reativos formam uma ligação dupla (ODIAN, 2004).

O PMMA é obtido através da polimerização em cadeia, e o tipo de iniciador usado pode ser variado de acordo com o tipo de centro reativo desejado. Na produção industrial deste polímero, os iniciadores mais utilizados são os que dão início ao processo através da produção de radicais livres, como exemplo o composto 2,2' azobis-(2- isobutironitrila) (AIBN), que se decompõe em radicais livres com elevação de temperatura acima de 50°C (ODIAN 2004). Uma representação gráfica da polimerização do PMMA utilizando AIBN como iniciador é vista na Figura 2:

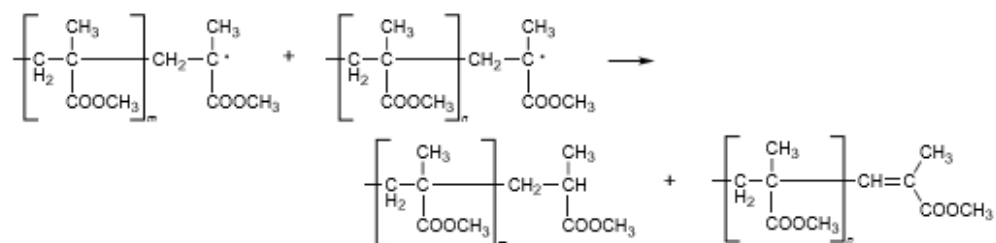
FIGURA 2: Etapas da polimerização radicalar do PMMA



Etapa de terminação por combinação:



Etapa de terminação por desproporcionamento:



Fonte: Adaptado de DUVAL-TERRIÉ & LEBRUN, 2006.

3.4.) NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos podem ser descritos como materiais de alto desempenho que possuem propriedades únicas criadas a partir de uma relação sinérgica entre um polímero (também chamado de matriz ou fase contínua) e uma carga de dimensões nanométricas (também chamado de fase dispersa), gerando possibilidades para novas e diferentes aplicações. O potencial para este tipo de material cresce com o crescimento da demanda de polímeros de engenharia, sendo tão promissor que já são extensivamente utilizados em aplicações que variam desde embalagens até biomédicas, crescendo muito em número de publicações em artigos e patentes (PAUL & ROBESON, 2008; ANANDHAN & BANDYOPADHYAY, 2011).

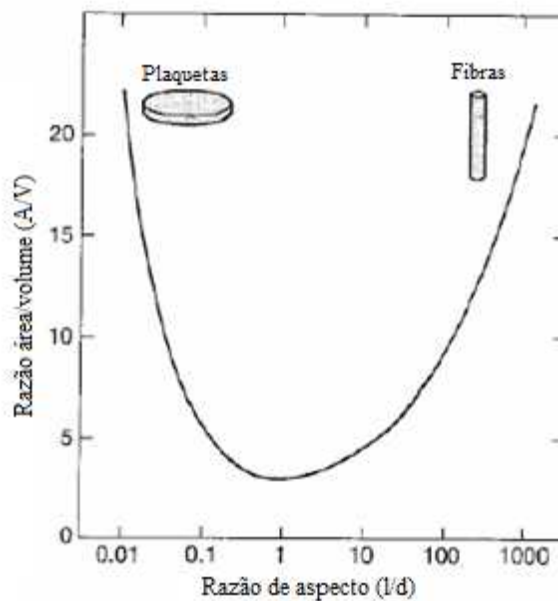
Apenas com uma redução de tamanho de um material à uma escala nanométrica, suas propriedades podem mudar consideravelmente, podendo passar a exibir condutividade elétrica, comportamento isolante, elasticidade, maior resistência mecânica, colorações distintas e reatividade diferenciada, características estas que podem não se manifestar com estes mesmos materiais em escalas micro ou macrométricas. Outro fato é o aumento das interações de interface à medida que as dimensões das partículas alcançam níveis nanométricos, fenômeno que se manifesta nas propriedades dos materiais. Isto é, há um aumento de várias ordens de grandeza nas razões entre área superficial e volume das nanopartículas, com efeito significativo na relação entre estrutura e propriedades de materiais (ANANDHAN & BANDYOPADHYAY, 2011).

Já foi estudado que a incorporação de diferentes tipos de cargas nanométricas tais como nanoargilas, nanotubos de carbono, nanofibras e nanopartículas de sílica à polímeros pode melhorar significativamente suas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas, térmicas, de

barreira, reológicas e de processamento, tornando estes materiais aptos à novas aplicações. Diversos tipos de polímeros, tais como termoplásticos, termofixos e elastômeros foram utilizados para se produzir nanocompósitos, assim como vários tipos de nanocargas com diferentes formatos. Diante disto, um parâmetro importante para caracterizar a efetividade de uma nanocarga é a razão entre a área de superfície (A) e o volume de reforço (V), ou seja, sua superfície específica (McCRUM, 1996; ANANDHAN & BANDYOPADHYAY, 2011).

Um gráfico de A/V versus a razão de aspecto (definida como razão entre o comprimento e o diâmetro de uma carga) é visto na Figura 3 a qual mostra que os formatos de carga que maximizam A/V são plaquetas ou fibras, fazendo destas as duas principais classes de cargas nanométricas (McCRUM, 1996).

FIGURA 3: Razão área/volume dos principais formatos de cargas de compósitos



Fonte: McCRUM, 1996.

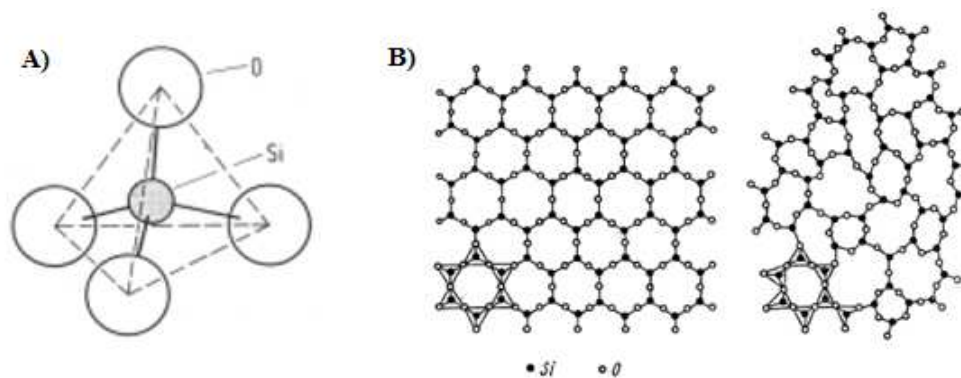
3.5.) NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

Silício está dentre os elementos mais abundantes na crosta terrestre, estando presente majoritariamente em compostos silicatos (PRADO *et al.*, 2005). Dióxido de silício, conhecido também como sílica, com fórmula molecular SiO_2 pode se apresentar de forma cristalina, bastante abundante na natureza, sendo a principal composição da areia, quartzo e vidro; entretanto, a sílica utilizada em pesquisas ou aplicações industriais é normalmente sintética e

amorfa (PRADO *et al.*, 2005) (MISHRA *et al.*, 2004). Uma representação da estrutura da sílica pode ser vista na Figura 4.

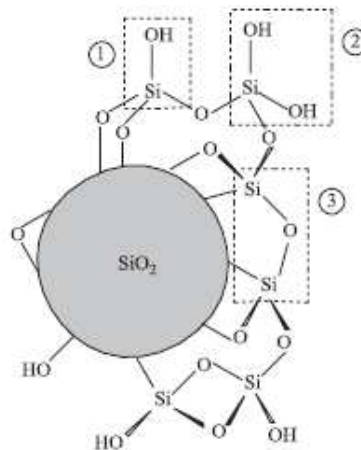
Sílica pode ser descrita como um polímero de silício, formando uma rede tridimensional baseada em unidades tetraédricas interligadas entre si onde um átomo de silício está ligado em quatro átomos de oxigênio por meio de ligações simples (PRADO *et al.*, 2005). As partículas de sílica são formadas por essas unidades tetraédricas que se ligam através de pontes de siloxanos em seu interior e possuem grupos silanóis vicinais e geminais distribuídos por sua superfície como pode ser visto na Figura 5 a seguir, tais grupos são quimicamente sensíveis às reações que promovem mudanças superficiais nestas partículas (PRADO *et al.*, 2005).

FIGURA 4: A) Estrutura tetraédrica da sílica. B) Representação bidimensional da sílica cristalina e amorfa



Fonte: Adaptados de PADILHA, 2000.

FIGURA 5: Estrutura de uma partícula de sílica. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3)

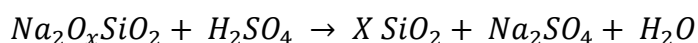


Fonte: PRADO *et al.*, 2005.

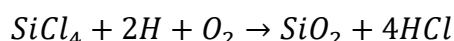
É possível classificar a sílica de acordo com o método de sua obtenção, e dentre esses, os mais consolidados são o método de sol-gel, o método de precipitação e o método de pirólise.

Um método bastante descrito na literatura é o método de sol – gel, que se baseia em reações de hidrólise e condensação em uma solução aquosa, onde algum composto silicato é convertido a uma rede polimérica na forma de gel. Conforme a reação avança, algumas condições como presença de eletrólitos ou mudanças de pH da solução restringem o crescimento do gel. Neste momento começa a coagulação e precipitação da sílica, que então é seca em estufa e passa por um processo de moagem para separação dos agregados e formação de um pó homogêneo (BUGNICOURT, 2005; MISHRA *et al.*, 2004).

Outro tipo de sílica é a chamada sílica precipitada, que é obtida através da acidificação de uma solução de algum composto silicato, como silicato de sódio por exemplo. A acidificação da solução pode ser feita com ácido sulfúrico ou com uma mistura de ácido clorídrico com dióxido de carbono, como é mostrado na reação a seguir (BUGNICOURT, 2005):

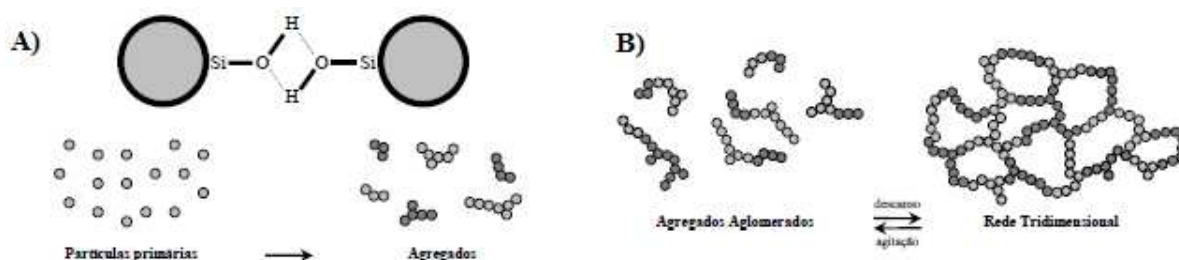


Um terceiro tipo de sílica que pode ser obtido é a chamada sílica pirogênica, obtida por um processo baseado na pirólise de tetracloreto de silício em chama de hidrogênio e oxigênio, com temperaturas entre 1200°C e 1500°C. Este método tem sílica como produto e ácido clorídrico como subproduto, seguindo a reação (BUGNICOURT, 2005):



As moléculas de sílica formadas se condensam formando partículas de tamanho primário que variam de 5 a 50 nm dependendo das condições de processo. Tais partículas se agregam em estruturas maiores através de interações físico-químicas, formando aglomerados que chegam a alguns micrômetros de tamanho, como representado na Figura 6 a seguir:

FIGURA 6: A) Interações entre partículas. B) formação da rede tridimensional.



Fonte: Adaptado de MOURA, 2003.

3.6.) NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NANOSÍLICA

Compósitos de PMMA reforçado com partículas de sílica já foram extensivamente estudados, gerando resultados que comprovam que a presença desta carga pode melhorar propriedades térmicas, mecânicas e de processamento da matriz polimérica sem prejudicar suas notáveis propriedades ópticas já características (BOUCHER *et al.*, 2010) (DASARI *et al.*, 2013) (RAHIMI-RAZIN *et al.*, 2012) (SHEN *et al.*, 2011), aumentando a aplicabilidade destes materiais (BOUCHER *et al.*, 2010). Tal melhora de propriedades resulta de uma combinação sinérgica da carga inorgânica e da matriz polimérica (BOUCHER *et al.*, 2010).

O reforço gerado pela sílica em polímeros amorfos é atribuído a duas contribuições: a primeira é relacionada ao volume que esta carga ocupa na matriz e a segunda é devido ao enrijecimento molecular causado nas cadeias do polímero através de interações com as partículas da carga. No caso de nanocompósitos, onde as partículas de sílica possuem dimensões nanométricas, a segunda contribuição é mais expressiva (JANCAR *et al.*, 2010). Considerando que cargas com partículas nanométricas possuem uma maior área superficial de interação com as cadeias do polímero que partículas micrométricas, aumentando a adsorção física das macromoléculas na superfície da nanosílica, é possível entender o fato de que o teor de carga em nanocompósitos não precisa estar muito acima de 5% para que um aumento significativo de propriedades possa ser notado (JANCAR *et al.*, 2010).

Saladino e colaboradores estudaram o efeito que a presença de nanopartículas de sílica gera nas propriedades térmicas do PMMA, obtendo resultados que indicam um aumento de sua estabilidade térmica (SALADINO *et al.*, 2012). Propriedades mecânicas de nanocompósitos de PMMA também foram estudadas (JANCAR *et al.*, 2013) (BÉDOUI *et al.*, 2016) (KOIDIS *et al.*, 2017) mostrando resultados que mostram aumentos nestas propriedades quando comparados aos polímeros sem carga.

Todavia, para que a presença de nanopartículas de sílica melhore efetivamente as propriedades da matriz de PMMA, é necessária uma boa dispersão dessas partículas na matriz (KOIDIS *et al.*, 2017) (ZHENG *et al.*, 2003). Em casos onde a carga não está bem dispersa na matriz, seja por um processo de dispersão ineficiente ou por formação de aglomerados, a presença da carga pode agir de forma contrária ao esperado, fragilizando a matriz polimérica e diminuindo suas propriedades. (KOIDIS *et al.*, 2017).

3.7.) AGITAÇÃO POR ULTRASSOM

Na síntese de polímeros compostos de meros vinílicos, os principais métodos de polimerização utilizados até hoje utilizam reações radicalares, que muitas vezes contam com um agente iniciador para iniciar e propagar as cadeias poliméricas. Entretanto, novas técnicas vêm sendo pesquisadas e elaboradas visando sínteses mais simples e menos custosas, e que ainda permitam controle sobre estrutura e propriedades do polímero produzido (PRICE *et al.*, 1992).

Dentre estas técnicas, a sonicação vem sendo amplamente estudada em sínteses orgânicas e pode ser descrita como a aplicação de energia ao sistema através de altas intensidades de ultrassom e seu uso está sendo estudado em polimerizações tanto para auxiliar os processos de iniciação e propagação quanto para atuar como o próprio iniciador, gerando os radicais livres através do fenômeno de cavitação intenso que ocorre no meio onde é aplicada (PRICE *et al.*, 1992; SANKAR & RAJENDRAN, 2013).

O ultrassom normalmente é aplicado através de banhos ou de uma sonda de material metálico. Em geral, as sondas são construídas com ligas de Titânio, em determinados tamanhos e formatos. O processador ultrassônico gera vibrações mecânicas longitudinais, a altas frequências, essas vibrações são amplificadas pela sonda ou sonotrodo na sua extremidade. Isto é, ao atingir a frequência de ressonância da sonda, esse fenômeno produz um movimento de contração e expansão da ponteira da sonda a uma dada amplitude. Essa vibração é transmitida ao meio reacional, causando uma intensa agitação através do fenômeno de cavitação (QSONICA, 2016). Este fenômeno, conhecido como sonicação, ocorre com a formação e colapso de bolhas geradas através da aplicação do ultrassom, causando condições de altas temperaturas e pressões pontuais no meio reacional, responsáveis pela quebra de ligações dos meros e agentes iniciadores, se utilizados (PRICE *et al.*, 1992).

Em sínteses de polímeros, as principais vantagens de se utilizar o processo de sonicação incluem a possibilidade de se realizar sínteses em condições mais brandas, obtenção de uma maior homogeneidade do meio reacional através da agitação causada pela cavitação, diminuição dos tempos e aumento das taxas de reação, utilização de menores quantidades de reagentes, e um maior controle das propriedades e morfologia do polímero. Outra grande vantagem da utilização de energia ultrassom logo no início de uma reação de polimerização é de auxiliar na dispersão de cargas ou aditivos no meio reacional ainda com viscosidade muito baixa, na síntese de compósitos ou nanocompósitos (PANDIT *et al.*, 2012). Quando as ondas

de ultrassom se propagam, esfoliam e desagregam os aglomerados ou feixes de nanopartículas, resultando na sua separação. Entretanto, se a sonicação for muito intensa pode provocar a ruptura e diminuição das dimensões das nanopartículas (MA *et al.*, 2010; TAUROZZI *et al.*, 2011).

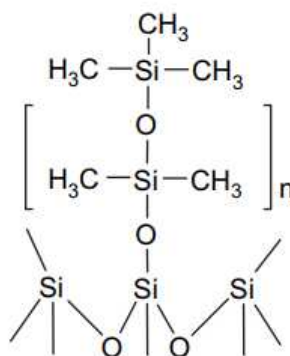
Existem vários fatores que podem influenciar o curso de uma polimerização assistida pelo uso de ultrassom, dentre elas, a intensidade da amplitude do ultrassom aplicado, pois a quantidade de bolhas geradas no meio reacional está intimamente ligada a essa variável, e afeta a intensidade do fenômeno de cavitação. Portanto, a intensidade de ultrassom aplicado é um fator que deve ser estudado e planejado se utilizado em uma polimerização (PRICE *et al.*, 1992).

3.8.) AGENTES FUNCIONALIZANTES

3.8.1.) POLIDIMETILSILOXANO (PDMS)

O uso de agentes funcionalizantes para promover maior interação entre carga e matriz é bastante estudado em compósitos. No caso da sílica, é bastante comum a funcionalização de superfícies em produtos comerciais utilizando-se compostos silanos, tais como hexametildisilazano, dimetildiclorosilano e, no caso do tipo de sílica utilizado neste trabalho, polimetilsiloxano (PDMS). O PDMS é um polímero silano que se liga à superfície das partículas de sílica através de ligações Si – O – Si e concede a essa superfície um caráter hidrofóbico. O uso deste polímero em funcionalizações de cargas usadas em outras matrizes poliméricas já foi estudado, com resultados que mostram que a funcionalização com este polímero foi eficiente em aumentar a dispersão das cargas (TAKAHASHI & PAUL, 2006; MATA *et al.*, 2005). Uma representação da modificação de superfície de sílica com PDMS pode ser vista na Figura 7:

FIGURA 7: Representação do polidimetilsiloxano ligado a superfície da sílica

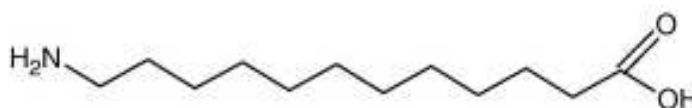


Fonte: TAKAHASHI & PAUL, 2006.

3.8.2.) ÁCIDO 12-AMINODEDECANÓICO

O surfactante catiônico ácido 12-aminododecanóico, é um dos agentes funcionalizantes de estudados em sínteses de nanocompósitos para funcionalizar superfícies de cargas como nanoargilas e nanotubos de carbono com a finalidade de melhorar suas dispersões em matrizes poliméricas (BROZEK *et al.*, 2013). Tal melhoria ocorre através da possibilidade de promover interações eletrostáticas de atração tanto com a superfície da carga quanto com o polímero quando este agente sofre protonação, adquirindo uma carga positiva (MITCHELL & KRISHNAMOORTI, 2007). PATTARO (2012) encontrou resultados que indicam que a modificação da superfície de nanoargilas com o uso de ácido 12-aminododecanóico pode melhorar sua dispersão na matriz, diminuindo aglomeração das partículas e aumentando sua interação com o polímero. Uma representação da molécula de ácido 12-aminododecanóico pode ser vista na Figura 8:

FIGURA 8: Representação de uma molécula de ácido 12-aminododecanóico



Fonte: Sigma-Aldrich[©]

3.9.) PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A crescente necessidade de conhecimento de processos a serem realizados, tanto por segmentos industriais quanto na área acadêmica, tem levado profissionais a encontrarem nos planejamentos de experimentos uma ferramenta valiosa para a sistematização do trabalho e uma melhor análise dos dados obtidos, descrita inicialmente por Box, na década de 1950, passou a ser mais amplamente estudada e aplicada a partir dos anos 1980 (BARROS NETO *et al.*, 2001; RODRIGUES & IEMMA, 2014).

Esta ferramenta tem seus fundamentos na teoria estatística, e provê vantagens quando utilizada, como a redução do número de experimentos e repetições necessários quando estudamos um processo, gerando reduções em seu tempo e custo, melhoria na qualidade das informações obtidas, análise simultânea dos efeitos de diversas variáveis e suas interações, otimização de mais de uma resposta do processo simultaneamente, avaliação e cálculo do erro experimental, dentre outras.

Um planejamento de experimentos bem realizado permite inferir sistematicamente os resultados obtidos, extraindo do processo informações de quais variáveis são de fato significativas e se interagem. Ao término do estudo tem-se conhecimento sobre o processo, a um dado grau de significância, com apoio de um método científico (BARROS NETO *et al.*, 2001; RODRIGUES & IEMMA, 2014).

4) METODOLOGIAS E MATERIAIS

Esta sessão discorre sobre os materiais e metodologias que foram utilizados nas etapas de caracterização das nanopartículas de sílica, síntese dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica, obtenção de filmes e discos destes materiais e caracterização destes nanocompósitos.

4.1.) MATERIAIS

Nas sínteses dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica, foi utilizado o MMA com 99,9% de pureza, cortesia da UNIGEL, contendo hidroquinona, $[C_6H_4(OH)_2]$, a 30 ppm como inibidor de polimerização.

Duas amostras de sílicas amorfas comerciais foram utilizadas nas sínteses como cargas:

- Sílica pirogênica CAB-O-SIL[®] TS720 funcionalizada com polidimetilsiloxano (PDMS), denominada aqui como *nanosílica-f*, fornecida pela CABOT, com 99,4% de pureza e tamanho de partícula médio variando entre 0,2 – 0,3µm, conforme ficha técnica;

- Nanosílica pirogênica AEROSIL[®] 300, denominada aqui como *nanosílica*, fornecida pela Evonik, com 99,8% de pureza e tamanho médio de partícula de 7nm, conforme ficha técnica;

O solvente utilizado foi clorofórmio, tipo P.A., A.C.S., estabilizado com amileno, com pureza de 99,8%, fornecido pela Synth[®];

O iniciador utilizado nas polimerizações foi o 2,2' azobis-(2- isobutironitrila) (AIBN), de nome comercial Vazo[®] 64G, cortesia da DuPont[™].

O agente surfactante utilizado nas funcionalizações foi o ácido 12-aminododecanóico, com pureza de 95%, fornecido pela Sigma-Aldrich[®].

O ácido clorídrico usado no procedimento de funcionalização da *nanosílica* com o ácido 12-aminododecanóico foi adquirido da Chemco, tipo P.A., com concentração de 36,5-38,0%.

4.2.) PURIFICAÇÃO DO METACRILATO DE METILA (MMA)

O mero MMA utilizado para a síntese dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f* foi previamente purificado para a remoção da hidroquinona presente como estabilizante. Este procedimento foi realizado utilizando-se uma coluna de separação 306312-1EA da Sigma-Aldrich[®] e, após este procedimento, o mero obtido foi armazenado em frascos âmbar onde foi purgado nitrogênio gasoso com a finalidade de manter uma atmosfera inerte, estes frascos então foram armazenados em congelador.

4.3.) FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

O procedimento abaixo, baseado no procedimento de PATTARO (2012) para estudar se seria possível funcionalizar partículas de *nanosílica* (AEROSIL® 300) com o ácido 12-aminododecanóico se baseou em dispersar completamente 4,23 g da carga em 250 mL de água destilada contida em um béquer, a temperatura ambiente, através de agitação mecânica a 1500 rpm. Separadamente em outro béquer, 1,05 g de ácido 12-aminododecanóico foi solubilizado em 100 mL de água destilada, a 80°C e 3000 rpm, onde também foi adicionado 0,50 mL de ácido clorídrico, que é necessário para que ocorra a protonação deste aminoácido. Esta solução foi então adicionada sob agitação a 1500 rpm às dispersões das cargas previamente preparadas, e a solução resultante ficou sob agitação mecânica por 30 minutos a 3000 rpm.

A dispersão resultante foi acondicionada em um béquer e permaneceu sob repouso por 24 horas, após este tempo, foi filtrada à vácuo, utilizando-se 1000 ml de água destilada para lavagem. O material obtido da filtração permaneceu em estufa à 60°C por 48 horas e armazenado em frasco âmbar.

Amostra de *nanosílica* resultante deste procedimento foi submetida a ensaios de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análises termogravimétricas (TGA).

4.4.) CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE NANOSÍLICA E NANOSÍLICA-F

As amostras de *nanosílica* e *nanosílica-f* (funcionalizada com PDMS), e a amostra de *nanosílica* que foi submetida ao processo de funcionalização com ácido 12-aminododecanóico foram caracterizadas através de avaliações de distribuição do tamanho de partículas, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análises termogravimétricas (TGA). Nestas caracterizações, os resultados foram dispostos de forma gráfica pelos softwares dos respectivos equipamentos.

4.4.1) CARACTERIZAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

As amostras de *nanosílica* e *nanosílica-f* que foram utilizadas para as sínteses dos nanocompósitos foram submetidas à análises para verificação da distribuição do tamanho de partículas através da técnica de espalhamento de luz, onde o tamanho das partículas é inversamente proporcional ao desvio do ângulo da luz espalhada. Essa avaliação foi realizada em dispersões das nanocargas em água antes e depois de aplicação de ultrassom. O equipamento utilizado foi um analisador de tamanho de partículas por difração à laser da marca MALVERN INSTRUMENTS®, modelo MAZ3000 – MASTERSIZER do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC – FEQ/Unicamp) e as condições de análise foram:

- Limites de detecção do tamanho de partículas: 10 nm a 2100 μm .
- Análises em via úmida, com 600 ml de água destilada como meio dispersante. O dispersor de amostras utilizado foi o Hydro EV.
- Agitação mecânica do meio: 1500 rpm.
- Velocidade de bombeamento: 1500 rpm.
- Aplicação de agitação por sonda de ultrassom por 5 minutos para dispersar aglomerados nas amostras. Sonda com potência máxima de 40W, porém, 50% da potência máxima foi de fato aplicada, e frequência máxima de 40KHz.
- Modelo matemático utilizado pelo programa do Mastersizer: Modelo matemático de Mie, que considera que as partículas são esféricas e que não são opacas, levando em conta a difração e difusão da luz na partícula e no meio.

4.4.2.) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FT-IR)

As amostras de *nanosílica* e *nanosílica-f* utilizadas para as sínteses dos nanocompósitos foram submetidas à análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para avaliação de suas composições químicas e verificação de possíveis diferenças entre as amostras pela presença do PDMS na amostra de sílica CAB-O-SIL® TS 720. Também foi analisada a amostra de *nanosílica* funcionalizada com ácido-12 aminododecanóico. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho da marca ThermoFisher Scientific Nicolet™, modelo 6700 do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC – FEQ/Unicamp), com as seguintes condições de análise:

- Janela dos espectros: 4000 a 400 cm^{-1} ;
- Tipos de amostragem: pastilha de KBr;
- Número de leituras: 32 leituras.

4.4.3.) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As amostras de *nanosílica* e *nanosílica-f* que foram utilizadas para as sínteses dos nanocompósitos foram submetidas à análises termogravimétricas para avaliação de sua estabilidade térmica e teores de voláteis, e de PDMS na amostra de *nanosílica-f*. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da marca METTLER TOLEDO, modelo

TGA/DSC1 do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC – FEQ/Unicamp), com as seguintes condições de análise:

- Faixa de temperatura: 25°C à 900°C;
- Taxa de aquecimento: 20 °C/min;
- Atmosfera inerte, com fluxo de nitrogênio gasoso de 50 mL/min;
- Cadinho de alumina, com volume de 70 µL;
- Massa das amostras: aproximadamente 5 mg, pesados em uma balança microanalítica de marca METTLER TOLEDO, modelo MX5.

4.5.) PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS

Neste trabalho, foram estudadas sistematicamente a significância das variáveis de formulação, teor de *nanosílica* e *nanosílica-f*, e de processo, amplitude do ultrassom, com o objetivo de verificar seus efeitos na dispersão das nanopartículas na matriz de PMMA. Para isso, foi feito o uso de dois planejamentos fatoriais completos de experimentos ($2^2 + 1$), com triplicatas nos pontos centrais, conforme Tabela 2:

TABELA 2: Planejamentos de experimentos: nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f*

Valores codificados		Níveis dos fatores		Descrições das amostras	
X1	X2	X1: Teor de sílica	X2: Amplitude do ultrassom	<i>Nanosílica</i>	<i>Nanosílica-f</i>
-1	-1	2%	26%	2% A26	2% C26
1	-1	6%	26%	6% A26	6% C26
-1	1	2%	50%	2% A50	2% C50
1	1	6%	50%	6% A50	6% C50
0	0	4%	38%	4% A38-1	4% C38-1
0	0	4%	38%	4% A38-2	4% C38-2
0	0	4%	38%	4% A38-3	4% C38-3
-	-	0%	38%	PMMA Prístino	

Fonte: Próprio autor

Foi realizada também uma síntese de PMMA sem a adição de carga (PMMA Prístino) com a finalidade de se obter valores de referência para suas propriedades, totalizando 15 experimentos neste projeto.

4.6.) SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NANOSÍLICA

O MMA purificado e as amostras de *nanosílica* e *nanosílica-f* foram utilizadas para a síntese de nanocompósitos através da polimerização radicalar “*in situ*”, em solução, utilizando clorofórmio como solvente e AIBN como iniciador, assistida por agitação utilizando o processador ultrassônico Q700, da marca QSONICA, do Laboratório de Materiais Dielétricos/Ópticos e Nanocompósitos (LMDON – FEQ/Unicamp), com potência máxima de 700 W, frequência de 20 kHz, equipado com sonda ultrassônica de 6,4 mm de diâmetro e amplitude de ultrassom máxima de 170 μ m (amplitude relativa igual a 100%).

Para cada uma das sínteses de nanocompósitos realizadas, o procedimento foi o seguinte: foram utilizados 75 ml do solvente clorofórmio, adicionados a um frasco âmbar 125 ml de volume. Em seguida, houve a adição das nanopartículas de sílica em quantidades que estão descritas para cada ensaio na Tabela 1 (0,47g de nanosílica para 2%, 0,94g de nanosílica para 4% e 1,41g de nanosílica para 6%). 25 ml de MMA foram adicionados em seguida, quantidade suficiente para manter uma proporção de três partes de solvente para uma parte de monômero. Terminando com 0,19271g de iniciador AIBN, quantidade suficiente para manter uma proporção em mol de 200 mol de MMA : 1 mol de AIBN.

O sistema utilizado nas polimerizações consistiu no frasco âmbar, já com todos os reagentes, a ponteira da sonda de ultrassom para agitação, e uma mangueira para aplicação de leve pressão positiva de nitrogênio gasoso com a finalidade de eliminar oxigênio do sistema, gerando assim uma atmosfera inerte nos durante a realização dos experimentos.

Para cada síntese, o tempo de agitação total por ultrassom foi de 50 minutos, porém, a agitação consistiu de pulsos aplicados com duração de um segundo, seguidos de uma pausa também com duração de um segundo, totalizando 25 minutos de agitação efetiva ao meio reacional. As amplitudes relativas aplicadas aos experimentos estão descritas na tabela 1.

Após o tempo de aplicação de energia sônica, o frasco âmbar com a solução foi transferido para uma estufa a 60°C onde foi mantido por 24 horas para garantir que a síntese seja completada, a temperatura da estufa foi escolhida tomando como base o valor de temperatura de ebulição para o solvente clorofórmio (PERRY *et al.*, 1997), com a finalidade de se manter uma temperatura adequada para o término das sínteses mas evitando que o solvente fosse

excessivamente vaporizado. Após este período, o frasco da amostra obtida foi retirado da estufa e armazenado em um congelador. Este procedimento foi feito para cada uma das sínteses realizadas.

4.7.) PRECIPITAÇÃO E SECAGEM DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/*NANOSÍLICA*, PMMA/*NANOSÍLICA-F* E PMMA PRÍSTINO

Após os processos de síntese dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino, cerca de 30 mL de solução de cada amostra foram submetidos ao seguinte processo de precipitação e secagem, que já havia sido utilizado em trabalhos anteriores (ASSIS, 2016):

Para cada amostra, foram adicionados os 30 mL da solução em um béquer de 500 mL de capacidade onde, em seguida, foram adicionados 100 mL de metanol, ocorrendo a formação de duas fases que foram então colocadas em banho de gelo por 12 horas. No dia seguinte, filtrou-se as soluções de cada amostra, separando-se os nanocompósitos e o PMMA Prístino que precipitaram do resto das soluções, uma vez que estes são insolúveis no metanol enquanto que meros e oligômeros são solúveis, permitindo essa separação.

Após as filtrações, o precipitado de cada amostra foi submetido a secagem em estufa com circulação de ar à 70 °C por 72 horas para remoção de solventes residuais e umidade.

4.8.) PREPARAÇÃO DOS DISCOS DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/*NANOSÍLICA*, PMMA/*NANOSÍLICA-F* E PMMA PRÍSTINO

Após os processos de precipitação e secagem dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino, foi realizada a prensagem para produção de corpos de prova na forma de discos de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Para isso, foi utilizada uma prensa hidráulica aquecida, de marca Marconi, do LMDON – FEQ/Unicamp, de área de contato de 256 cm² entre as placas. O processo de prensagem aquecida foi baseado no processo realizado por ASSIS, 2016 com as seguintes etapas:

- 1,2 g de cada amostra dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f* e do PMMA Prístino foi pesada em uma balança de marca Marte, modelo AY220, do LMDON – FEQ/Unicamp;

- Colocou-se a massa da amostra em um molde, que consistia em uma placa metálica de 1 mm de espessura com um orifício central de 25 mm de diâmetro, dimensão na qual os discos foram presados;

- Estabilização da temperatura da amostra com temperatura da prensa, a 155°C, durante 10 minutos;
- Prensagem da amostra, com aplicação de 780 MPa de pressão, durante 10 minutos;
- Alívio da pressão, remoção do molde ainda aquecido da prensa e imediata submissão do molde a um peso de 8kg sobre uma superfície plana para que a amostra se resfrie ainda sob pressão;
- Após a amostra esfriar, houve a remoção do disco da cavidade do molde.

Após esse processo ser realizado três vezes para cada amostra, os discos obtidos foram submetidos a reometrias de placas paralelas a baixas amplitudes de oscilação, microscopias eletrônicas de varredura (MEV), análises termogravimétricas (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), medidas de índice de refração e ensaios tribológicos por esclerometria.

4.9.) PREPARAÇÃO DOS FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/*NANOSÍLICA*, PMMA/*NANOSÍLICA-F* E PMMA PRÍSTINO

A preparação de filmes dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino foi feita através do processo de casting (evaporação de filme líquido) já realizado por ASSIS, 2016 e BRESSANIN, 2017, onde, para cada amostra, 1 ml da solução resultante de sua polimerização foi dosado utilizando-se uma pipeta e espalhado manualmente sobre um substrato de papel alumínio. Em seguida os substratos contendo os filmes foram dispostos para evaporação do solvente residual, em uma capela a temperatura ambiente, por 24 horas.

Após evaporação do solvente, se obtiveram filmes transparentes dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino que foram armazenados em sacos de polietileno por período indeterminado antes de serem submetidos a medidas de porcentagem de transmitância de radiação UV-Visível, microscopias eletrônicas de varredura (MEV), difratometria de raios-x (DRX).

4.10.) CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/*NANOSÍLICA*

Os nanocompósitos que foram obtidos pelas reações de polimerização foram caracterizados através das técnicas de:

- Difratometria de raios-x (DRX), para análise estrutural dos nanocompósitos;

- Reometria, de placas paralelas, em regime oscilatório a baixas taxas de cisalhamento, avaliando-se os parâmetros módulo de elasticidade (G'), módulo de perdas (G'') e viscosidade complexa (η^*);
- Microscopias eletrônicas de varredura (MEV), visando avaliar a morfologia superficial e de secções transversais nos filmes e discos dos nanocompósitos;
- Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para uma avaliação de estrutura química;
- Análises termogravimétricas (TGA) para avaliações de propriedades térmicas de teores de cargas e voláteis presentes nas amostras;
- Medidas de transmitância na região UV-visível e de índice de refração, para avaliar as propriedades ópticas;
- Ensaios tribológicos por esclerometria para avaliar a resistência ao risco dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino.

4.10.1.) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER COM REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR – ATR)

Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourrier por reflexão total atenuada (FTIR – ATR) foram realizadas nos discos dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e de PMMA Prístino através de um espectrômetro de infravermelho ID5 Nicolet iS5 (Thermo Scientific) do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM), Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP), com as seguintes condições de análise:

- Janela dos espectros: 4000 a 650 cm^{-1} ;
- Tipos de amostragem: discos;
- Número de leituras: 32 leituras.
- Modo: ATR (reflectância total atenuada) usando cristal de ZnSe.

Os dados dos espectros obtidos foram exportados na forma de tabelas e colocados na forma de gráficos pelo software OriginPro 8.1.

4.10.2.) REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

Análises de reometria de placas paralelas de regime oscilatório com baixas amplitudes foram realizadas nos discos prensados dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino em um reômetro RheoStress 600, da marca Thermo Scientific, do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), da FEQ/Unicamp, com as seguintes condições de análise:

- Tipo de amostragem: discos prensados de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura;
- Temperatura: 190°C;
- Atmosfera: inerte, com fluxo de nitrogênio gasoso;
- Frequências aplicadas: de $1,5 \times 10^{-3}$ Hz ($9,42 \times 10^{-3}$ rad/s) a 15 Hz (94,2 rad/s);
- Tensão aplicada: 500,0 Pa.

A tensão aplicada foi escolhida de forma a estar dentro do regime de viscosidade linear dos nanocompósitos, ou seja, o módulo de armazenamento (G') é constante para as tensões aplicadas, conforme avaliado por um ensaio de varredura de tensão realizado em uma das amostras de nanocompósitos e também por análises realizadas anteriormente por ASSIS, 2016.

Os resultados obtidos das reometrias foram retirados do próprio software do equipamento.

4.10.4.) MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA NO UV-VISÍVEL (UV-Vis)

Avaliações de medida de transmitância de radiação na região do UV-Visível foram realizadas nos filmes transparentes realizadas por *casting* dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino através de um espectrofotômetro ultravioleta – visível (UV-Vis) da marca Shimadzu, modelo UV-1800, do LRAC – FEQ/Unicamp, com as seguintes condições de análise:

- Comprimentos de onda: de 200 a 800 nm;
- Intervalo de amostragem: 0,2 nm;

Os dados dos resultados obtidos foram exportados na forma de tabelas e colocados na forma de gráficos através do software OriginPro 8.1.

4.10.5.) MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

As medidas de índice de refração foram realizadas nos discos prensados dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino em um refratômetro Abbe, de marca Carl Zeiss, do Laboratório de Óptica do IFGW/Unicamp, a 23°C, utilizando lâmpada de vapor de sódio como fonte luminosa e 1-Bromonaftaleno como meio de contato entre os discos e o prisma do equipamento. As condições das medidas foram as seguintes:

- Meio de contato com o prisma: 1-Bromonaftaleno ($C_{10}H_7Br$), 98% de pureza, da Sigma-Aldrich®, com índice de refração de 1,6570 a 20°C, densidade de 1,489.
- Padrão de calibração: peça de vidro com índice de refração padrão de 1,5168 utilizada para calibrar o equipamento.
- Fonte luminosa: lâmpada de vapor de sódio monocromática, emitindo a aproximadamente 589 nm. Os resultados foram observados na escala do próprio equipamento.

4.10.6.) DIFRATOMERIA DE RAIOS-X (DRX)

As difratometrias de raios-x foram realizadas nas amostras de *nanosílica* e *nanosílica-f*, uma amostra na forma de filme dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, uma amostra na forma de filme dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* e na amostra de PMMA Prístino, também em forma de filme. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-x de marca Phillips Analytical X Ray, modelo X'Pert – MPD, do LRAC – FEQ/Unicamp, com as seguintes condições de análises:

- Faixa de 2θ : 2° a 40°;
- Passo: 0,1°;
- Tempo por passo: 5 s/ passo;
- Corrente: 40 mA;
- Voltagem: 40 kV;
- Amostragem: em pó e filmes.

As curvas de raios-x obtidas foram colocados em forma gráfica pelo próprio software do equipamento.

4.10.7.) MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas tanto nos discos quanto nos filmes transparentes produzidos por *casting* de algumas amostras dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino através de um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) de marca LEO Electron Microscopy/Oxford, modelo LEO 440i/6070, do LRAC – FEQ/Unicamp, com as seguintes condições de análise:

- Corrente: de 100 pA a 800 pA;
- Voltagem: 20 kV;
- Aumentos: 50, 1000 e 5000 vezes nas análises superficiais e 50, 1000 e 2000 vezes nas análises de seções transversais fraturadas.

As amostras analisadas receberam um recobrimento metálico em um metalizador SputterCoater de marca EMITECH, modelo K450 que deposita sobre as amostras uma camada de ouro de espessura estimada em 200 Å.

As imagens obtidas foram geradas pelo próprio equipamento.

4.10.8.) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas em algumas amostras precipitadas antes da moldagem por compressão dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, PMMA/*nanosílica-f* e PMMA Prístino através de um analisador termogravimétrico da marca TA NETZSCH, modelo STA 449 F1 Júpiter, do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de resíduos e Metalurgia Extrativa da USP (LAREX/USP), com as seguintes condições de análise:

- Faixa de temperatura: 25°C à 600°C;
- Taxa de aquecimento: 20 °C/min;
- Atmosfera inerte, com fluxo de nitrogênio gasoso de 50 mL/min;
- Cadinho de alumina;
- Massas das amostras: cerca de 5 mg.

Os termogramas foram plotados em gráficos pelo software OriginPro 8.1.

4.10.9.) ENSAIOS TRIBOLÓGICOS POR ESCLEROMETRIA

Ensaio tribológico de resistência ao risco por esclerometria foram realizados nas amostras em forma de discos moldados por compressão dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, de PMMA/*nanosílica-f* e de PMMA Prístino. Foi utilizado o analisador tribológico universal de marca Bruker, modelo UMT-2, do Laboratório de Fenômenos de Superfície da Universidade de São Paulo (LSF/USP), com as seguintes condições de análise:

- Ponteira utilizada nos riscos: esférica, com diâmetro de 300 μm ;
- Força aplicada na ponteira em modo crescente sobre a amostra, partindo de 1 N até 40 N, ao longo de 3 mm de comprimento;
- Velocidade da ponteira: 0,032 m/s.
- Os riscos foram feitos em triplicata para cada amostra;

Os resultados fornecidos pelo ensaio são: força de atrito, coeficiente de atrito, e profundidade do risco, e foram plotados em gráficos pelo software OriginPro 8.1.

5) RESULTADOS

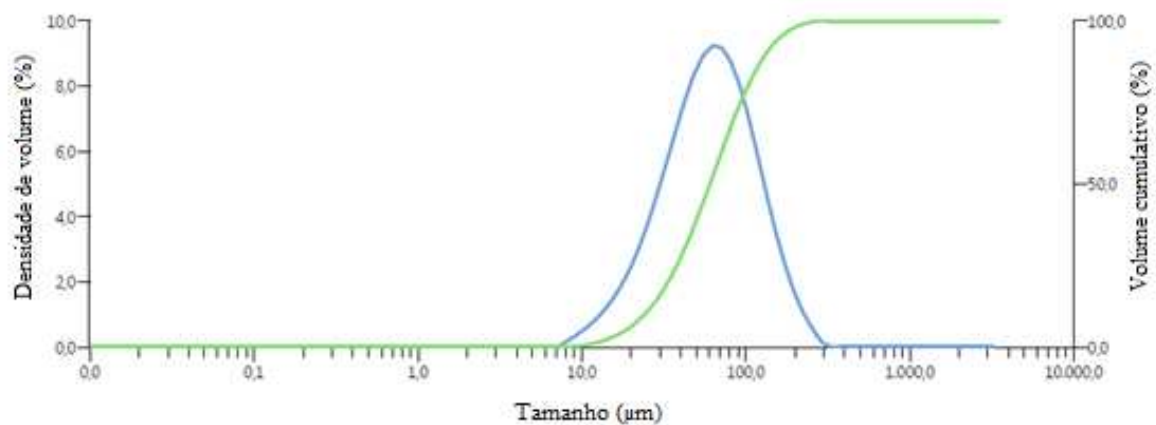
5.1.) CARACTERIZAÇÃO DA *NANOSÍLICA* E *NANOSÍLICA-F*

Nesta sessão serão abordados os resultados das análises de caracterização das partículas de *nanosílica* e *nanosílica-f*

5.1.1.) ANÁLISES DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

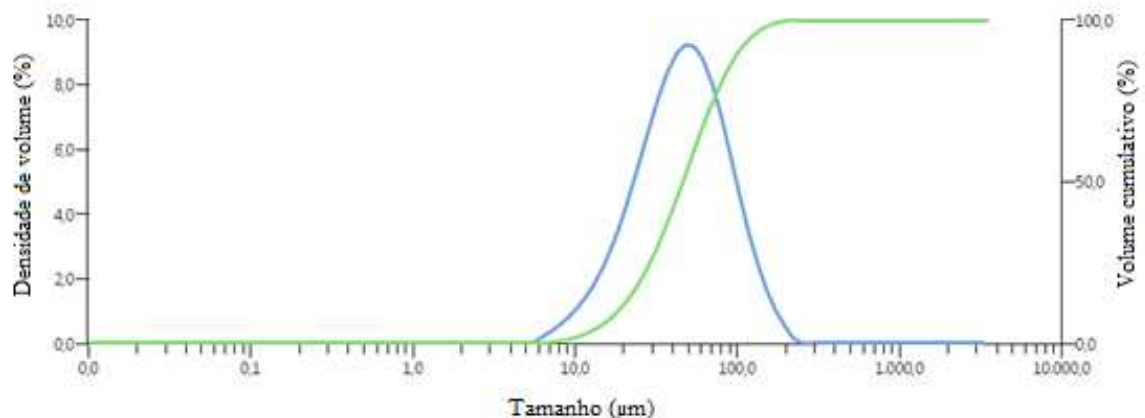
Os resultados das medidas de distribuição do tamanho de partículas para as amostras *nanosílica* e *nanosílica-f* podem ser vistos nas Figuras 9, 10 e 11, que mostram a distribuição e valores médios dos tamanhos de partícula para as nanocargas.

FIGURA 9: Distribuição de tamanho de partículas da amostra *nanosílica* antes de aplicação de energia ultrassônica



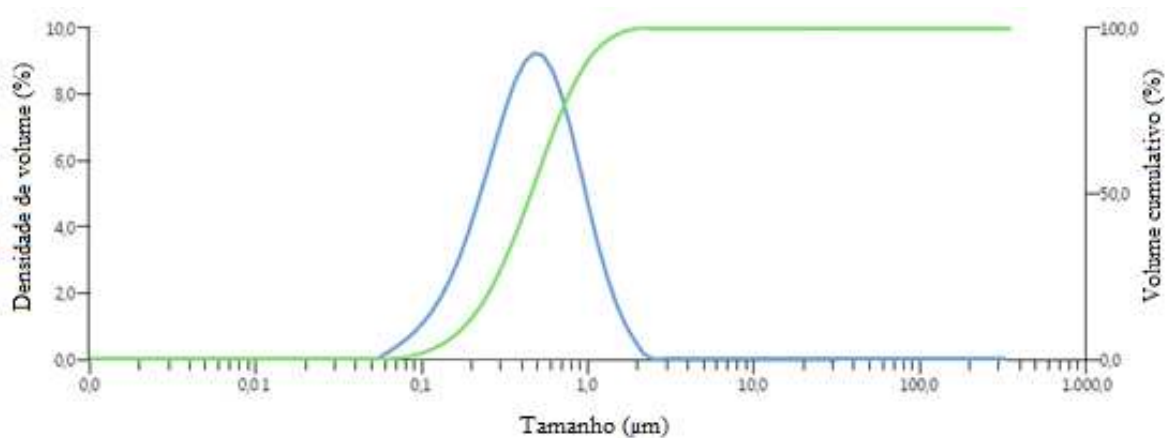
Fonte: próprio autor

FIGURA 10: Distribuição do tamanho de partículas da amostra *nanosílica-f* antes da aplicação de energia ultrassônica



Fonte: próprio autor

FIGURA 11: Distribuição do tamanho de partículas da amostra *nanosílica-f* após aplicação de energia ultrassônica



Fonte: próprio autor

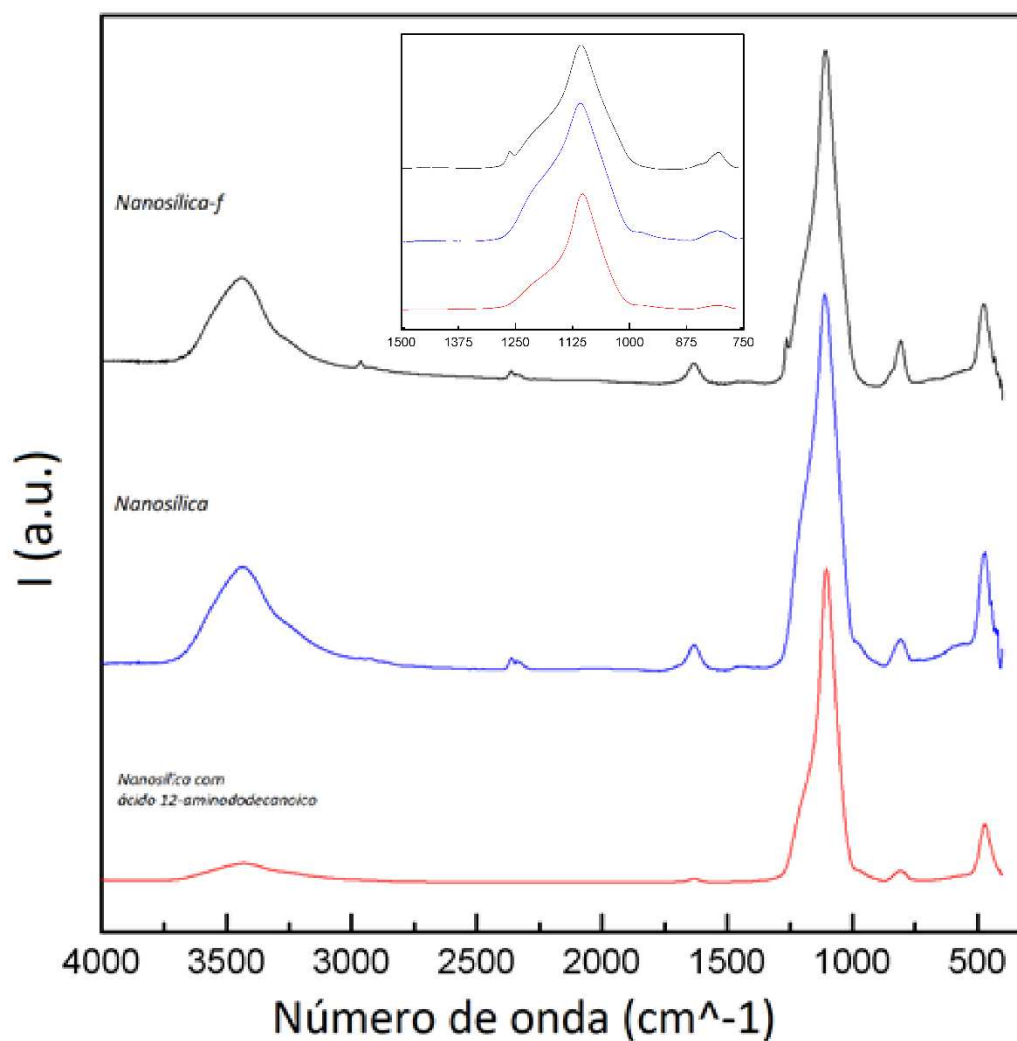
Os resultados para a amostra *nanosílica* antes da aplicação de ultrassom pelo dispositivo existente no próprio equipamento, Figura 9, mostram uma tendência de esta formar aglomerados com tamanho médio de partículas de 60,6 μm . Não há resultados para a análise de tamanho de partículas para esta amostra após aplicação de ultrassom pois o tamanho médio das partículas ficou abaixo do alcance mínimo do equipamento, de 10 nm. Portanto pode-se concluir então que uma fração majoritária desta amostra possui tamanho de partículas abaixo deste valor.

Os resultados para a amostra *nanosílica-f* antes da aplicação de ultrassom, Figura 10, mostram uma tendência para formação de aglomerados com tamanho médio de partícula de 47,6 μm . Após aplicação de energia ultrassônica, este valor caiu a 0,35 μm , conforme Figura 11. Estes resultados demonstram a eficiência da aplicação de energia ultrassônica em dispersar aglomerados que as partículas de sílica podem formar.

5.1.2.) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FT-IR)

Os espectros gerados pelas análises de espectroscopia no infravermelho realizadas nas amostras de *nanosílica*, *nanosílica* funcionalizada com ácido 12-aminododecanóico e *nanosílica-f*, funcionalizada com PDMS, são apresentados na Figura 12:

FIGURA 12: Espectros de FTIR das amostras *nanosílica-f*, *nanosílica* e *nanosílica* funcionalizada com ácido 12-aminododecanóico



Fonte: próprio autor

Essas análises foram realizadas com o intuito de avaliar a composição química de cada uma das amostras, detectar as principais diferenças entre as amostras *nanosílica* e *nanosílica-f* e verificar se o procedimento de organofilização da *nanosílica* com ácido 12-aminododecanóico foi eficiente. Os resultados obtidos são vistos na Tabela 3:

TABELA 3: Resultados de FTIR obtidos para as amostras de *nanosílica-f*, *nanosílica* e *nanosílica* funcionalizada com PDMS

Grupo químico	Número de onda (cm ⁻¹)		
	<i>Nanosílica-f</i>	<i>Nanosílica</i>	<i>Nanosílica</i> com ácido 12-aminododecanóico
Si – O			
Deformação angular para fora do plano das ligações	474,50	469,17	470,66
Si – O			
Deformações angulares das ligações	805,46	807,95	806,53
Si – O – Si			
Estiramentos de ligações	1106,55	1107,44	1102,85
Si – C			
Estiramento de ligações presentes no PDMS	1261,83	-	-
Si – OH			
Deformações angulares das ligações	1627,87	1632,77	1631,50
O – H			
C – H			
Ligações dos grupos metil presentes no PDMS	2961,04	-	-
– OH			
Estiramentos de ligações tanto de grupos Si – OH da amostra quanto de ligações - OH da umidade presente na amostra	3435,44	3440,27	3434,85

Fonte: Próprio autor

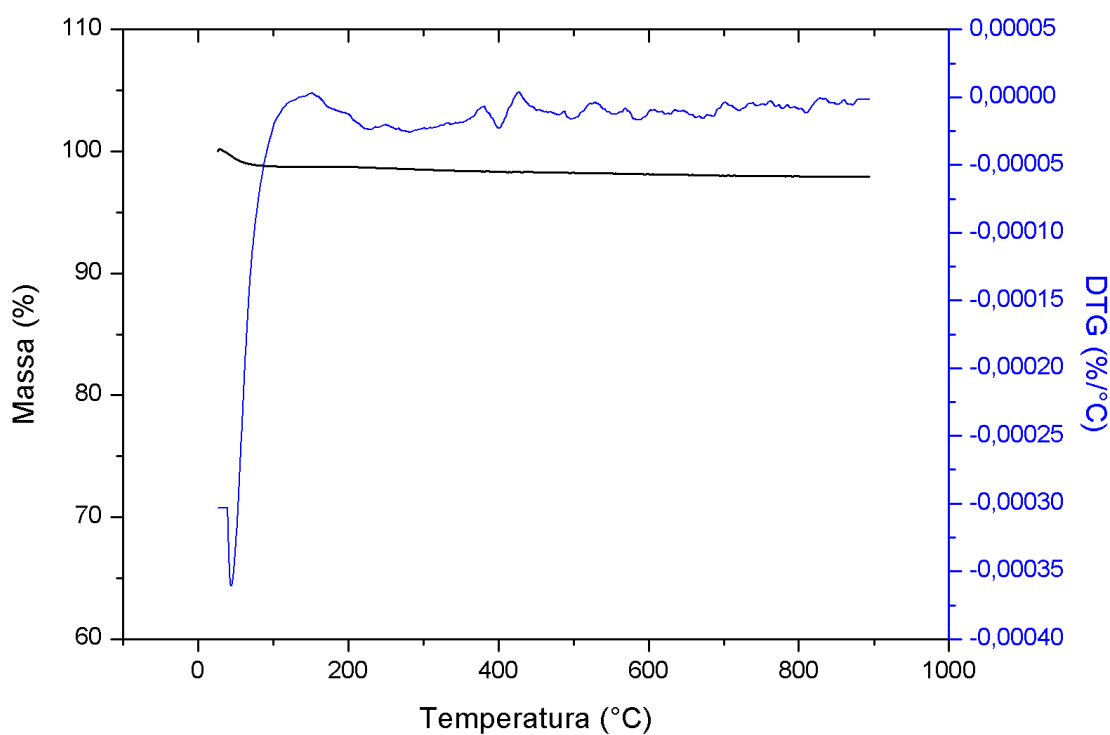
Estes picos e bandas evidenciam que a composição primária da amostra de *nanosílica* consiste de Si, O e H, consistente com um polímero de silício e oxigênio no qual está presente certo teor de umidade (WANYIKA *et al.*, 2011). Não se evidencia diferenças significativas entre os espectros das amostras *nanosílica* e *nanosílica* funcionalizada com ácido 12-aminododecanóico. Provavelmente, ou o teor desse aminoácido ficou abaixo da resolução dessa análise (FTIR) ou o procedimento realizado para a funcionalização química não foi eficiente em modificar a superfície dessa *nanosílica*.

O espectro da amostra de *nanosílica-f* mostra os mesmos picos e bandas já presentes no espectro da amostra *nanosílica* e mostra ainda picos discretos em $1261,83\text{ cm}^{-1}$ e $2961,04\text{ cm}^{-1}$ que podem indicar a presença do agente funcionalizante PDMS nesta amostra (WANYIKA *et al.*, 2011; BODAS & KHAN-MALEK, 2006).

5.1.3.) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

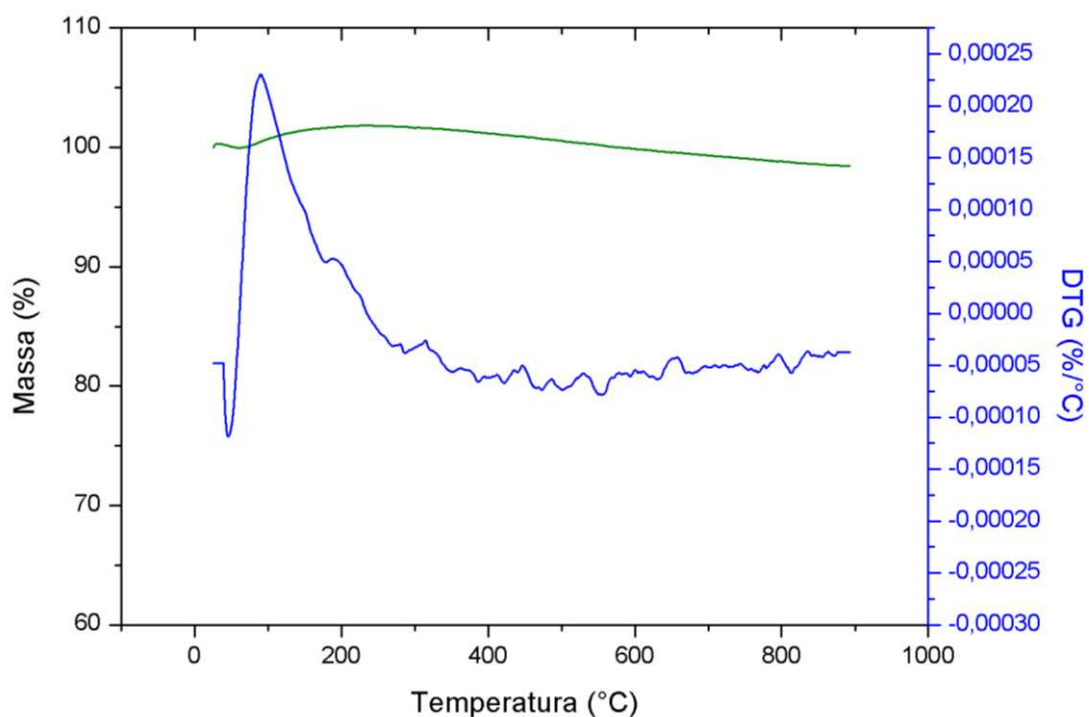
Os termogramas obtidos nas análises termogravimétricas realizadas nas amostras de *nanosílica*, *nanosílica* funcionalizada com ácido 12-aminododecanóico e *nanosílica-f* são apresentados nas Figuras 13, 14 e 15:

FIGURA 13: Termograma da amostra *nanosílica*



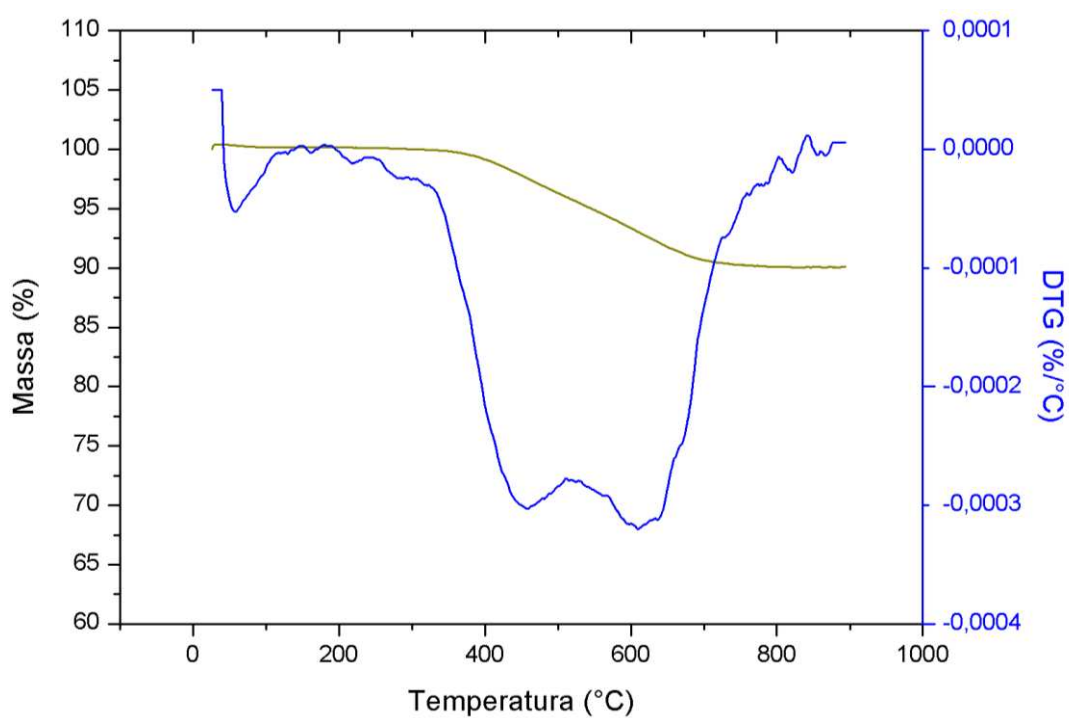
Fonte: Próprio autor

FIGURA 14: Termograma da amostra *nanosílica* funcionalizada com ácido 12-aminododecanóico



Fonte: Próprio autor

FIGURA 15: Termograma da amostra *nanosílica-f*



Fonte: Próprio autor

Tais análises foram realizadas com o intuito de avaliar presença e teor de umidade ou voláteis presentes nas amostras, avaliar o teor de do agente funcionalizante PDMS na amostra *nanosílica-f* e verificar se há presença do agente funcionalizante ácido 12-aminododecanóico na amostra *nanosílica* que passou pelo procedimento de funcionalização.

Observa-se no termograma da amostra *nanosílica* (Figura 13) que há uma perda de massa total de cerca de 2,1%, estabilizando-se em cerca de 97,9 % a 900°C, condizente com os resultados obtidos por CAPEL-SANCHEZ, *et al* (2004), que mostram essas mesmas perdas de massa devido à presença de água adsorvida que é eliminada durante os ensaios.

Observa-se no termograma da amostra *nanosílica* funcionalizada com ácido 12-aminododecanóico (Figura 14) um comportamento inesperado uma vez que houve um aparente aumento de massa da amostra até aproximadamente 101,8%, provavelmente devido a algum efeito de empuxo na análise. A massa final estabilizou-se em 98,4% a 900°C, valor próximo ao valor obtido para a amostra *nanosílica*. Aparentemente, a degradação do aminoácido que ocorre em torno de 185 °C foi o responsável pelo efeito de empuxo visto nesta análise. Nas análises via FTIR, não ficaram evidentes diferenças significativas entre os espectros das amostras de *nanosílica* em questão, o que indica que o procedimento de funcionalização não adicionou uma grande quantidade em massa de ácido 1,2 – aminododecanóico à superfície da *nanosílica*. Considerando também o fato da temperatura de degradação do ácido 1,2 – aminododecanóico ser próxima às temperaturas de processo para os nanocompósitos (extrusão ou moldagem por injeção), optou-se em não prosseguir com a funcionalização da amostra *nanosílica* com ácido 1,2 – aminododecanóico.

No termograma da amostra *nanosílica-f* (Figura 15) observa-se, a 380°C, o início de uma perda de massa até aproximadamente 10% em torno de 830°C, tal perda de massa ocorre provavelmente em função da degradação do agente funcionalizante PDMS nesta amostra. Optou-se, portanto, em utilizar a *nanosílica-f* comercial, isto é, funcionalizada com PDMS, para as sínteses dos nanocompósitos, deixando de seguir a tentativa de funcionalização da *nanosílica* com ácido 12-aminododecanóico.

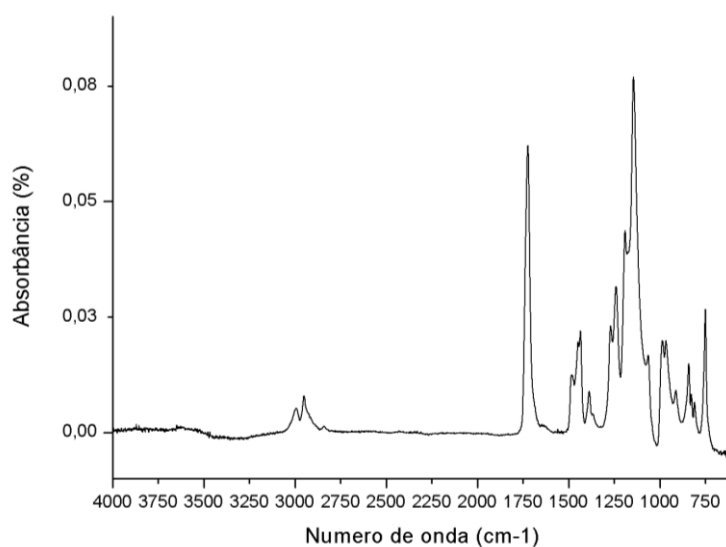
5.2.) CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NANOSÍLICA

Nesta sessão serão abordados e discutidos os resultados obtidos nas análises de caracterização dos nanocompósitos de PMMA Prístino, PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f* sintetizados.

5.2.1.) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR – ATR)

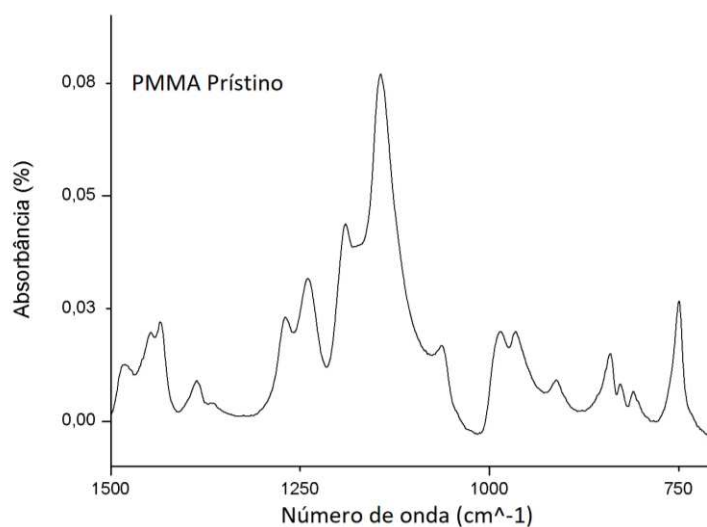
Os espectros gerados pelas análises de espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada realizadas nos discos moldados por compressão das amostras de PMMA Prístino, nanocompósitos de PMMA/nanosílica e PMMA/nanosílica-*f* são apresentados nas Figuras 16 a 21 e nas Tabelas 4 a 6:

FIGURA 16: Espectro no infravermelho da amostra de PMMA Prístino



Fonte: Próprio autor

FIGURA 17: Espectro no infravermelho da amostra de PMMA Prístino, região espectral de 1500 a 750 cm⁻¹



Fonte: Próprio autor

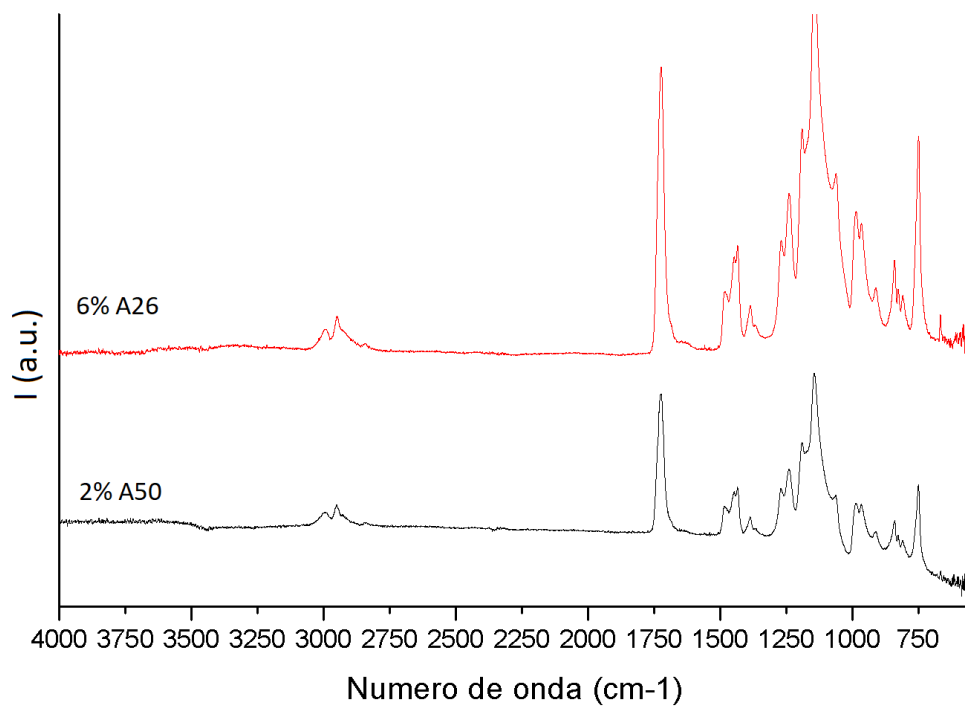
TABELA 4: Resultados de FTIR – ATR obtidos para as amostras de PMMA Prístino

Grupo químico	Número de onda (cm ⁻¹)
-	PMMA Prístino
Estiramentos de ligações C – H alifáticos.	Entre 3050 e 2990 cm ⁻¹
Ligações C = O de ésteres de acrilatos.	1730 cm ⁻¹
Deformações angulares simétricas das ligações C – H dos grupos CH ₂ e CH ₃ .	Entre 1450 e 1395 cm ⁻¹
Estiramentos de ligações C – O dos grupos C – O – C.	Entre 1260 e 1040 cm ⁻¹ , com pico intenso em cerca de 1150 cm ⁻¹
Rotação dos grupos CH ₃ ligados ao oxigênio e ao carbono α , respectivamente.	Entre 985 e 965 cm ⁻¹
Estiramentos de ligações C – O dos grupos C – O – C.	Entre 960 e 880 cm ⁻¹
Deformações planares (rotação) do grupo CH ₃ e estiramento das ligações C – C da cadeia principal	748 ~749 cm ⁻¹

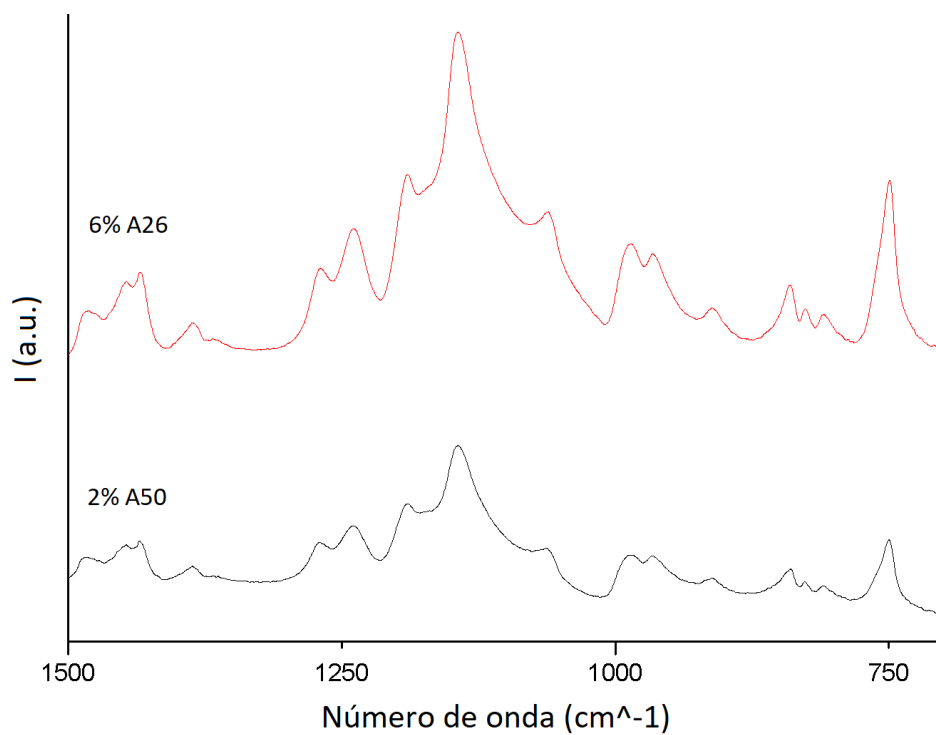
Fonte: Próprio autor

As bandas de absorção em 1485, 1435, 1385, 1270 e 1240 cm⁻¹ são características de PMMA sindiotático. A banda que aparece em 749 cm⁻¹ no PMMA sindiotático é deslocada para 759 cm⁻¹, no PMMA isotático. Tais bandas de absorção são coerentes com a estrutura da unidade repetitiva do PMMA (PATRA *et al.*, 2011; DUAN *et al.*, 2008; VIEN *et al.*, 1991; O'REILLY *et al.*, 1981).

As espectroscopias FTIR – ATR dos nanocompósitos foram realizadas apenas em algumas das amostras devido à disponibilidade de equipamento. Nas Figuras 18 e 19 são apresentados os espectros dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, amostras 2% A50 e 6% A26, e nas Figuras 20 e 21, os espectros das amostras dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*, amostras 6% C26 e 6% C50, respectivamente. Estas amostras foram selecionadas de forma a confrontar amostras transparentes (2% A50 e 6% A26) e amostras com opacidade, esbranquiçadas (6% C26 e 6% C50), produzidas por moldagem por compressão, conforme fotos mostradas nas Figuras 22 e 23.

FIGURA 18: Espectros de infravermelho das amostras de PMMA/nanosilica

Fonte: Próprio autor

FIGURA 19: Espectros de infravermelho das amostras de PMMA/nanosilica, região espectral de 1500 a 750 cm⁻¹

Fonte: Próprio autor

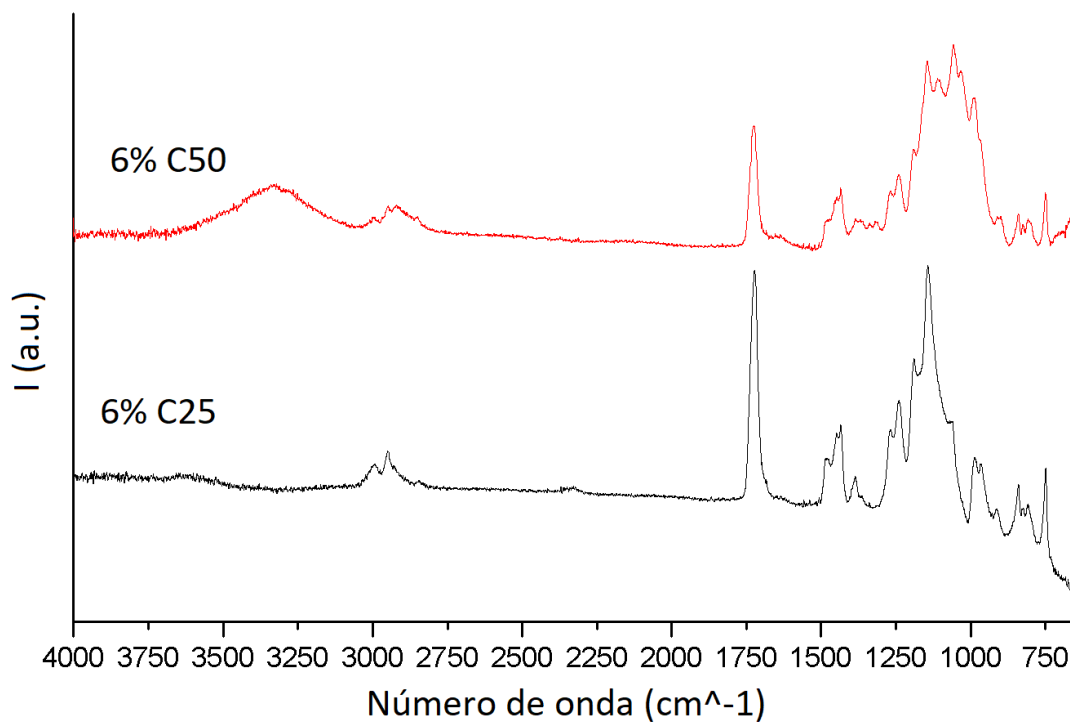
Os espectros FTIR – ATR das amostras dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* (Figuras 18 e 19) mostram bandas e picos de absorção característicos do polímero, como descrito na Tabela 5, não se observando diferenças significativas entre as bandas desses espectros. Todavia, nos espectros das amostras de PMMA/*nanosílica* (Figuras 18 e 19) não foi possível verificar nenhuma banda adicional que possa ser atribuída à *nanosílica* não funcionalizada. Apesar da técnica de FTIR – ATR apresentar limitações em sua sensibilidade para amostras muito diluídas, isso pode ser, possivelmente, uma indicação de um razoável grau de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica.

TABELA 5: Resultados de FTIR – ATR obtidos para as amostras de nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*

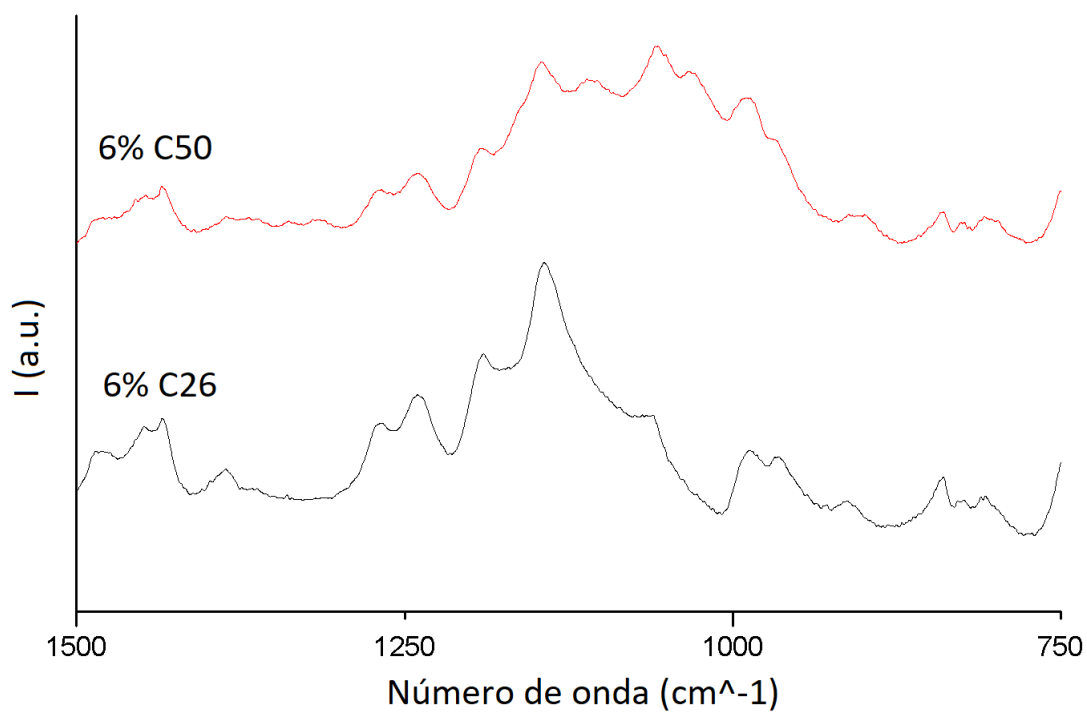
Grupo químico	Número de onda (cm ⁻¹)
-	6% A26 e 2% A50
Estiramentos de ligações C – H alifáticos.	Entre 3050 e 2990 cm ⁻¹
Ligações C = O de ésteres de acrilatos.	1730 cm ⁻¹
Deformações angulares simétricas das ligações C – H dos grupos CH ₂ e CH ₃ .	Entre 1450 e 1395 cm ⁻¹
Estiramentos de ligações C – O dos grupos C – O – C.	Entre 1260 e 1040 cm ⁻¹ , com pico intenso em cerca de 1150 cm ⁻¹
Rotação dos grupos CH ₃ ligados ao oxigênio e ao carbono α, respectivamente.	Entre 985 e 965 cm ⁻¹
Estiramentos de ligações C – O dos grupos C – O – C.	Entre 960 e 880 cm ⁻¹
Deformações planares (rotação) do grupo CH ₃ e estiramento das ligações C – C da cadeia principal	748 ~749 cm ⁻¹

Fonte: Próprio autor

Os espectros obtidos de regiões opacas das amostras 6% C26 e 6% C50 podem ser vistos nas Figuras 20 e 21, e os picos e bandas característicos estão dispostos na Tabela 6, a seguir:

FIGURA 20: Espectros de infravermelho das amostras de PMMA/nanosilica-f

Fonte: Próprio autor

FIGURA 21: Espectros de infravermelho das amostras de PMMA/nanosilica-f, região espectral de 1500 a 750 cm⁻¹

Fonte: Próprio autor

TABELA 6: Resultados de FTIR – ATR obtidos para as amostras de nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*

Grupo químico	Número de onda (cm ⁻¹)
-	6% C26 e 6% C50
Estiramentos de ligações do grupo Si – OH.	3300 cm ⁻¹
Estiramentos de ligações C – H alifáticos.	Entre 3050 e 2990 cm ⁻¹
Ligações C = O de ésteres de acrilatos.	1730 cm ⁻¹
Deformações angulares simétricas das ligações C – H dos grupos CH ₂ e CH ₃ .	Entre 1450 e 1395 cm ⁻¹
Estiramentos de ligações C – O dos grupos C – O – C.	Entre 1260 e 1040 cm ⁻¹ , com pico intenso em cerca de 1150 cm ⁻¹
Estiramentos de ligações nos grupos Si – O – Si.	1100 cm ⁻¹
Rotação dos grupos CH ₃ ligados ao oxigênio e ao carbono α, respectivamente.	Entre 985 e 965 cm ⁻¹
Estiramentos de ligações C – O dos grupos C – O – C.	Entre 960 e 880 cm ⁻¹
Deformações planares (rotação) do grupo CH ₃ e estiramento das ligações C – C da cadeia principal	748 ~749 cm ⁻¹

Fonte: Próprio autor

Por outro lado, nos espectros obtidos das regiões opacas presentes nas amostras 6% C26 e 6% C50 (Figuras 20 e 21), isto é, dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*, é observado um pico discreto em torno de 1100 cm⁻¹, que pode ser referente a estiramentos das ligações nos grupos Si – O – Si (Figura 21), próximo ao pico intenso em 1150 cm⁻¹ característico do PMMA (Figura 19). Ainda no espectro da amostra 6% C50, observa-se um alargamento da banda do PMMA em 1060 cm⁻¹ e surge uma banda larga em torno de 3300 cm⁻¹, referente a estiramentos de ligações do grupo Si – OH (Figura 20). Observa-se também um alargamento da banda do PMMA presente em 1060 cm⁻¹, que provavelmente é devido ao efeito da *nanosílica-f* dispersa de forma não adequada (Figura 21). Estes picos relativos à sílica observados nos espectros das regiões esbranquiçadas, em algumas amostras dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* e não são observados nos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* podem ser atribuídos à

possibilidade de uma dispersão inadequada das nanopartículas na matriz polimérica destes nanocompósitos quando as amostras foram moldadas por compressão. Tais resultados são coerentes com os resultados obtidos por CANCHÉ-ESCAMILLA *et al.* (2014), ao sintetizarem compostos de PMMA/sílica para fins dentários com elevados teor de sílica não funcionalizada (razões de sílica/PMMA de 57/43 e 78/22), em que os espectros de FTIR destes híbridos apresentavam picos intensos característicos da sílica observados na Figura 20.

FIGURA 22: Fotografias dos discos moldados por compressão das amostras de PMMA/nanosílica, 2% A26 e 2% A50



Fonte: Próprio autor

FIGURA 23: Fotografias dos discos moldados por compressão das amostras de PMMA/nanosílica-f, 2% C26 e 2% C50

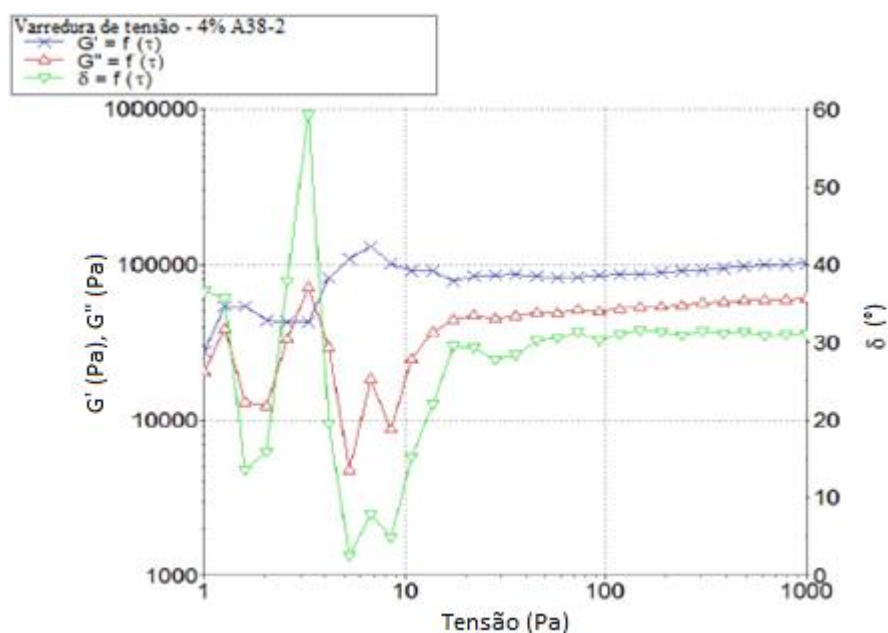


Fonte: Próprio autor

5.2.2.) REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

O comportamento reológico do PMMA Prístino, nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f* foi estudado através da reometria de placas paralelas em regime oscilatório com baixas amplitudes no estado fundido. Avaliar o comportamento reológico de nanocompósitos poliméricos é interessante para se avaliar a dispersão das nanocargas na matriz, uma vez que as propriedades reológicas de um material são bastante sensíveis a alterações em suas estruturas a um nível nanométrico (ZHAO *et al.*, 2005). Preliminarmente à avaliação das propriedades reológicas, é realizada uma análise para definir a tensão adequada aos ensaios na região de comportamento viscoelástico linear do polímero fundido, denominado de *Strain Sweep*. A tensão de cisalhamento a pequenas amplitudes deve ser adequadamente baixa de modo que as medidas fiquem dentro do regime linear (BRETAS & D'ÁVILA, 2010).

FIGURA 24: Resultados do ensaio de varredura de tensão na amostra de 4% A38-2



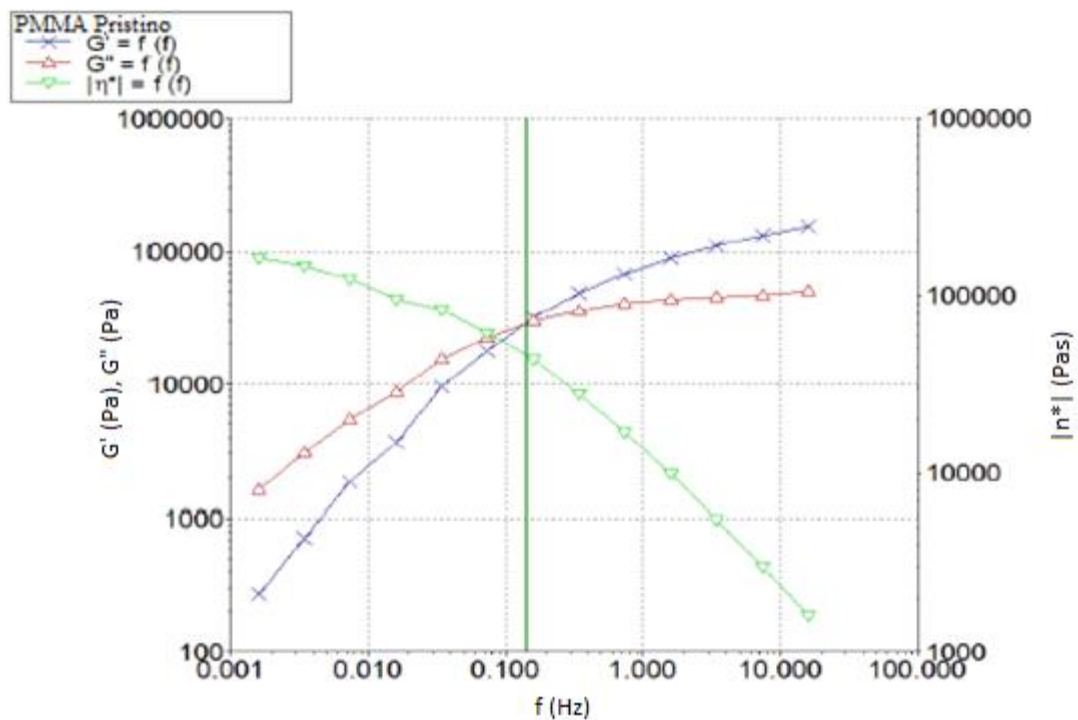
Fonte: Próprio autor

Deste modo, a análise de varredura de tensão *Strain Sweep*, para a amostra 4% A38-2 (Figura 24) indica que, a partir da tensão de 100 Pa, o comportamento de viscoelasticidade linear é observado. Isto é, a faixa de amplitude de tensão para a qual os módulos de armazenamento (G'), de perdas (G'') e a viscosidade complexa (η^*) são constantes para a tensão aplicada. Se a tensão aplicada estiver fora desta região, deve-se esperar perda de viscosidade da amostra analisada pois as interações internas entre moléculas deixam de estar na conformação

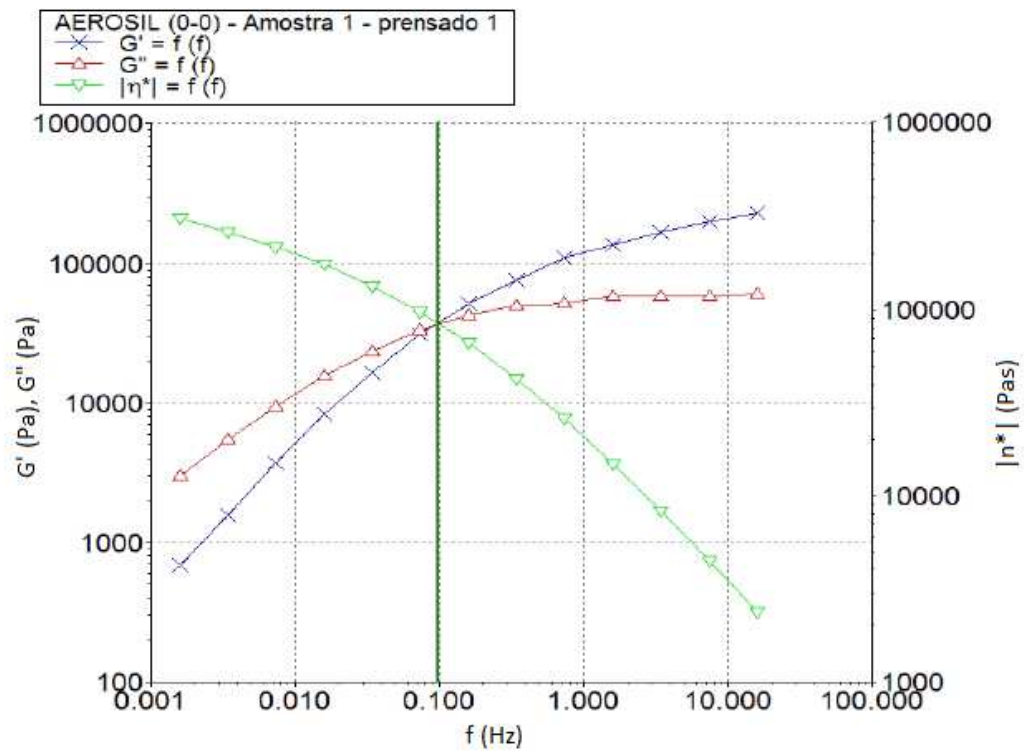
de equilíbrio. Portanto, a tensão escolhida para se realizar as amostras subsequentes, de 500 Pa é adequada (SCHRAMM, 2006).

Nas Figuras 25 a 39, pode-se observar os resultados das propriedades módulos G' e G'' e a viscosidade complexa η^* em função da frequência aplicada para o PMMA prístino e para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica e PMMA/nanosílica-*f*. Estes resultados na menor frequência analisada estão dispostos na Tabela 7, que também está abaixo:

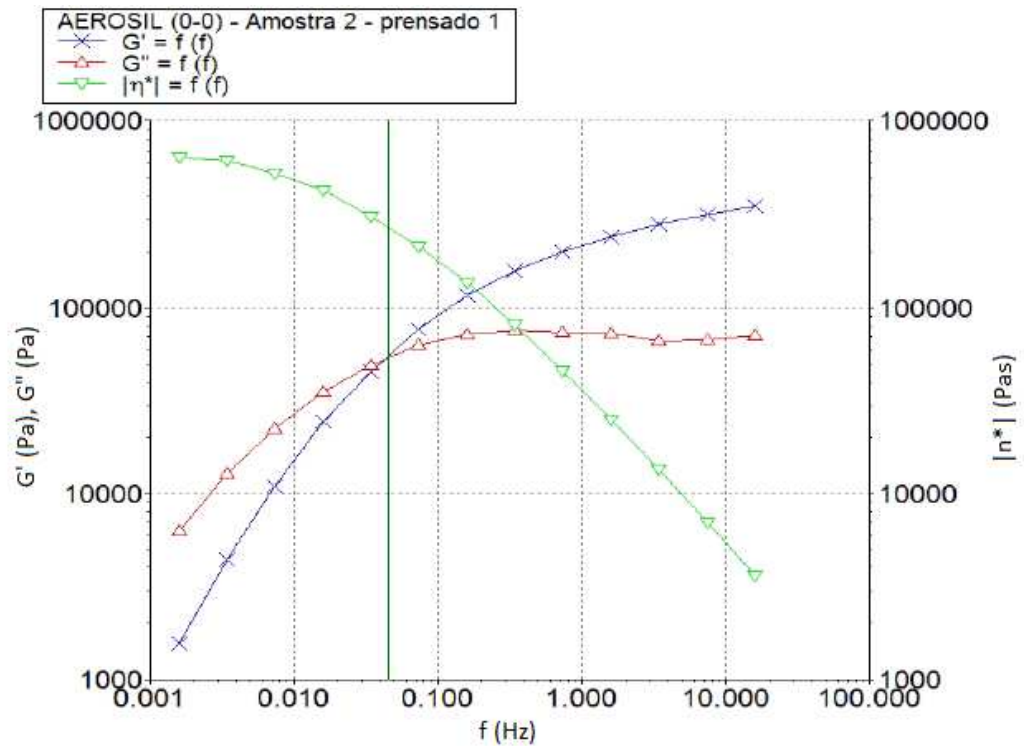
FIGURA 25: Resultados do ensaio de reometria na amostra de PMMA prístino



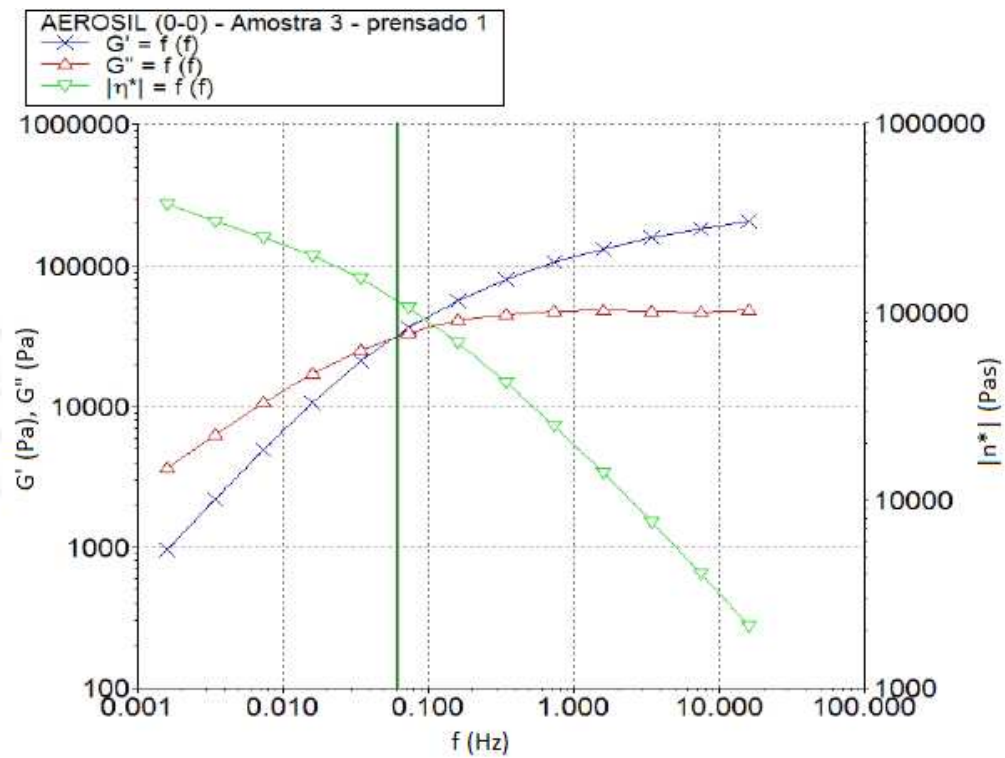
Fonte: Próprio autor

FIGURA 26: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% A38-1

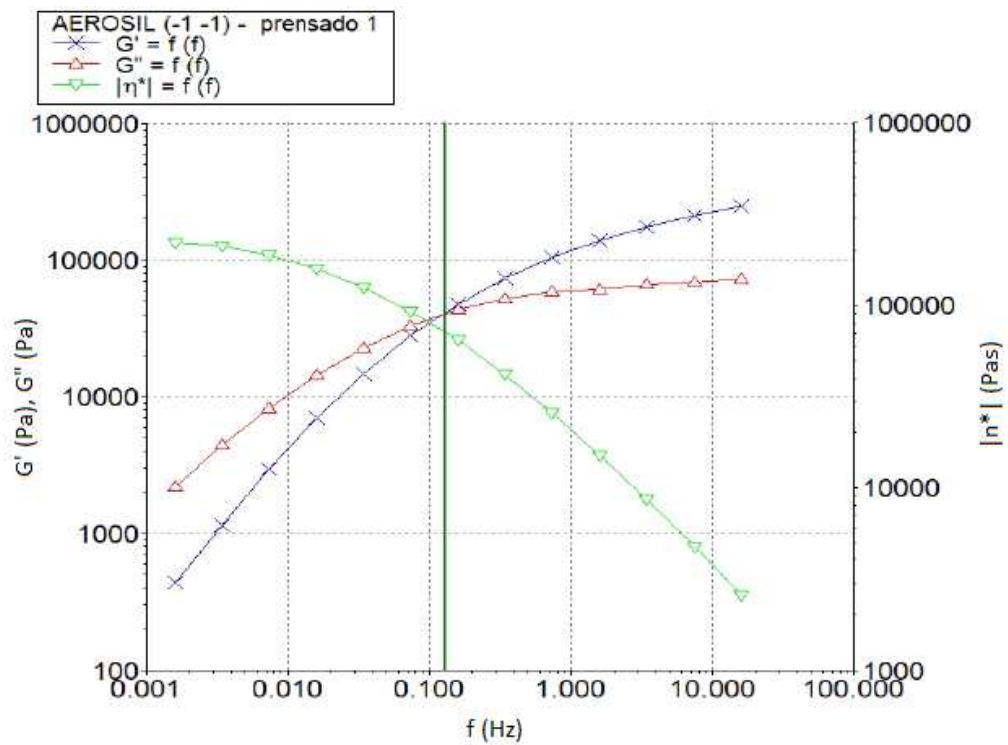
Fonte: Próprio autor

FIGURA 27: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% A38-2

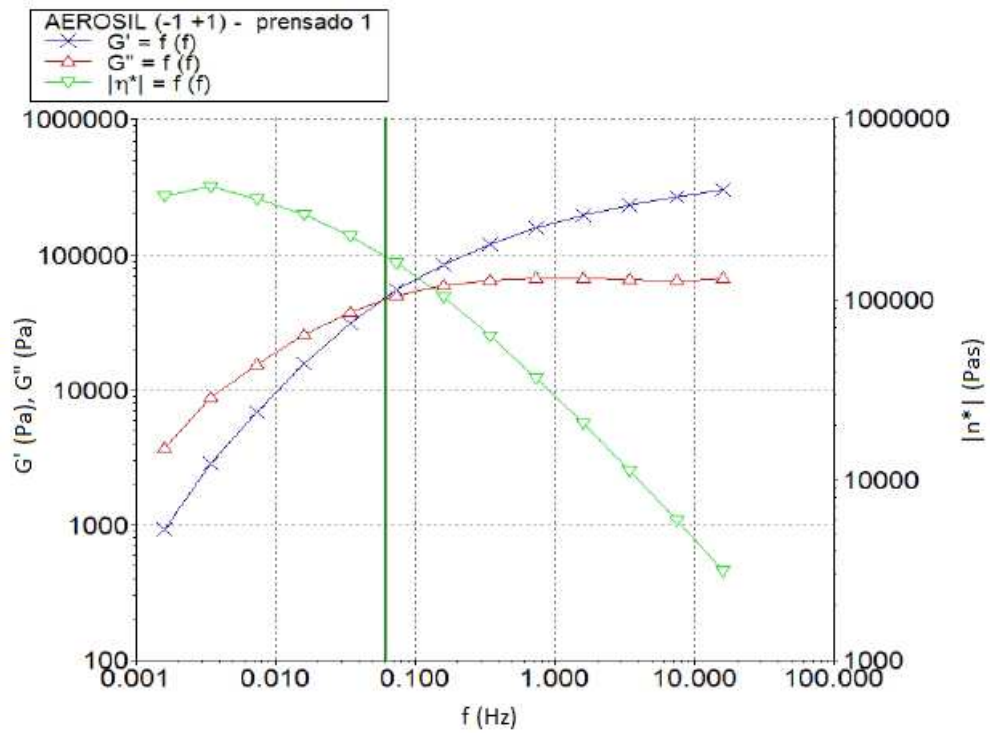
Fonte: Próprio autor

FIGURA 28: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% A38-3

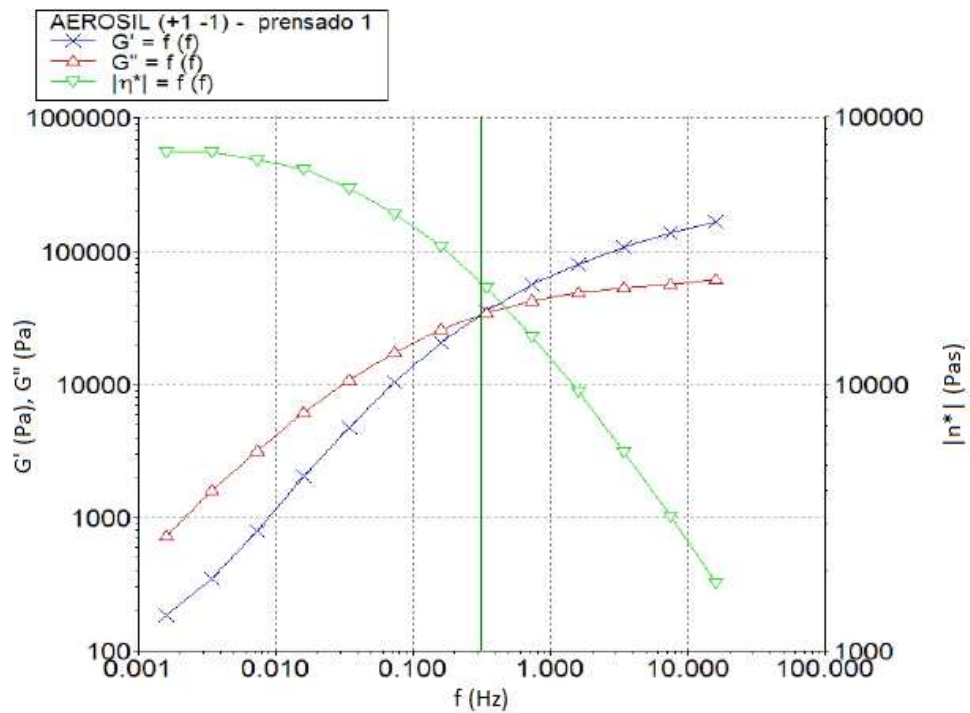
Fonte: Próprio autor

FIGURA 29: Resultados do ensaio de reometria na amostra 2% A26

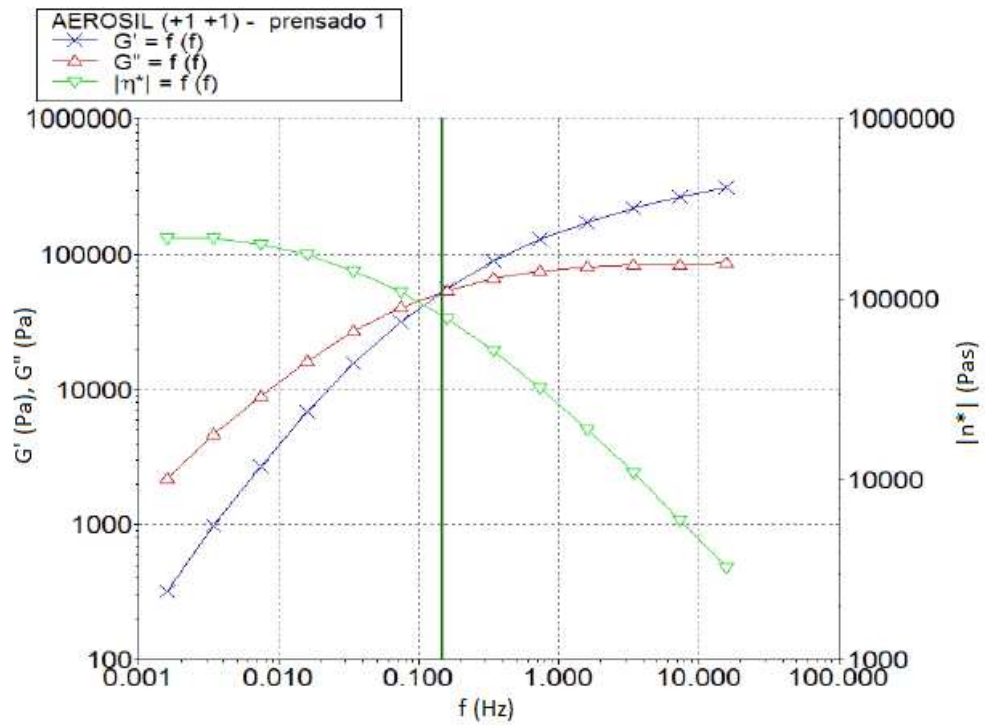
Fonte: Próprio autor

FIGURA 30: Resultados do ensaio de reometria na amostra 2% A50

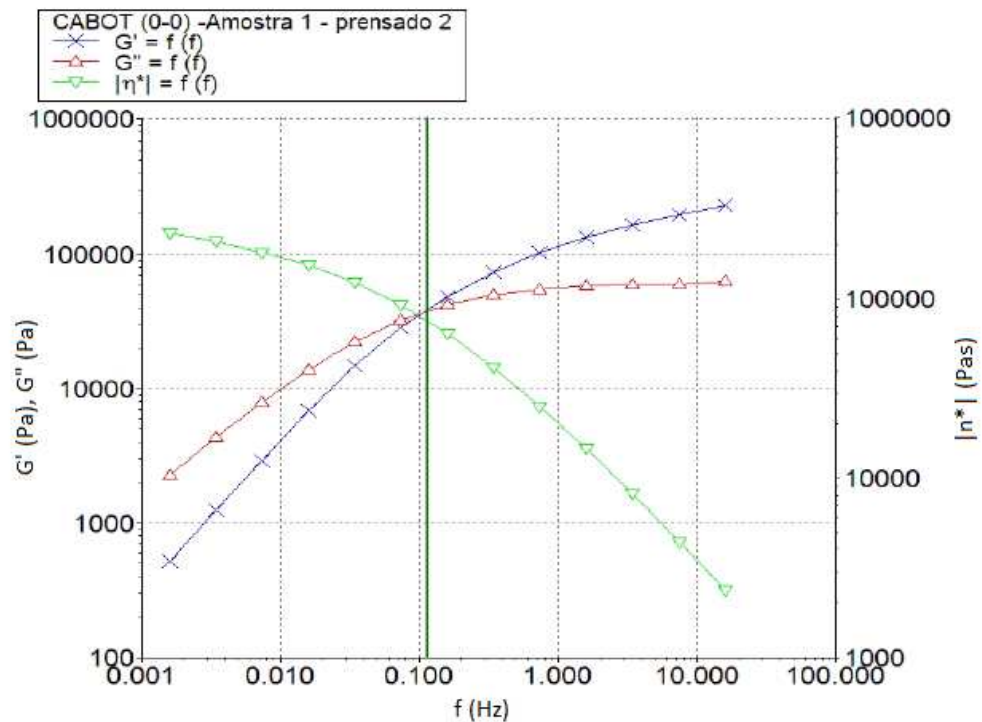
Fonte: Próprio autor

FIGURA 31: Resultados do ensaio de reometria na amostra 6% A26

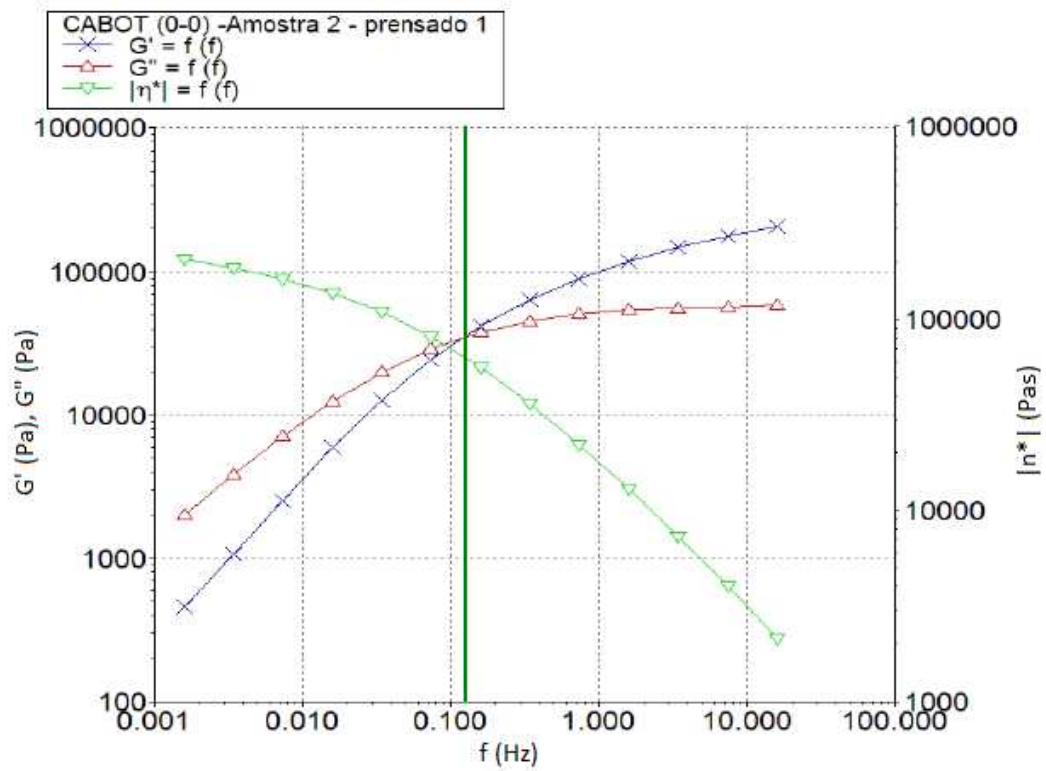
Fonte: Próprio autor

FIGURA 32: Resultados do ensaio de reometria na amostra 6% A50

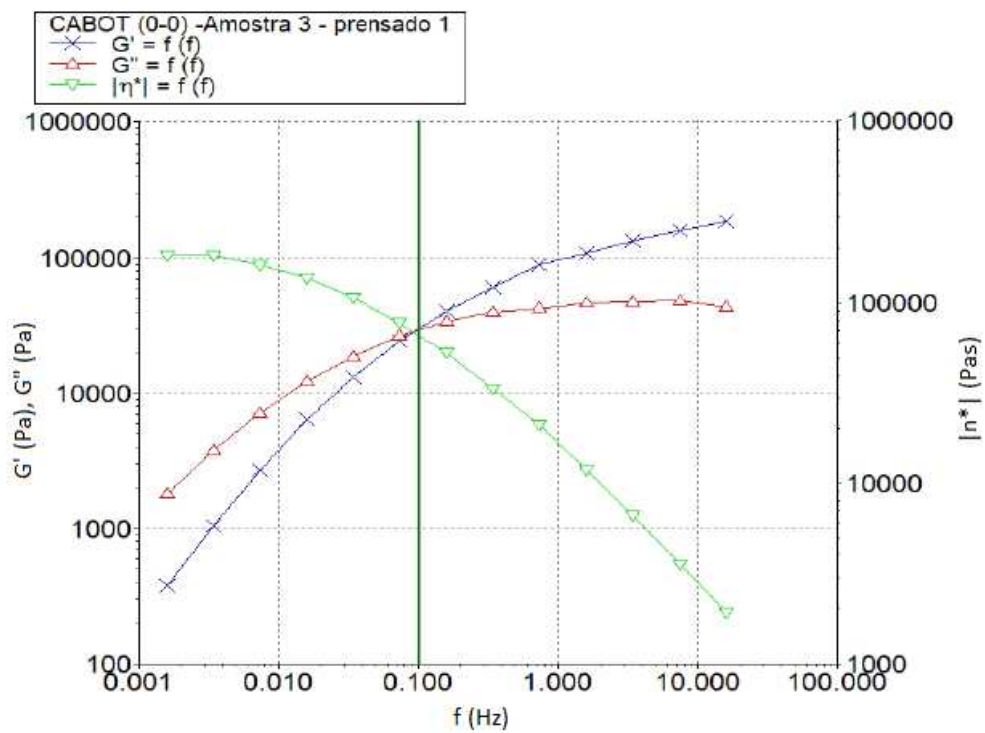
Fonte: Próprio autor

FIGURA 33: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% C38-1

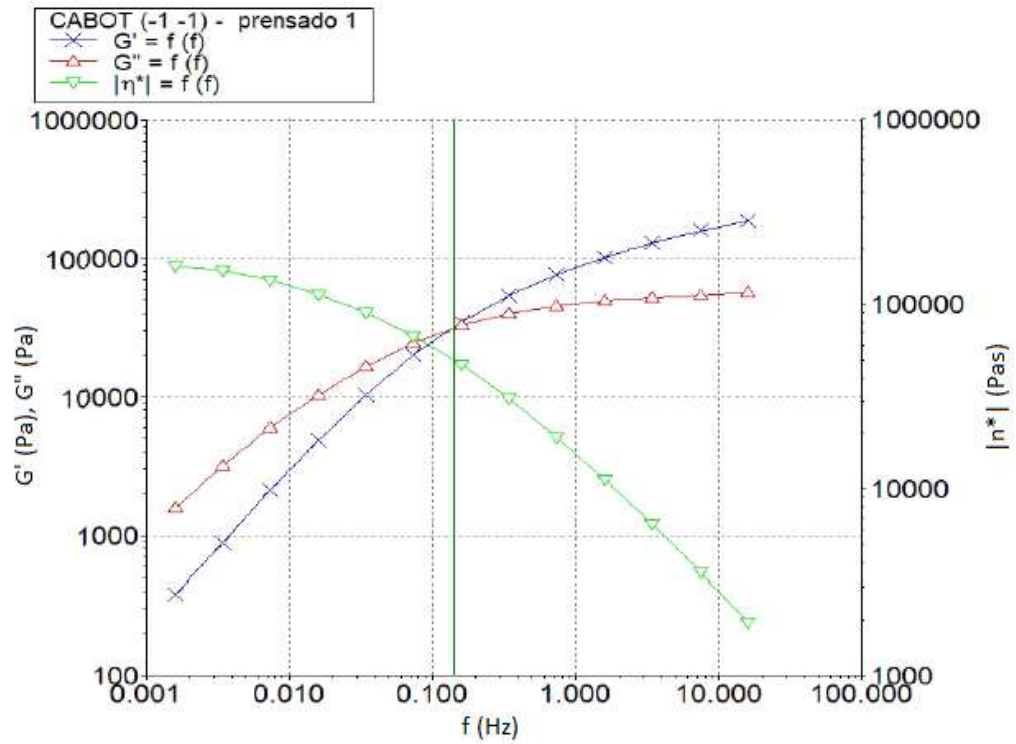
Fonte: Próprio autor

FIGURA 34: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% C38-2

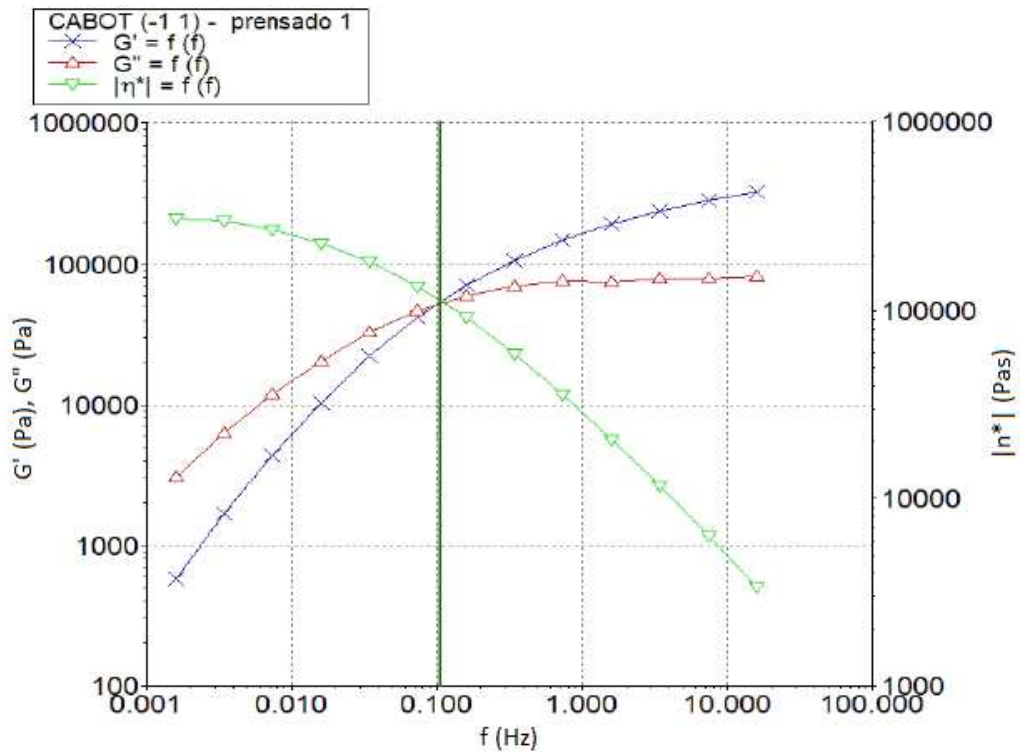
Fonte: Próprio autor

FIGURA 35: Resultados do ensaio de reometria na amostra 4% C38-3

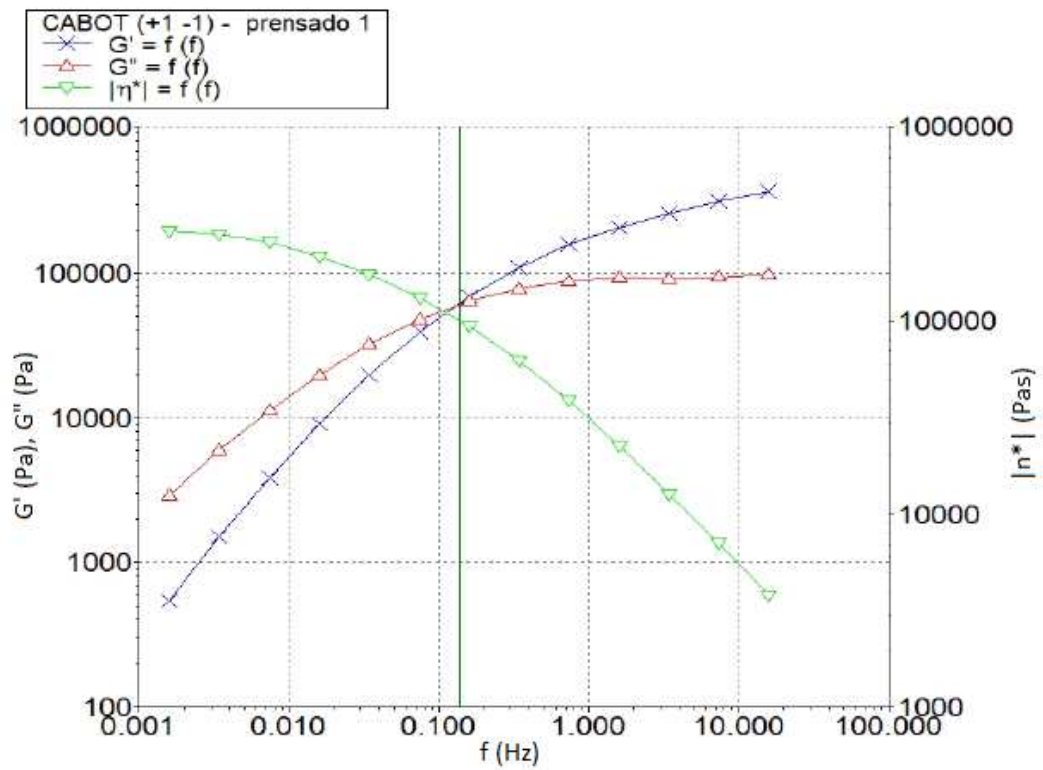
Fonte: Próprio autor

FIGURA 36: Resultados do ensaio de reometria na amostra 2% C26

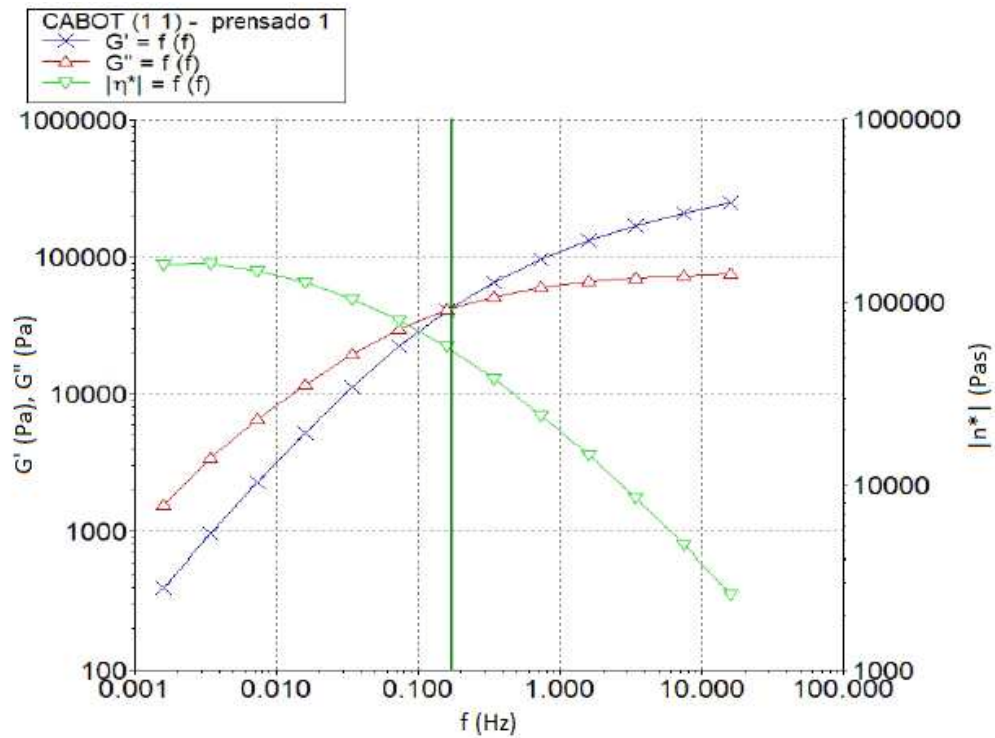
Fonte: Próprio autor

FIGURA 37: Resultados do ensaio de reometria na amostra 2% C50

Fonte: Próprio autor

FIGURA 38: Resultados do ensaio de reometria na amostra 6% C26

Fonte: Próprio autor

FIGURA 39: Resultados do ensaio de reometria na amostra 6% C50

Fonte: Próprio autor

TABELA 7: Valores de G' , G'' , η^* , $-\eta\omega$, $\alpha G'$, $\alpha G''$ e λ para o PMMA Préstino e nanocompósitos de PMMA/nanosílica e PMMA/nanosílica-*f* na frequência $1,5 \times 10^{-3}$ Hz

Amostra	G' (kPa)	G'' (kPa)	η^* (kPa.s)	$-\eta\omega$	$\alpha G'$	$\alpha G''$
PMMA/nanosílica	-	-	-	-	-	-
2% A26	0,43	2,17	221,50	0,11	1,25	0,87
6% A26	0,19	0,73	75,01	0,05	0,95	0,95
2% A50	0,93	3,67	379,10	0,02	1,31	0,94
6% A50	0,32	2,17	219,60	0,05	1,39	0,92
4% A38-1	0,69	3,02	309,40	0,23	1,10	0,74
4% A38-2	1,56	6,32	650,60	0,13	1,27	0,82
4% A38-3	0,96	3,65	377,70	0,27	1,06	0,69
PMMA Préstino	0,27	1,60	162,60	0,18	1,25	0,79
PMMA/nanosílica- <i>f</i>	-	-	-	-	-	-
2% C26	0,38	1,56	160,80	0,11	1,10	0,87
6% C26	0,54	2,89	294,20	0,09	1,27	0,88
2% C50	0,58	3,06	311,60	0,09	1,31	0,88
6% C50	0,40	1,54	159,90	0,04	1,13	0,94
4% C38-1	0,52	2,27	233,10	0,16	1,12	0,81
4% C38-2	0,46	2,01	206,30	0,15	1,11	0,82
4% C38-3	0,38	1,80	184,50	0,08	1,28	0,89

Fonte: Próprio autor

As análises reológicas dos nanocompósitos apresentaram, em relação ao PMMA préstino, aumento dos módulos de armazenamento, de perdas e viscosidade complexa na região terminal de baixa frequência ($\omega = 1,5 \times 10^{-3}$ Hz), com exceção da amostra 6% A26. Nessa amostra, provavelmente, não houve adequada dispersão das nanopartículas devido ao alto teor de nanosílica não-funcionalizada (6%) e baixa amplitude do US (26%). Estes aumentos em G' , G'' e η^* dos nanocompósitos são devidos a algum enrijecimento das cadeias do PMMA causado pela presença das nanocargas que não permite sua relaxação como ocorre nas cadeias do PMMA sem nanocargas (JANCAR *et al.*, 2010; JUNIOR *et al.*, 2014).

Estatisticamente (ANOVA, 90% de confiança) verifica-se nos nanocompósitos com a *nanosílica-f* que há interação significativa entre as variáveis “% *nanosílica-f*” e “% amplitude” nas respostas G' , G'' e η^* . Os respectivos modelos estão nas expressões abaixo e as informações da ANOVA e superfícies de resposta estão nas Tabelas 14 a 16 e Figuras 73 a 75 presentes no Apêndice I. Por sua vez, estas diferenças não foram significativas para os nanocompósitos com a *nanosílica*. Observa-se, ainda assim, que maiores módulos elásticos ou de armazenamento foram obtidos para os nanocompósitos com *nanosílica*, $G' = 0,93$ kPa no menor teor (2% de *nanosílica*) e maior amplitude de ultrassom (50%), e com G' entre 0,69 e 1,56 kPa no ponto central (4% de *nanosílica* e amplitude 38%). Em comparação, os nanocompósitos com *nanosílica-f* tem valores G' inferiores, sendo o maior 0,58 kPa, também no menor teor (2% de *nanosílica-f*) e maior amplitude de ultrassom (50%). Provavelmente, a afinidade química entre o PMMA e o agente funcionalizante PDMS da *nanosílica-f* é menor que a afinidade entre os grupos superficiais da *nanosílica* com a matriz, não favorecendo a dispersão da *nanosílica-f*. Ao que parece, não seria adequado usar sílica funcionalizada com PDMS em compósitos de PMMA nas condições de contorno estudadas.

Para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*:

$$\text{Modelo: } G' = 465,93 - 84,60X_1X_2, \text{ com } R^2 = 70,42\%$$

$$\text{Modelo: } G'' = 2164,57 - 711X_1X_2, \text{ com } R^2 = 90,21\%$$

$$\text{Modelo } \eta^* = 221485,71 - 71275X_1X_2, \text{ com } R^2 = 89,85\%$$

É possível, também, observar uma tendência para uma melhor dispersão das nanosílicas a baixos teores (2% funcionalizada ou não) e na maior energia ou amplitude de sonicação (50%), inferida pelos melhores resultados de G' e G'' nessas condições de síntese. Por outro lado, os valores das declividades (α) para as curvas de G' , G'' e η^* no intervalo entre $1,5 \times 10^{-3}$ e $7,4 \times 10^{-3}$ Hz, região terminal, não apresentaram diferenças significativas nos dois tipos de nanocompósitos (ANOVA, 90% de confiança) não sendo possível verificar a dispersão pelo limiar de percolação reológica. Mesmo assim, baixa declividade α para G' foi verificada nas condições encontradas para o maior módulo G' , isto é 2% de *nanosílica* e 50% de amplitude. Uma menor declividade de G' indica tendência para comportamento pseudo-sólido dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*. As declividades da viscosidade complexa são praticamente nulas para 2A50, 6A26, 6A50 e 6C50. Isto é, a baixas taxas de cisalhamento a tendência é de comportamento reológico newtoniano.

Avaliou-se também o tempo de relaxação (Tabela 8) no ponto de *crossover*, que é o ponto de cruzamento entre G' e G'' , calculado pelo inverso da frequência neste ponto e pode indicar a interação entre polímero e o teor das cargas (BRETAS & D'ÁVILA, 2010). Tempos de relaxação (λ) cerca de uma ordem de grandeza maiores foram observados para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* nas amostras: 2% A50, 4% A38-2 e 4% A38-3 comparadas ao PMMA prístino e aos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*. Neste último, as amostras 2% C50, 4% C38-1 e 4% C38-3 apresentaram tempos de relaxação relativamente maiores em relação ao PMMA prístino (Tabela 8), provavelmente devido à dispersão mais adequada das nanocargas nos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*. Isto é, maior tempo para as cadeias relaxarem quando expostas ao regime oscilatório dos ensaios, evidenciando um maior enrijecimento molecular (SCHRAMM, 2006).

TABELA 8: Valores de $G' = G''$, $\omega_{\text{crossover}}$ e λ para o PMMA Prístino e nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f*

Amostra	$G' = G''$ (kPa)	$\omega_{\text{crossover}}$ (Hz)	λ (s)
PMMA/ <i>nanosílica</i>	-	-	-
2% A26	40,6	0,81	7,76
6% A26	33,9	2,00	3,14
2% A50	47,3	0,38	16,40
6% A50	53,0	0,93	6,72
4% A38-1	36,8	0,62	10,10
4% A38-2	54,6	0,29	21,97
4% A38-3	31,5	0,39	16,28
PMMA Prístino	28,7	0,89	6,72
PMMA/ <i>nanosílica-f</i>	-	-	-
2% C26	31,2	0,14	7,08
6% C26	61,5	0,87	7,19
2% C50	53,1	0,67	9,38
6% C50	41,8	1,08	5,83
4% C38-1	37,7	0,72	8,75
4% C38-2	35,2	0,80	7,84
4% C38-3	29,7	0,64	9,78

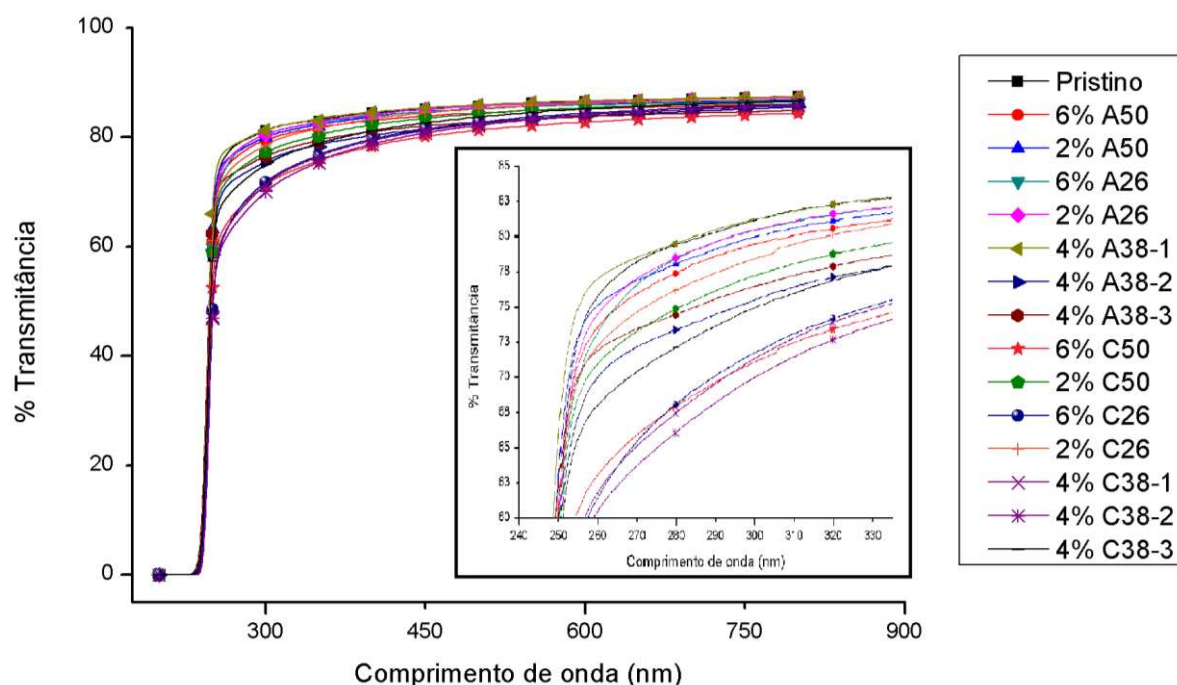
Fonte: Próprio autor

Nota-se que os valores obtidos para os módulos de G' e G'' na preparação destes nanocompósitos, PMMA/nanosílica ou PMMA/nanosílica-*f*, via polimerização “*in situ*” e com sonicação foram cerca de duas ordens de grandeza superiores aos reportados para nanocompósitos similares, mas preparados via intercalação no fundido ou via solução do polímero, evidenciando a eficiência deste método de síntese em dispersar as nanocargas dentro da matriz (MÜNSTEDT *et al.*, 2010; TRIEBEL *et al.*, 2011).

5.2.4.) MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA NO UV-VISÍVEL (UV-Vis)

Avaliações das propriedades ópticas por transmitância no UV-Visível foram realizadas nos filmes obtidos por *casting* das amostras PMMA Prístino, nanocompósitos de PMMA/nanosílica 2% A26, 2% A50, 4% A38-1, 4% A38-2, 4% A38-3, 6% A26 e 6% A50, e nanocompósitos de PMMA/nanosílica-*f* 2% C26, 2% C50, 4% C38-1, 4% C38-2, 4% C38-3, 6% C26 e 6% C50. A Figura 40 apresenta as medidas de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível, com comprimentos de onda entre 200 e 800 nm, e na Tabela 9 são resumidos de transmitância (%) para 250, 300, 350, 450 e 600 nm, com aproximação de 10^{-1} (resolução da medida 10^{-4}).

FIGURA 40: Valores de transmitância para o PMMA prístino e para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica e PMMA/nanosílica-*f*



Fonte: Próprio autor

A transmitância óptica para o PMMA Prístino sintetizado neste trabalho atinge um máximo de 87,4% na região da luz visível, valor um pouco abaixo da transmitância de 92% para o PMMA

(BILLMEYER, 1984; SLONE, 2001). Provavelmente, essa diferença está associada às irregularidades na superfície dos filmes geradas durante sua preparação (*casting*) ou à resíduos da polimerização (solvente ou meros residuais). Os resultados obtidos para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f* são muito próximos à transmitância obtida para o PMMA Prístino para valores acima de 600 nm.

Observa-se que as diferenças entre as transmitâncias das amostras tornam-se mais evidentes na região do ultravioleta. Entre 240 nm e 350 nm as amostras 6% C50, 6% C26, 4% C38-1, 4% C38-2 e 4% C38-3 apresentaram as menores transmitâncias entre todas as amostras analisadas. Por sua vez, as amostras 2% A26, 2% A50, 6% A26, 6% A50 e 4% A38-1 apresentaram as melhores transmitâncias nesta região, aproximando-se do PMMA Prístino. As amostras 2% C26, 2% C50, 4% A38-2 e 4% A38-3 apresentaram valores intermediários.

TABELA 9: Valores de transmitância para o PMMA Prístino e para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f*

Amostra	250 nm	300 nm	350 nm	450 nm	600 nm
2% A26	59,4	80,5	82,4	85,0	86,4
6% A26	59,8	80,5	82,3	84,6	85,9
2% A50	63,2	80,0	82,0	84,6	85,9
6% A50	60,8	79,5	81,4	83,8	85,2
4% A38-1	66,0	81,3	83,1	85,3	86,6
4% A38-2	58,5	75,5	78,3	82,0	83,7
4% A38-3	62,4	76,5	79,1	81,5	83,7
PMMA Prístino	60,3	81,2	82,8	85,1	86,5
2% C26	61,1	78,4	81,2	84,4	86,1
6% C26	48,6	77,2	76,4	81,4	84,3
2% C50	59,1	71,8	80,0	83,4	85,3
6% C50	52,4	77,2	75,4	80,1	82,7
4% C38-1	47,2	71,4	76,2	81,1	84,0
4% C38-2	46,8	71,0	75,2	80,7	83,9
4% C38-3	57,3	75,0	78,5	82,6	85,1

Fonte: Próprio autor

As transmitâncias das amostras dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* tenderam à valores maiores do que os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*, o que pode ser esperado em nanocompósitos cujas nanopartículas estejam dispersas de forma adequada. ABRAMOFF & COVINO, 1992; YU *et al.*, 2003, descreveram que a transmitância de compósitos de PMMA/sílica aumenta com o aumento da dispersão das cargas na matriz, que, por sua vez, aumenta com o aumento de sua superfície específica (diminuição do tamanho primário de partícula).

Ainda que, estatisticamente, não tenham sido verificadas diferenças significativas entre os resultados de transmitância no UV-Visível (ANOVA, $\alpha = 90\%$), observa-se uma tendência de melhores transmitâncias para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* quando comparados aos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*. Este comportamento é consistente com o que foi observado nas análises reológicas, indicando melhores níveis de dispersão para a *nanosílica* não funcionalizada na matriz de PMMA, em comparação à *nanosílica-f*.

5.2.5.) MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Avaliações das propriedades ópticas por medidas de índice de refração foram realizadas nos discos obtidos por compressão das amostras PMMA Prístino, nanocompósitos com *nanosílica* (2% A26, 2% A50, 4% A38-1, 4% A38-2, 6% A26 e 6% A50), e com *nanosílica-f* (2% C26, 2% C50, 4% C38-1, 4% C38-2, 4% C38-3, 6% C26 e 6% C50). Não há resultados para 4% A38-3 por falta de disponibilidade dessa amostra. A Tabela 10 mostra as medidas feitas em um refratômetro Abbe no comprimento de onda de 589 nm e resolução de 10^{-4} :

TABELA 10: Índices de refração para o PMMA Prístino e para os nanocompósitos

Amostra	Índice de refração	Amostra	Índice de refração
2% A26	1,4902	2% C26	1,4925
6% A26	1,4918	6% C26	1,4840
2% A50	1,4930	2% C50	1,4910
6% A50	1,4905	6% C50	1,4869
4% A38-1	1,4919	4% C38-1	1,4881
4% A38-2	1,4926	4% C38-2	1,4880
4% A38-3	-	4% C38-3	1,4879
Índice de refração para o PMMA Prístino: 1,4960			

Fonte: Próprio autor

Dos resultados obtidos, é possível observar que todos os nanocompósitos apresentaram valores do índice de refração menores do que o PMMA Prístino, considerando a resolução das medidas (10^{-4}), resultados corroborados por YU *et al.*, 2003. Esta diminuição pode ser devida ao fato de que o índice de refração da sílica, 1,4585 a 589 nm (KATZ & MILESKI, 1988), é menor que o índice de refração da matriz de PMMA e, por consequência, a luz é refratada de forma diferente pela sílica e pelo polímero (ABRAMOFF & COVINO, 1992). Pode-se relacionar a dispersão de partículas de sílica na matriz com a alteração do índice de refração do respectivo compósito, de forma que quanto melhor a dispersão, menor será a alteração no índice de refração do compósito quando comparado ao índice de refração do polímero sem cargas (ABRAMOFF & COVINO, 1992). O espelhamento de Rayleigh, espelhamento elástico da luz por partículas da ordem de um décimo do comprimento da luz é um fenômeno físico pertinente na transmitância de nanocompósitos quando as dimensões das partículas são menores do que o comprimento de onda da luz incidente. Quanto menor a diferença entre os índices de refração das nanopartículas e a matriz polimérica, menos significante é o efeito causado pelo espelhamento devido ao aumento das dimensões das partículas ou de aglomerado, bem como do comprimento da luz (GALIATSATOS, 2007). Estes resultados confirmam a melhor dispersão das nanopartículas de *nanosílica* não funcionalizada na matriz de PMMA, como verificado nas medidas de transmitância no UV-Visível e nas análises reológicas

É possível se observar uma tendência dos valores de índice de refração dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* se apresentarem menores do que os valores dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, mostrando mais alteração na refração da luz incidida sobre estas amostras e, por consequência, indicando que os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* possam apresentar uma dispersão mais adequada das nanocargas. Estatisticamente observa-se (ANOVA, 90% de confiança) que tanto para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* quanto para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* a interação entre as variáveis teor da carga e amplitude do ultrassom é significativa para os resultados obtidos, como pode ser visto nos modelos:

$$\text{PMMA/Nanosílica: índice de refração} = 1,49 + 0X_1X_2, \text{ com } R^2 = 67,42\%$$

$$\text{PMMA/Nanosílica-f: índice de refração} = 1,49 + 0X_1 + 0X_1X_2, \text{ com } R^2 = 97,53\%$$

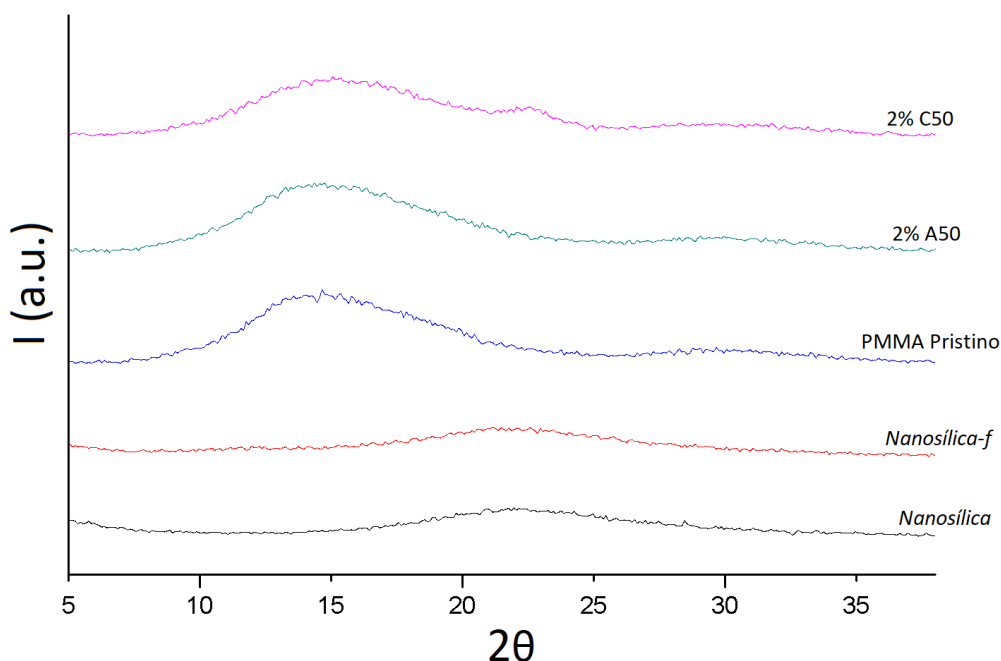
Por outro lado, os menores valores de índice de refração, seja dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, como os de PMMA/*nanosílica-f* oferecem uma potencial aplicação destes materiais na fabricação de guias de ondas ou de fibras ópticas poliméricas. Os materiais para

estes dispositivos ópticos devem ter núcleo com índice de refração superior ao da casca ou revestimento, para que a luz possa ser transmitida através do núcleo pelo princípio de reflexão interna total (OTANI *et al.*, 2009; GIACON *et al.*, 2015; LI, 2016). As diferenças entre os índices de refração do núcleo e da casca podem ser no mínimo até a terceira casa decimal, resultado obtido por todos os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f* sintetizados. BÖHM *et al.*, 2004, consideram que para obter a reflexão total em uma guia de onda monomodo a diferença no índice de refração, entre núcleo e casca, deve ser de 0,002 a 0,005 (núcleo com cerca de 10 μm de diâmetro). Todos os nanocompósitos produzidos neste trabalho atendem estes requisitos (Tabela 9) como materiais para guias de onda monomodo.

5.2.6.) DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Análises estruturais por difratometria de raios-x foram realizadas nas amostras de *nanosílica* e *nanosílica-f*, e em filmes produzidos por *casting* das amostras de PMMA Prístino e das amostras de nanocompósitos 2% A50 e 2% C50. Embora apenas dois tipos de nanocompósitos tenham sido analisados, o objetivo das análises foi averiguar se existem diferenças estruturais significativas entre os nanocompósitos com *nanosílica* e com *nanosílica-f*. As amostras selecionadas, 2% A50 e 2% C50, apresentaram os maiores módulos elásticos G' nas análises reológicas. As curvas de raios-x resultantes das análises são vistas na Figuras 41:

FIGURA 41: Curvas de raios-x das amostras *nanosílica*, *nanosílica-f*, PMMA Prístino, 2% A50 e 2% C50



Fonte: Próprio autor

Da análise destas curvas de raios-x é possível observar que:

- As amostras *nanosílica* e *nanosílica-f* possuem traços de DRX com halos amorfos de fraca intensidade entre 18° e 26° , com reflexão máxima em $2\theta \sim 22^\circ$, resultados característicos para sílica amorfa conforme curvas apresentadas nos trabalhos com nanosílicas realizados por LIU *et al.*, 2004; FU *et al.*, 2009 e SALADINO *et al.*, 2012.

- A amostra de PMMA Prístino possui um traço de DRX com halo amorfo entre 10° e 20° e outro mais discreto em torno de 30° , evidenciando a natureza amorfa deste polímero.

- A amostra de 2% A50 apresenta traço de DRX com um halo amorfo entre 10° e 20° e outro mais discreto em torno de 30° , relativos aos PMMA, sem indicativos do halo amorfo da sílica entre 18° e 26° , conforme observado nos resultados de FU *et al.*, 2009; SHOBHANA, 2012 e SALADINO *et al.*, 2012. A ausência do halo relativo à *nanosílica* não funcionalizada pode estar associada à dispersão das nanopartículas em escala nanométrica na matriz de PMMA, ainda que diluídas a 2% no polímero. Esse mesmo comportamento foi observado por SALADINO *et al.*, 2012, em nanocompósitos de PMMA com 5% de sílica, preparados pelo processo de intercalação no fundido em misturador interno.

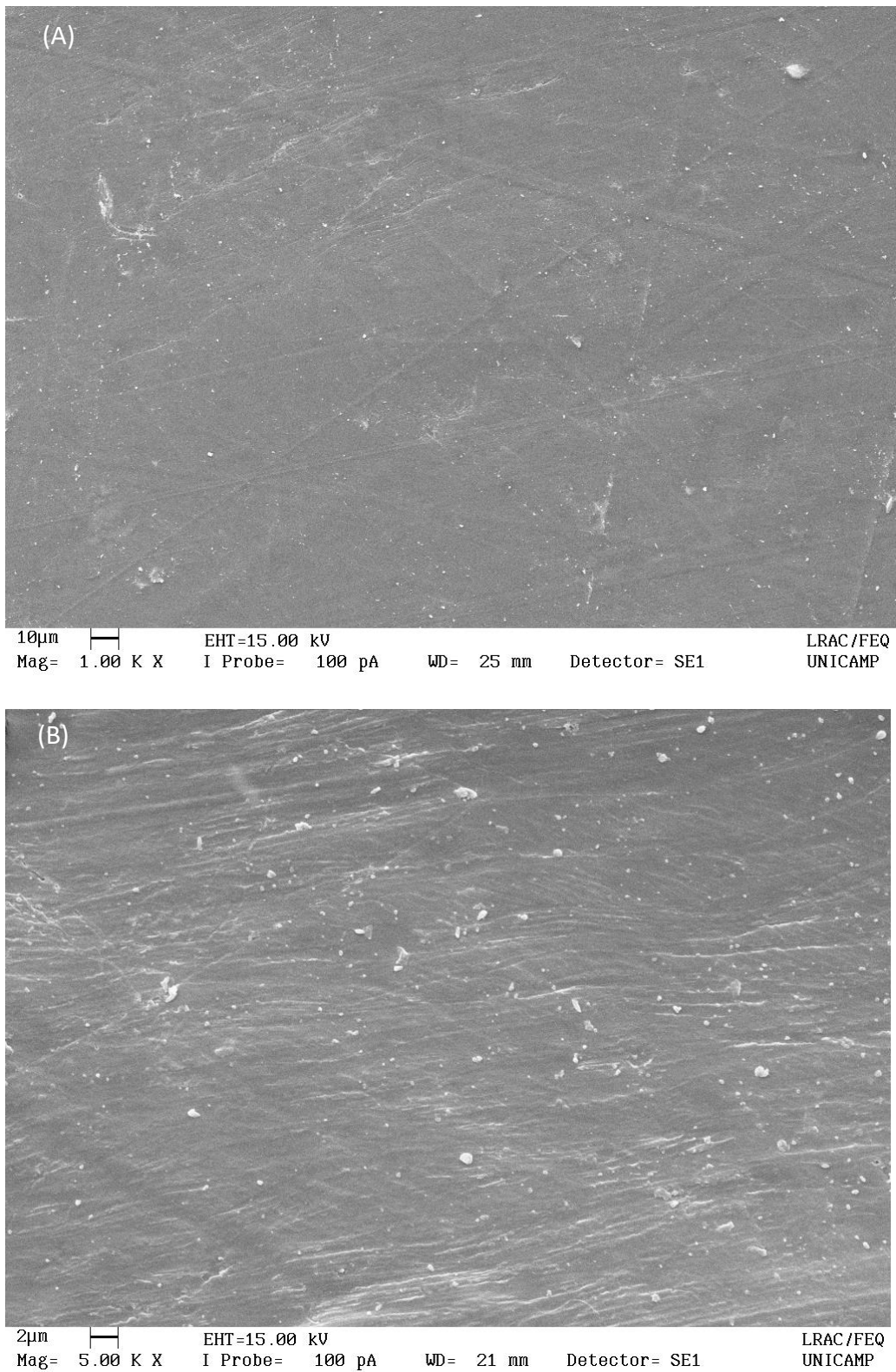
A amostra de nanocompósito 2% C50 apresentou traço de DRX com os mesmos halos amorfos referentes ao PMMA Prístino e também observados no nanocompósito 2% A50, porém, um halo discreto de difração entre 21° e 24° foi identificado, isto é, semelhante aos das amostras de *nanosílica* e *nanosílica-f*. A evidência deste halo, com máximo em $22,5^\circ$ indica que a sílica funcionalizada *nanosílica-f* não deve estar adequadamente dispersa na matriz de PMMA, provavelmente devido a aglomerações das nanopartículas. (TANG *et al.*, 2006; SHOBHANA, 2012).

A provável melhor dispersão da amostra de *nanosílica* não funcionalizada na matriz de PMMA, amostra 2% A50, corrobora os melhores resultados reológicos desse nanocompósito comparado ao da amostra 2% C50, com a amostra de *nanosílica-f* funcionalizada.

5.2.7.) MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV)

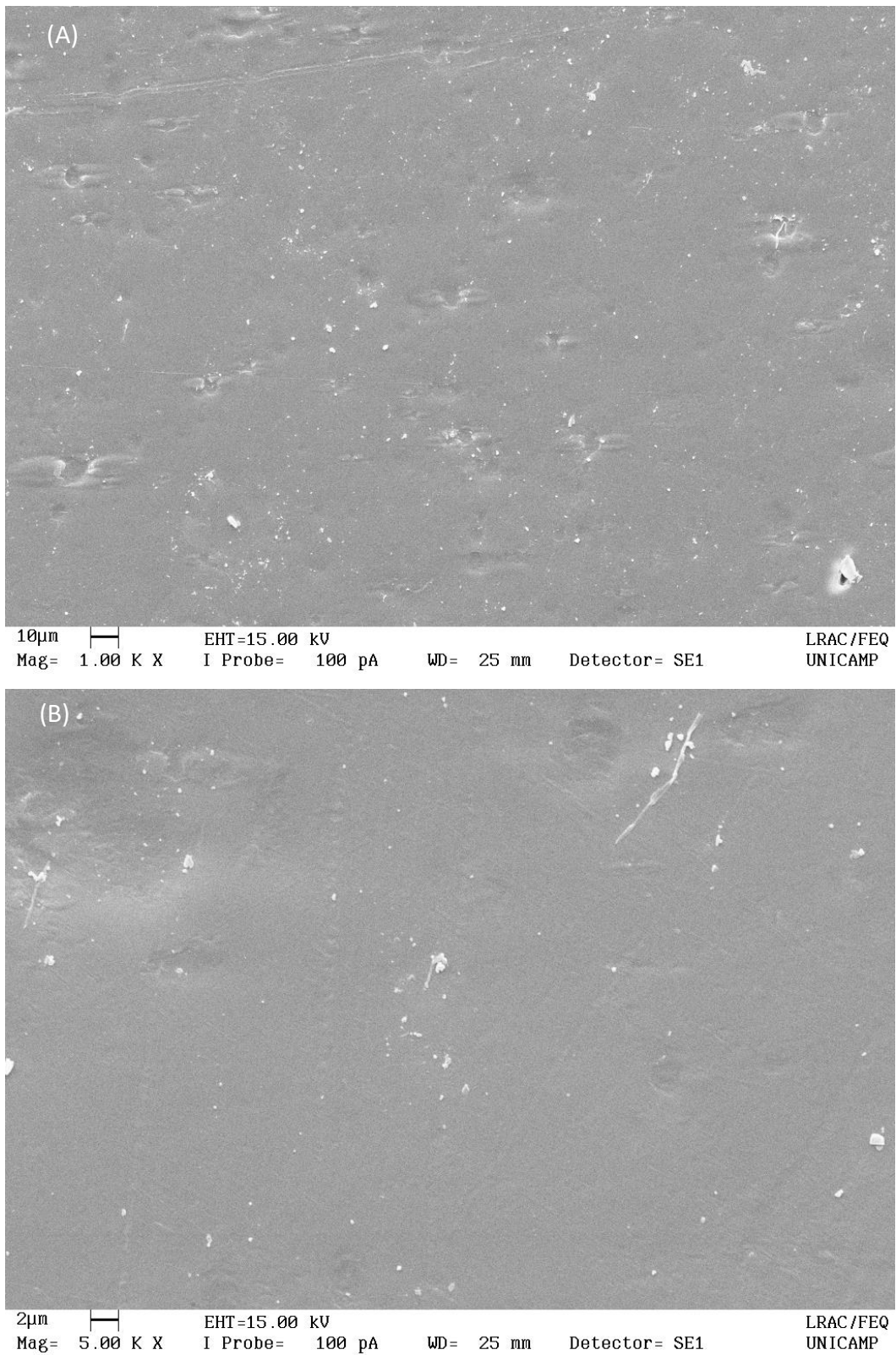
Nas Figuras 42 a 46 estão as análises morfológicas realizadas por microscopia eletrônica de varredura das amostras em forma de discos de PMMA Prístino e dos nanocompósitos 4% A38-2 e 4% C38-2. Os discos foram analisados em sua superfície e, também, fraturados em nitrogênio líquido para análise das secções transversais.

FIGURA 42: Micrografias eletrônicas da superfície dos discos de PMMA Prístico com ampliação de 1000x (A) e 5000x (B)



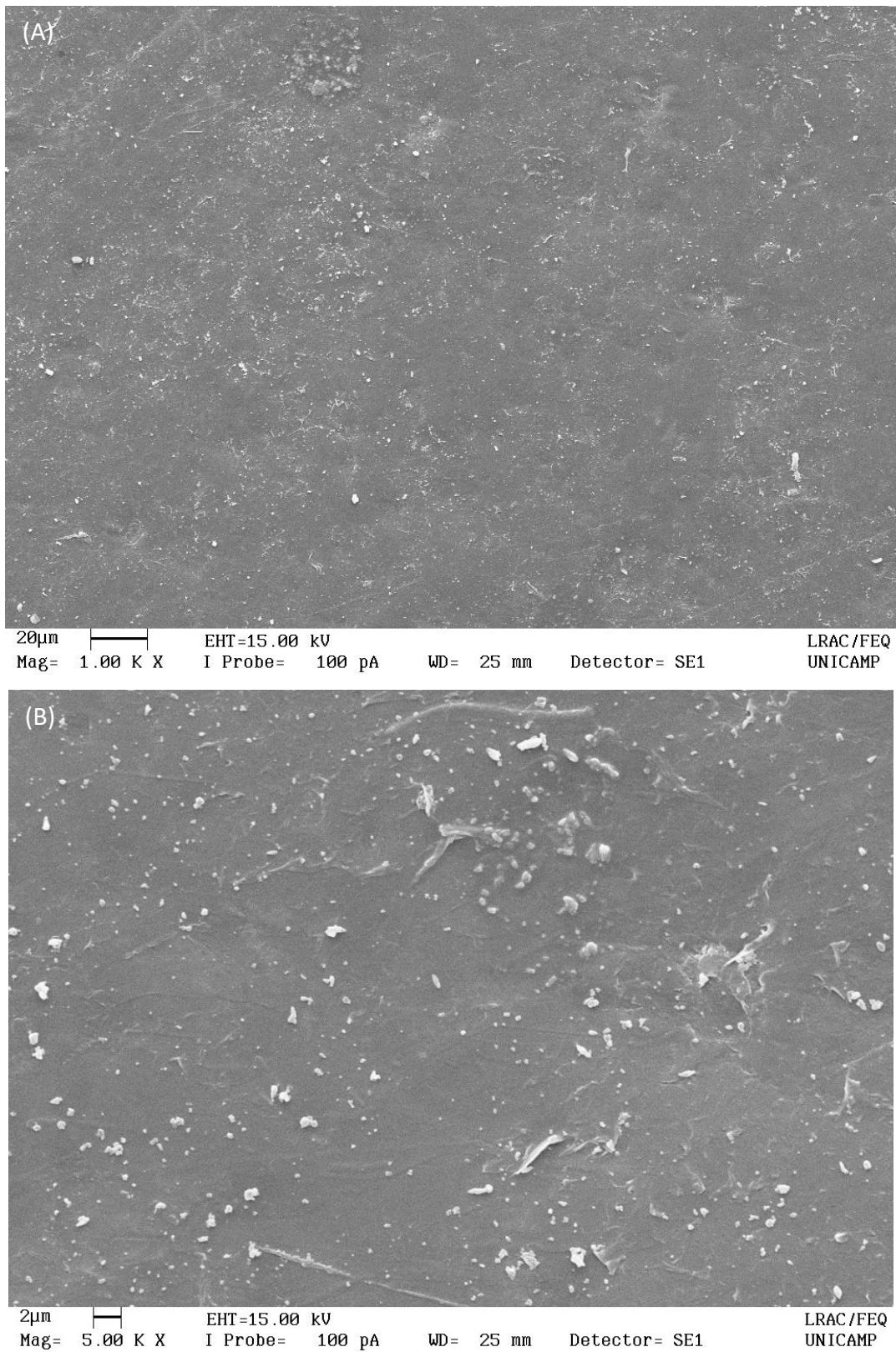
Fonte: Próprio autor

FIGURA 43: Micrografias eletrônicas da superfície dos discos do nanocompósito de PMMA/nanosílica 4% A38-2, ampliação de 1000x (A) e 5000x (B)



Fonte: Próprio autor

FIGURA 44: Micrografias eletrônicas da superfície dos discos do nanocompósito de PMMA/nanosilica-f 4% C38-2, ampliação de 1000x (A) e 5000x (B)



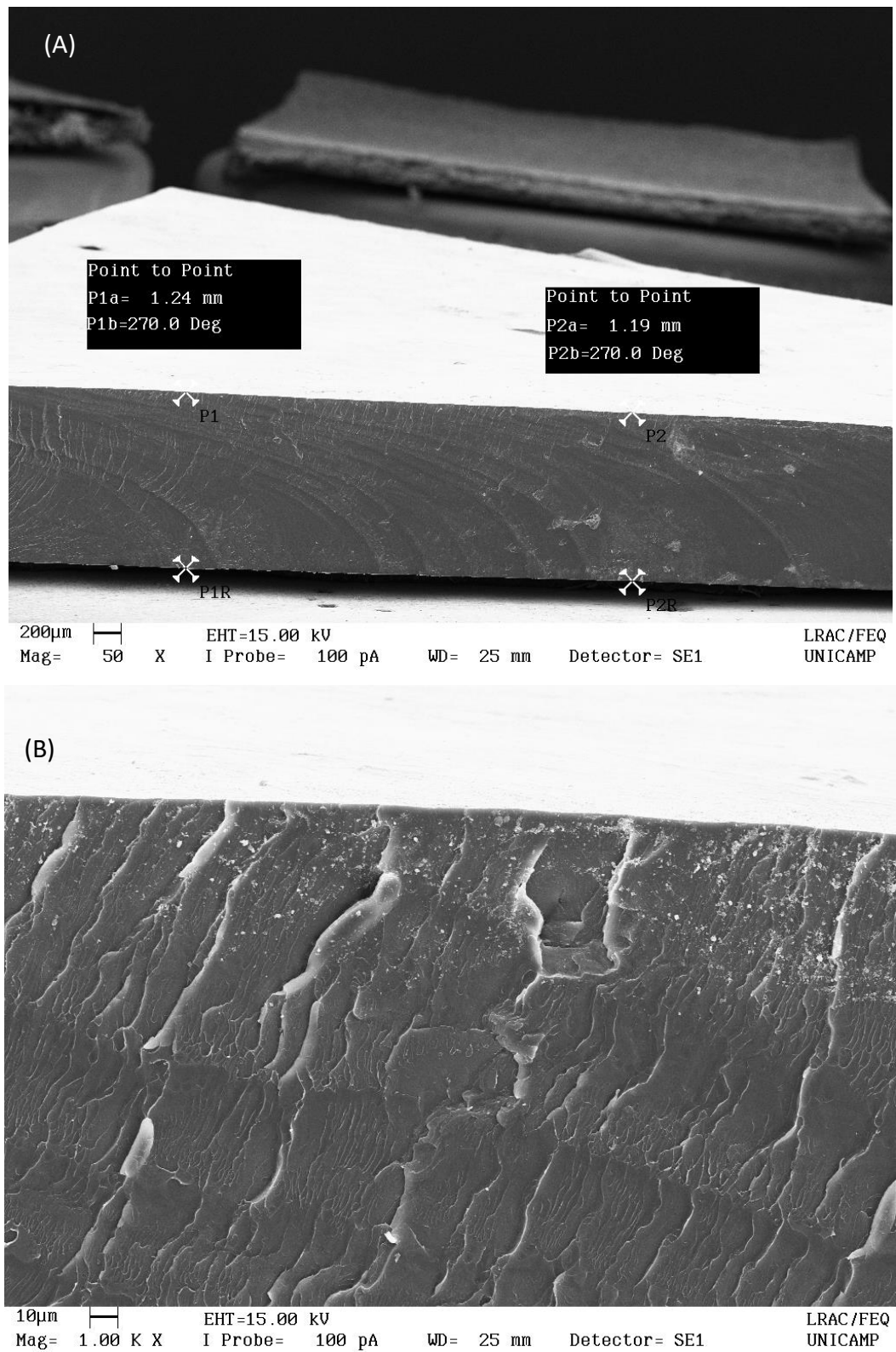
Fonte: Próprio autor

Nas micrografias realizadas nas superfícies dos nanocompósitos (Figuras 43 e 44) observa-se que a superfície do disco prensado da amostra 4% A38-2 apresenta melhor homogeneidade quando comparada à superfície da amostra 4% C38-2, que apresenta diversas irregularidades superficiais.

Estas irregularidades, ou falta de homogeneidade, podem ser atribuídas ao processo de moldagem por compressão e, possivelmente, à presença de agregados de partículas de *nanosílica-f*, provavelmente devido a uma dispersão inadequada das nanocargas funcionalizadas com PDMS. Isto é, a fraca afinidade química do PDMS com o PMMA compromete as interações entre nanopartículas e as cadeias da matriz polimérica, quando comparadas às interações entre as próprias nanopartículas, fazendo com que essas partículas formem agregados de maiores dimensões, gerando maiores imperfeições superficiais, não contribuindo tanto com o enrijecimento molecular nas cadeias do polímero e, por consequência, em suas propriedades (SONG, 2008).

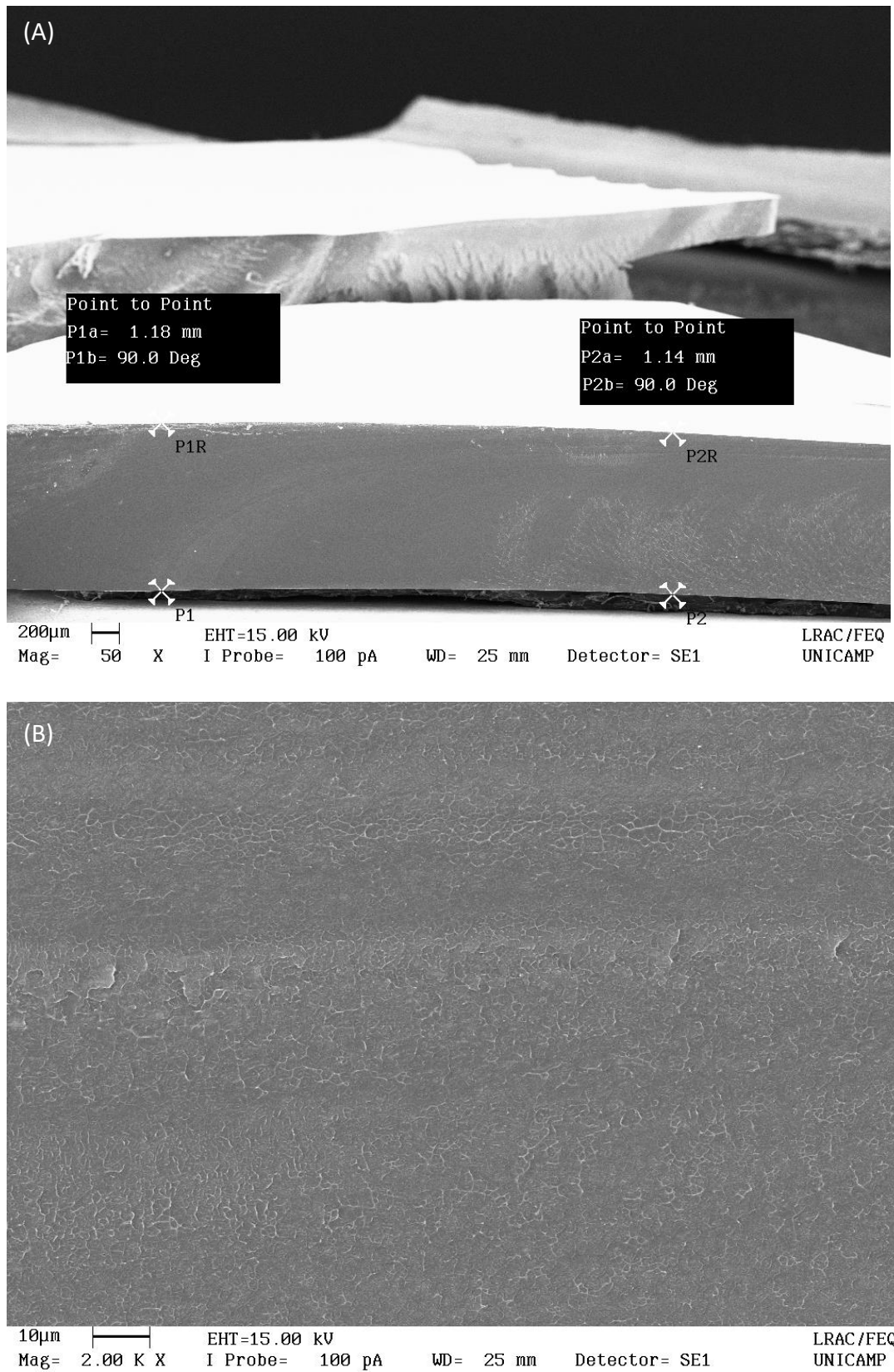
A fraca afinidade química do PDMS com o PMMA pode ser descrita através dos parâmetros de solubilidade desses polímeros, que representam as densidades de energias coesivas oriundas de suas estruturas químicas e mostram que polímeros estruturalmente semelhantes, ou seja, com valores semelhantes de parâmetros de solubilidade, irão ter mais interações entre si (KREVELEN & NIJENHUIS, 2009). O parâmetro de solubilidade do PMMA é de $9,3 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ (CANEVAROLO, 2006) enquanto que para o PDMS é de $7,3 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ (LEE, 2003), valores que diferem entre si em mais de $1,7 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$. Portanto, as estruturas químicas destes polímeros não devem apresentar interações expressivas entre si, não favorecendo a interação da *nanosílica-f* com a matriz polimérica de PMMA (CANEVAROLO, 2006), fato também observado nos resultados das análises de FT-IR, reologia de placas paralelas, transmitância no UV-Vis, índices de refração e difratometrias de raios-x.

FIGURA 45: Micrografias eletrônicas das secções transversais dos discos de PMMA Prístino, ampliação de 50x (A) e 1000x (B)



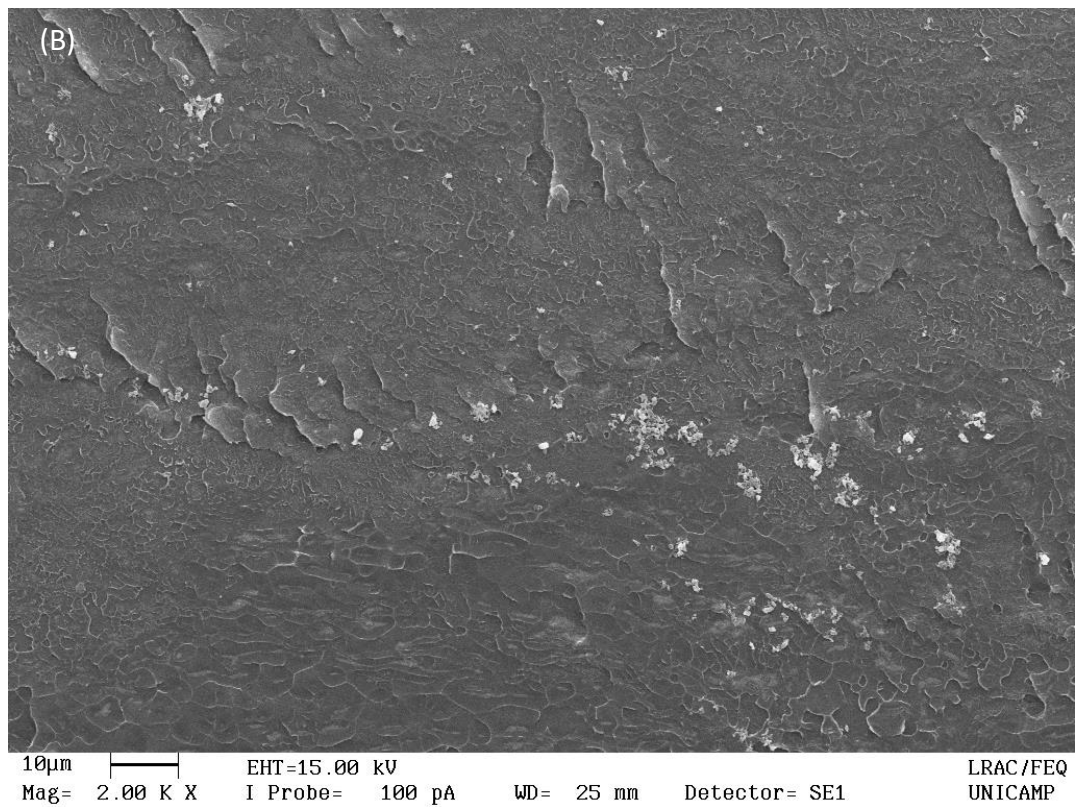
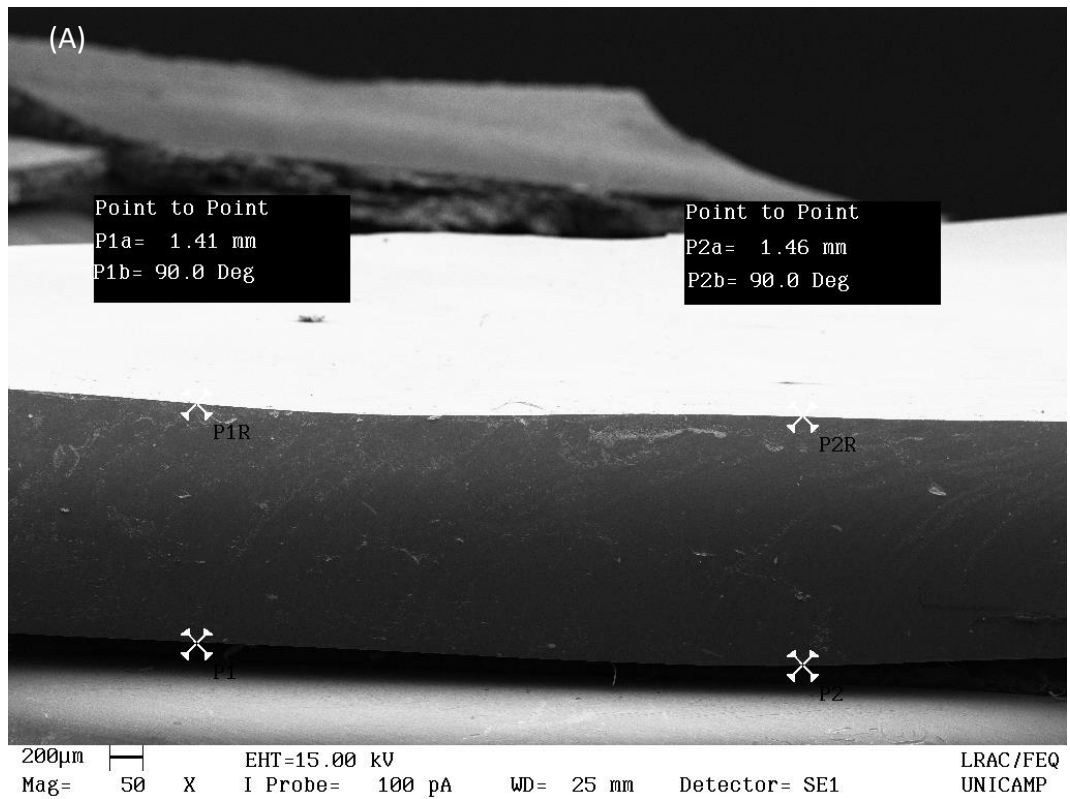
Fonte: Próprio autor

FIGURA 46: Micrografias eletrônicas das secções transversais dos discos do nanocompósito de PMMA/nanosílica 4% A38-2, ampliação de 50x (A) e 2000x (B)



Fonte: Próprio autor

FIGURA 47: Micrografias eletrônicas das secções transversais dos discos do nanocompósito de PMMA/nanosilica-f 4% C38-2, ampliação de 50x (A) e 2000x (B)



Fonte: Próprio autor

As micrografias realizadas nas secções transversais dos nanocompósitos (Figuras 46 e 47), observa-se também melhor homogeneidade da superfície de fratura da amostra 4% A38-2 em relação à amostra 4% C38-2. A morfologia da superfície da secção de fratura produzida no PMMA prístino é típica da superfície de fratura do PMMA. Este apresenta comportamento de falha frágil ou quebradiço, resultando em uma superfície com aparência de bandas de estrias proeminentes, semelhantes a “cirrocumulus”. Os padrões proeminentes na superfície de fratura do PMMA, vistos nas micrografias de maior resolução da Figura 45 (B), são atribuídos à formação e propagação de *crazes* ou microfibrilamentos. Os mecanismos de fratura frágil em polímeros vítreos, como o PMMA, são o microfibrilamento, ou *craze*, e o escoamento por bandas de cisalhamento localizado. Os *crazes* ocorrem quando há uma tensão de deformação hidrostática e a sua formação leva o material a ter um significativo aumento de volume localizado. Nucleiam na superfície da amostra de polímero, provavelmente devido a falhas, riscos, heterogeneidades ou imperfeições, e são ortogonais à concentração da tensão (KINLOCH & YOUNG, 1995)

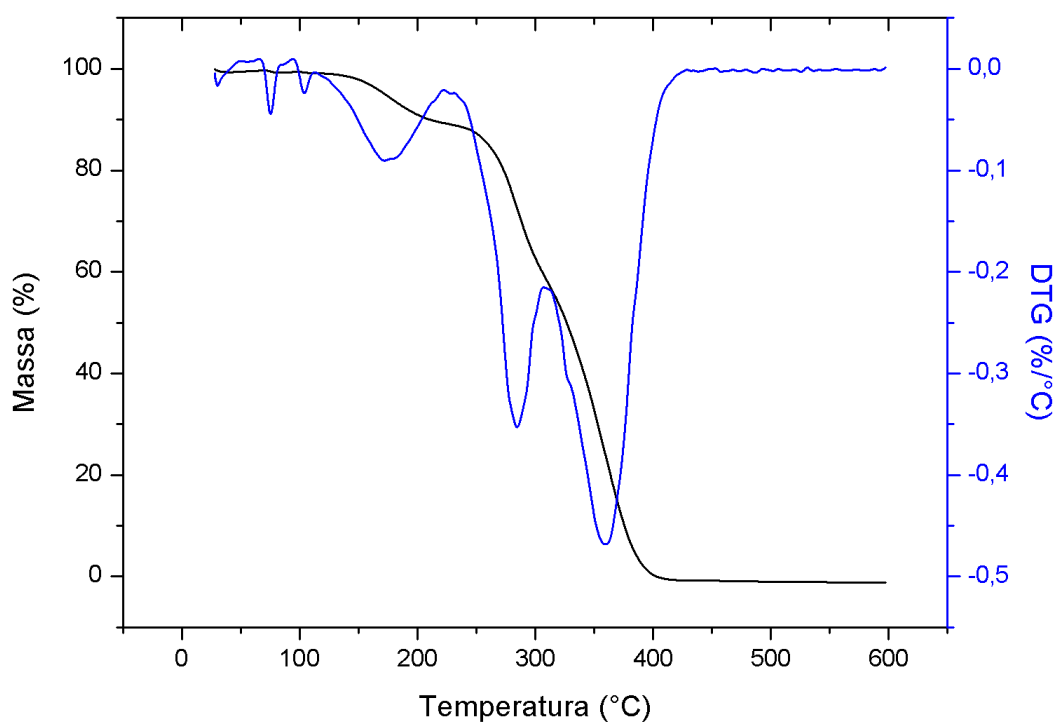
Por outro lado, as micrografias das secções transversais de fratura dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica (Figura 46 (B) e PMMA/nanosílica-f (Figura 47 (B) mostram, respectivamente, morfologias com padrões de estrias uniformes de dimensões muito reduzidas e com algumas estrias ainda proeminentes, em relação aos padrões observados no PMMA sem cargas, (mesma resolução do MEV). Isto sugere que as nanopartículas de sílica possam ter alterado as dimensões ou formações das microfibrilações na matriz de PMMA, em especial a *nanosílica* não-funcionalizada, nas condições de fratura criogênica realizada com as amostras.

ASH e colaboradores, 2002, sintetizaram nanocompósitos de PMMA e nanoalumina via polimerização *in situ* assistida por ultrassom, e observaram que as nanopartículas de alumina modificavam o modo de falha de frágil para dúctil destes nanocompósitos de PMMA. Estas mudanças na morfologia também podem ser observadas para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica. As micrografias MEV não evidenciaram a formação ou crescimento de microfibrilações nas secções de fratura dos corpos de prova após ensaios mecânicos sob tração, à temperatura ambiente, comportamento também observado nas fraturas das amostras deste trabalho. Os autores, destacaram uma importante contribuição das nanopartículas em promover um comportamento mecânico dúctil dos nanocompósitos de PMMA/alumina, obtendo significativa redução no módulo de elasticidade (Young), bem como extensa deformação plástica em relação ao PMMA sem carga (ASH *et al.*, 2002).

5.2.8.) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

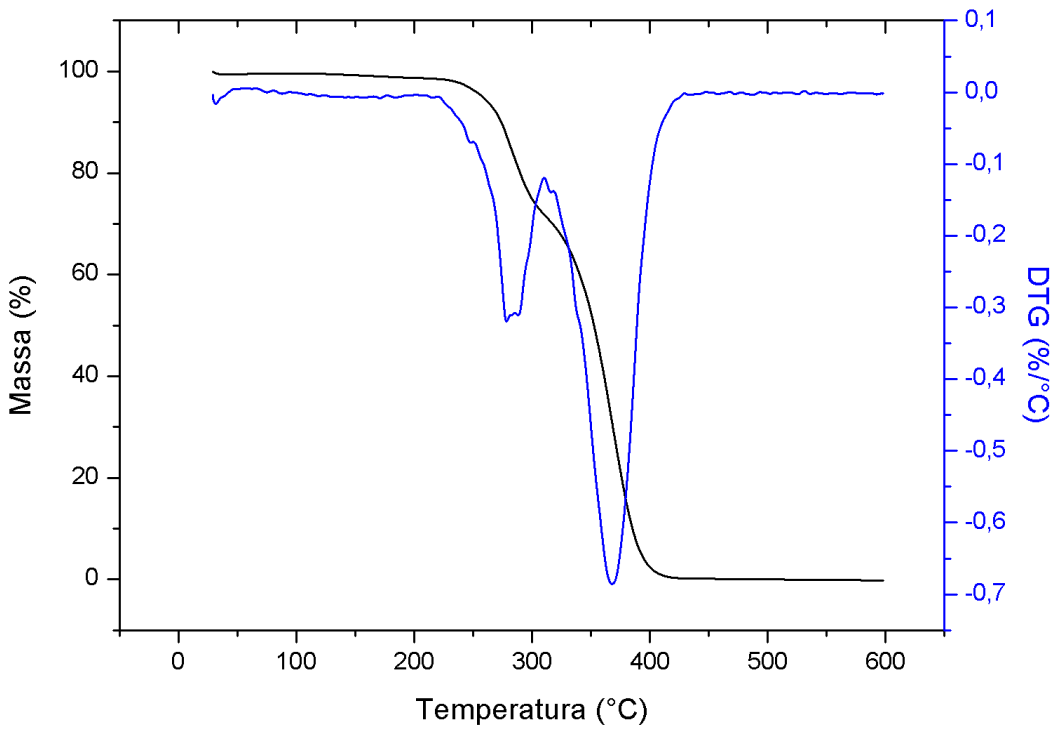
Análises termogravimétricas foram realizadas, sob atmosfera inerte (Nitrogênio gasoso), em amostras do PMMA Prístico e nas amostras de nanocompósitos em filmes (por *casting*) 2% A26, 2% A50, 6% A50, 2% C26, 2% C50 e 6% C50 e amostras produzidas via moldagem por compressão 4% A38-1 e 4% A38-2, devido à disponibilidade de equipamento. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 48 a 56 e na Tabela 11:

FIGURA 48: Curvas de TG e DTG da amostra de PMMA Prístico



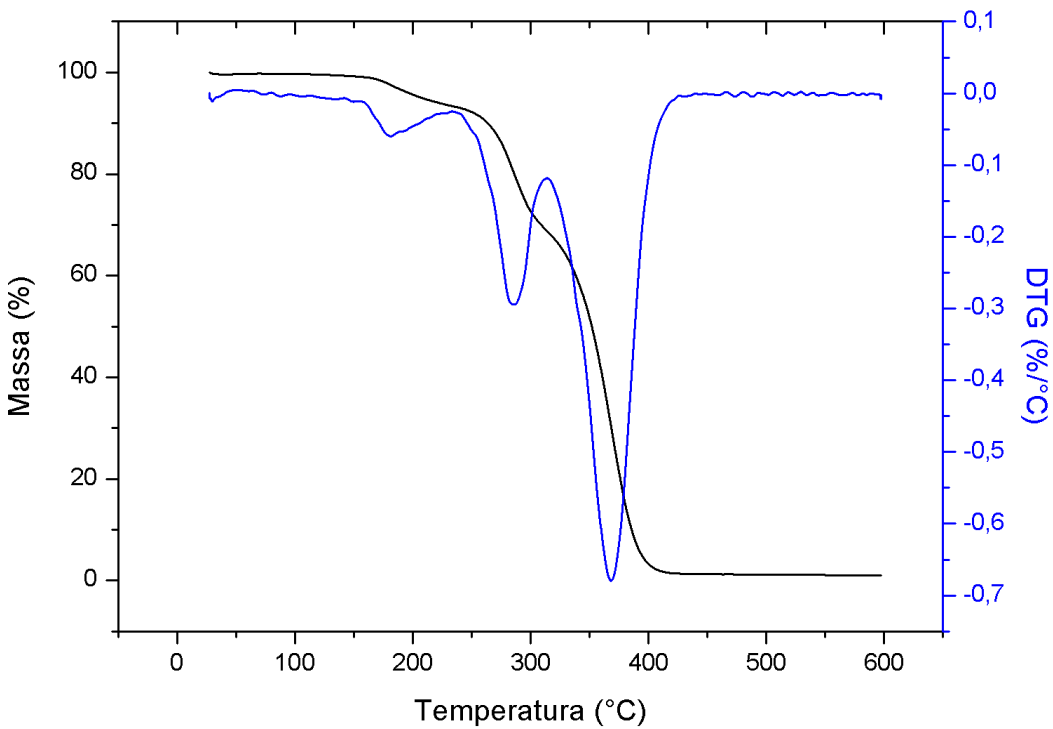
Fonte: Próprio autor

FIGURA 49: Curvas de TG e DTG da amostra 4% A38-1

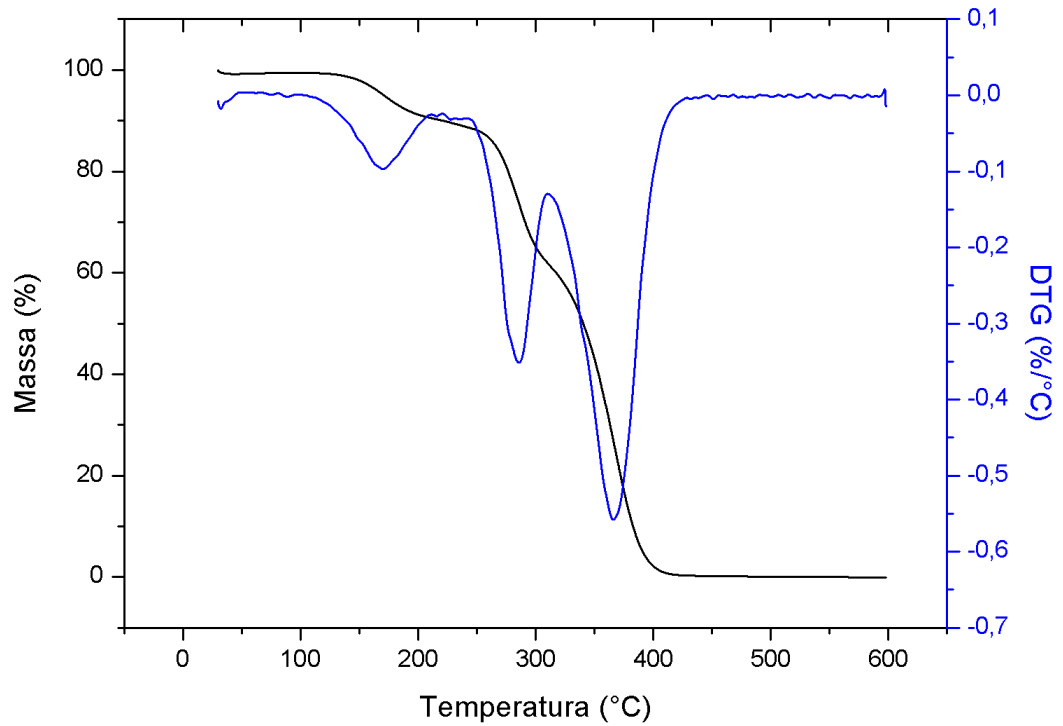


Fonte: Próprio autor

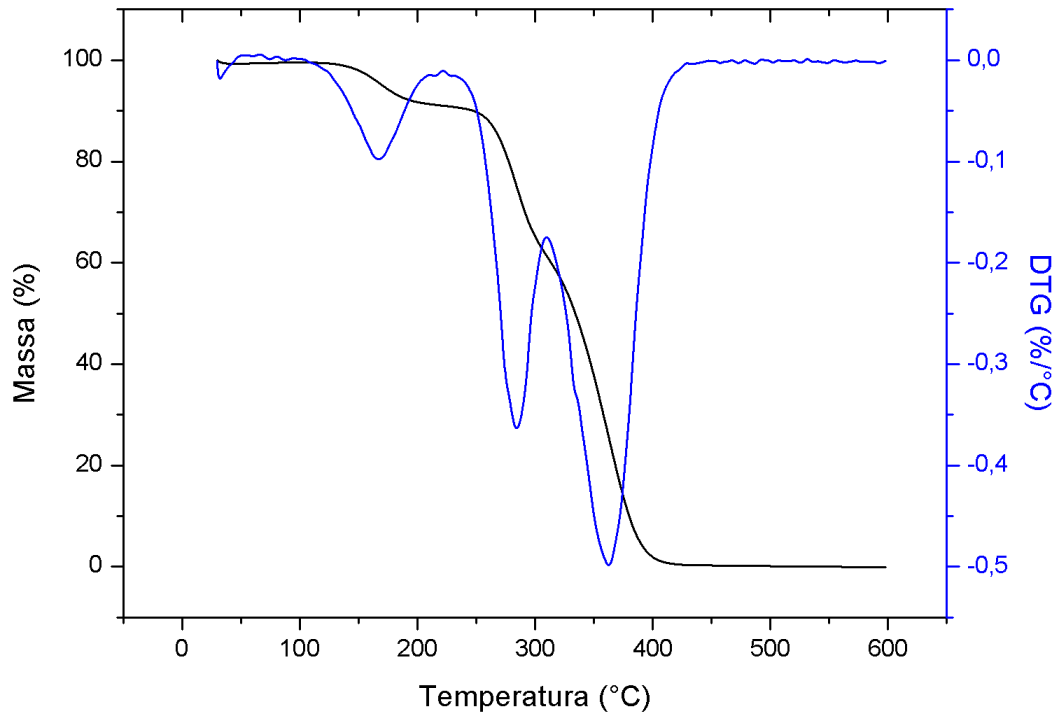
FIGURA 50: Curvas de TG e DTG da amostra 4% A38-2



Fonte: Próprio autor

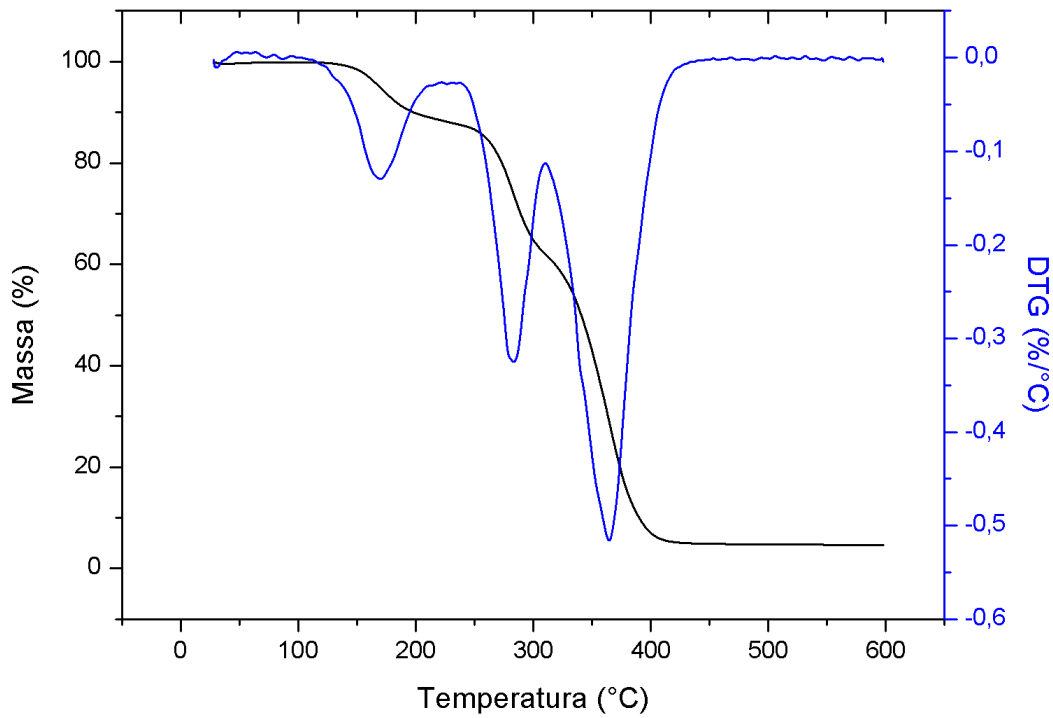
FIGURA 51: Curvas de TG e DTG da amostra de 2% A26%

Fonte: Próprio autor

FIGURA 52: Curvas de TG e DTG da amostra de 2% A50

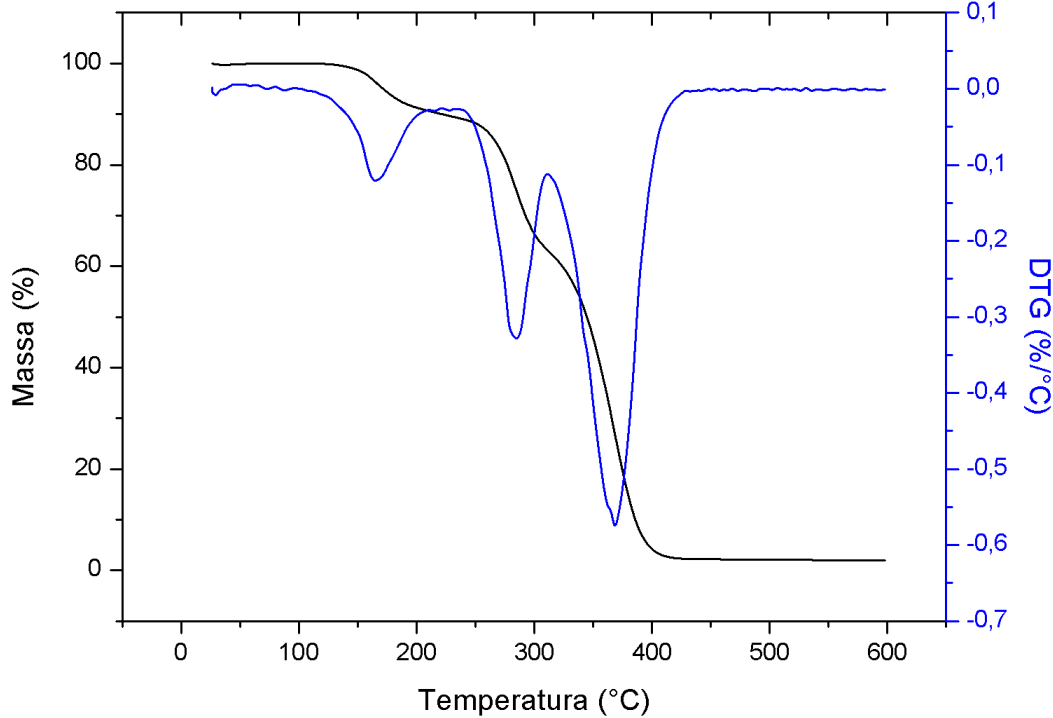
Fonte: Próprio autor

FIGURA 53: Curvas de TG e DTG da amostra de 6% A50

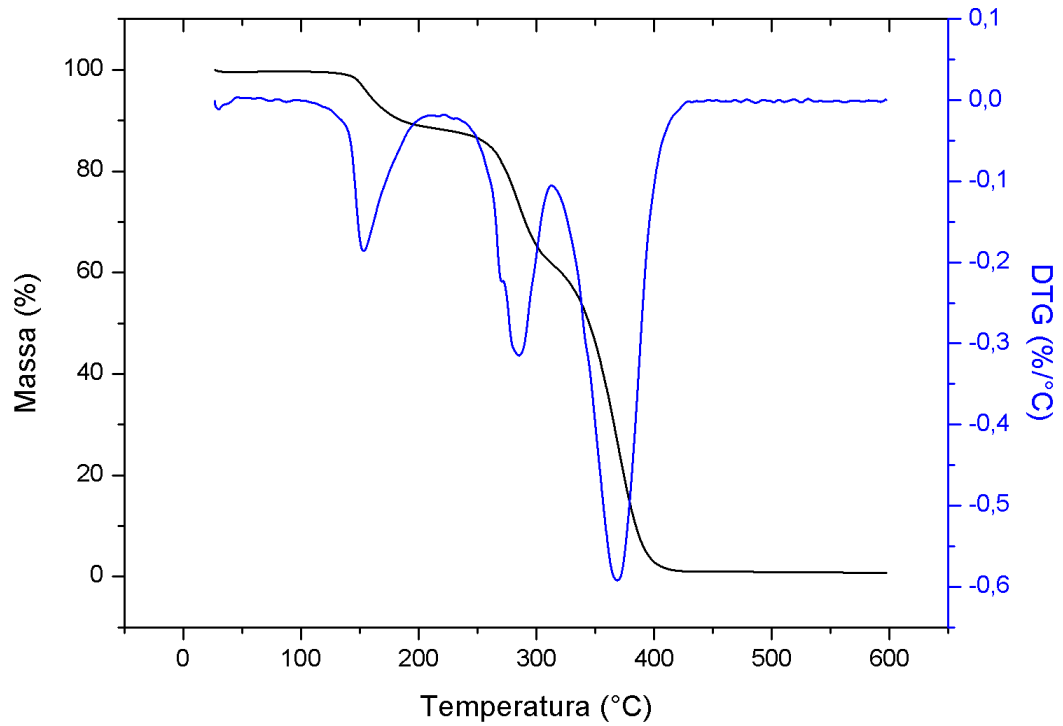


Fonte: Próprio autor

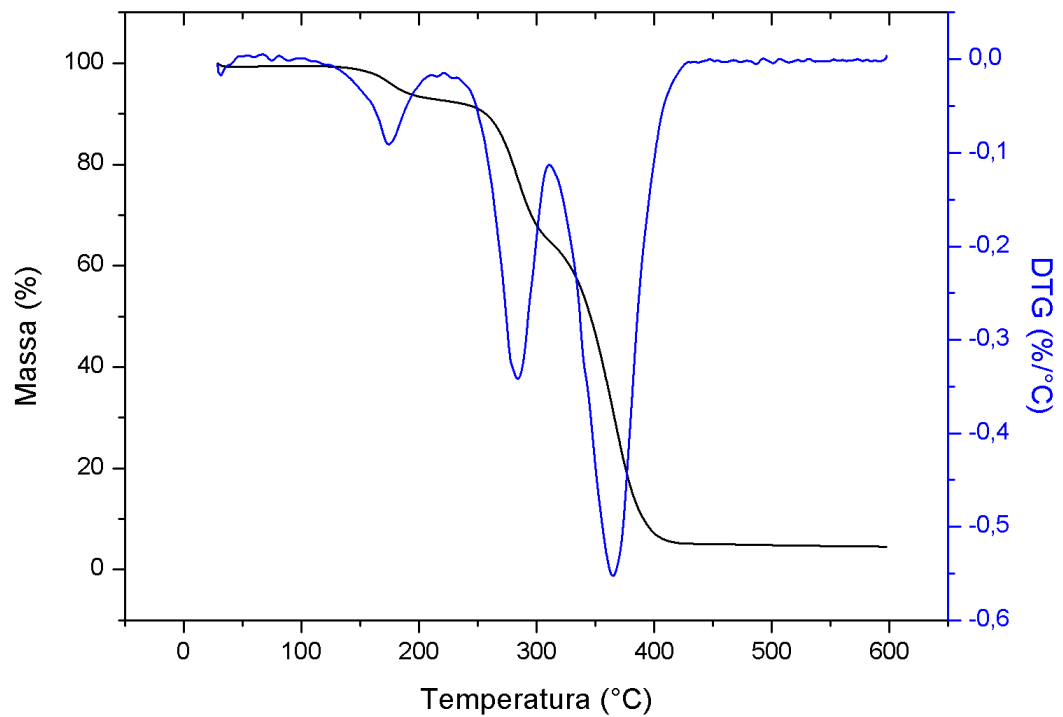
FIGURA 54: Curvas de TG e DTG da amostra de 2% C26



Fonte: Próprio autor

FIGURA 55: Curvas de TG e DTG da amostra de 2% C50

Fonte: Próprio autor

FIGURA 56: Curvas de TG e DTG da amostra de 6% C50

Fonte: Próprio autor

TABELA 11: Temperaturas de máxima variação de massa (1ª, 2ª e 3ª DTG) e intensidades relativas entre 2ª DTG e 3ª DTG para nanocompósitos de PMMA/nanosílica, PMMA/nanosílica-f e PMMA prístino:

Amostra	1º pico DTG (°C)	2º pico DTG (°C)	3º pico DTG (°C)	2º DTG/ 3º DTG
2% A26	170,2	285,7	365,8	0,63
2% A50	166,9	284,2	362,7	0,73
6% A50	169,8	283,3	364,4	0,63
4% A38-1(*)	-	287,6(**)	367,8	-
4% A38-2(*)	149,8	286,1	368,2	0,43
PMMA Prístino	171,9	284,4	359,7	0,75
2% C26	165,0	284,7	368,6	0,57
2% C50	153,2	285,2	368,7	0,53
6% C50	174,3	284,0	364,8	0,62

(*) Moldagem por compressão (**) Pico de DTG centrado entre 278 °C e 289 °C

Fonte: Próprio autor

As variações de massa abaixo de 220 °C, observadas em todas as curvas TG, podem ser atribuídas à iniciação da degradação por ligações cabeça-cabeça, menos estáveis ao longo da cadeia de PMMA, e a materiais voláteis (moléculas de solvente, mero residual ou oligômeros) aprisionados entre as cadeias poliméricas, liberados durante a transição vítrea à medida que elas ganham mobilidade (MCNEILL, 1968; KASHIWAGI *et al.*, 1986; KASHIWAGI *et al.*, 2003). Estes resultados podem ser correlacionados com a distribuição de massa molar do PMMA sintetizado nas mesmas condições deste estudo com ultrassom, em trabalho precedente neste mesmo grupo de pesquisa por BRESSANIN, 2017. No trabalho citado, investigou-se o efeito do ultrassom na polimerização radicalar do PMMA com 38% de amplitude da sonda. As análises TGA foram feitas com amostras retiradas de filmes obtidos por casting, mesmo método de preparação de filmes utilizado neste trabalho. Na Figura 71 do Anexo IV são apresentadas as curvas TG e DTG obtidas por BRESSANIN (2017), para a amostra de PMMA sem cargas com 38% de amplitude de sonda, onde o primeiro pico na curva de DTG se dá em torno de 130 °C.

Verificou-se que as curvas de distribuição de massa molecular, medidas via cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) apresentam-se estendidas à esquerda, provavelmente devido a moléculas com menor comprimento de cadeia.

No estudo da degradação térmica dos PMMA sintetizados neste trabalho foram considerados, portanto, o segundo e terceiro estágios, com resultados de 284,4 °C para o segundo pico e 359,7 °C para o terceiro pico na curva de DTG. Estes resultados estão próximos aos que BRESSANIN (2017) obteve, sendo o segundo pico por volta de 285 °C e o terceiro pico entre 350°C e 375°C (Figura 71 do Anexo IV). O segundo pico está relacionado à despolimerização iniciada pelas terminações das cadeias, insaturações, originadas por reações de terminação por desproporcionamento na polimerização. O terceiro pico está associado à cisão aleatória da cadeia principal (HIRATA, KASHIWAGI & BROWN, 1984; McNEILL, 1968). Isso ocorre pois as insaturações presentes nas terminações das cadeias de polímeros obtidos por polimerização radicalar introduzem instabilidade. Já polímeros sintetizados por polimerização aniônica, não apresentam essas insaturações e são estáveis até temperaturas mais altas (McNEILL, 1968).

Neste trabalho não foi realizado um estudo comparativo entre as temperaturas máximas de conversão de massa para o PMMA prístino sintetizado sem e com sonicação (38% de amplitude). Entretanto, BRESSANIN, 2017, realizou esse estudo e observou um aumento entre 15 °C e 20 °C na temperatura na qual o terceiro pico da curva DTG aparece. Isto é, o processo de sonicação provavelmente contribuiu para o aumento da temperatura de máxima taxa de conversão de massa no estágio associado à cisão aleatória de cadeias. McNEILL, 1968, estudou o efeito da massa molecular numérica média (M_n) na estabilidade térmica do PMMA preparado por polimerização radicalar. No estágio associado à cisão aleatória de cadeias, observou-se menor temperatura de máxima conversão de massa para massas molares superiores. O deslocamento na posição da temperatura máxima de conversão para amostras com diferentes massas molares é uma consequência do mecanismo de degradação, associado à cisão aleatória das cadeias poliméricas. Esse comportamento em função de M_n também foi observado por KASHIWAGI *et al.*, 1986, durante a degradação acima de 300 °C, em atmosfera de nitrogênio, para o PMMA obtido por polimerização radicalar.

Os resultados de massas molares de PMMA obtidos por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) por BRESSANIN, 2017 (Tabela 13 do Anexo V), estão de acordo com as considerações feitas por McNEILL, 1968, para estágio associado à cisão aleatória de cadeias, uma vez que as amostras de PMMA sintetizadas na presença de ultrassom apresentaram uma

diminuição do valor de M_n em relação ao PMMA sintetizado sem ultrassom e temperatura do pico associado à cisão aleatória de cadeias deslocado para maiores valores. Embora a aplicação de energia ultrassônica na polimerização favoreça fenômenos de transferência de massa, levando a maiores conversões do mero e aumento da taxa global de polimerização, observa-se uma diminuição de M_n conforme reportado na literatura. Isto ocorre devido ao aumento do número de radicais gerados e também à degradação das cadeias poliméricas pelas ondas de choque do ultrassom.

Continuando a análise dos resultados da Tabela 11, observa-se que o segundo pico de temperatura de máxima conversão de massa para o estágio de despolimerização não apresentou diferenças significativas entre as amostras em estudo (2% A26, 2% A50, 4% A38-1, 4% A 38-2, 6% A50, 2% C26, 2% C50 e 6% C50), apresentando valores próximos à temperatura para o PMMA Prístino. Todavia, para o estágio de cisão aleatória de cadeias, as amostras já apresentaram valores entre 5 °C e 7 °C maiores na temperatura máxima de conversão de massa em comparação ao PMMA Prístino, como verificado em resultados anteriores por MORGAN *et al.*, 2000 e KASHIWAGI *et al.*, 2003.

SALADINO *et al.*, 2012, produziram nanocompósitos de PMMA, por intercalação no fundido, com diferentes teores (1%, 2% e 5% em massa) de nanosílica funcionalizada com grupos metila e estudaram a cinética de degradação térmica em atmosfera inerte via TGA. Observaram que as nanopartículas atuam como catalizadores no processo de degradação, não alterando o mecanismo de polimerização. A baixas taxas de conversão a Energia de Ativação é relativamente maior para o PMMA sem carga, 185 kJ/mol versus 165 kJ/mol (20% de conversão). Invertendo-se o comportamento a altas taxas de conversão, 210 kJ/mol para o PMMA/nanosílica funcionalizada versus 180 kJ/mol (80% de conversão). A degradação do polímero ocorre a temperaturas mais altas na presença da sílica funcionalizada, deslocando-se para temperatura superiores com o aumento do teor de sílica. Os autores assumiram que isso é devido à interação entre os dois componentes, que ocorre na interface através dos grupos carboxílicos do polímero, verificado por medidas de RMN (Ressonância Magnética Nuclear).

Portanto, ainda que neste trabalho não tenha sido conduzido um estudo completo das estabilidades térmicas para todas as amostras dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica e PMMA/nanosílica-*f*, os resultados obtidos para as temperaturas máximas de conversão de massa nos estágios de despolimerização e de cisão aleatória de cadeias são corroborados pelos trabalhos de MORGAN *et al.*, 2000; KASHIWAGI *et al.*, 2003; SALADINO *et al.*, 2012 e BRESSANIN, 2017. Isto é, as nanopartículas de sílica não alteraram significativamente a

estabilidade térmica do PMMA, ainda que um pequeno aumento nas temperaturas máximas de conversão de massa no estágio de cisão de cadeias.

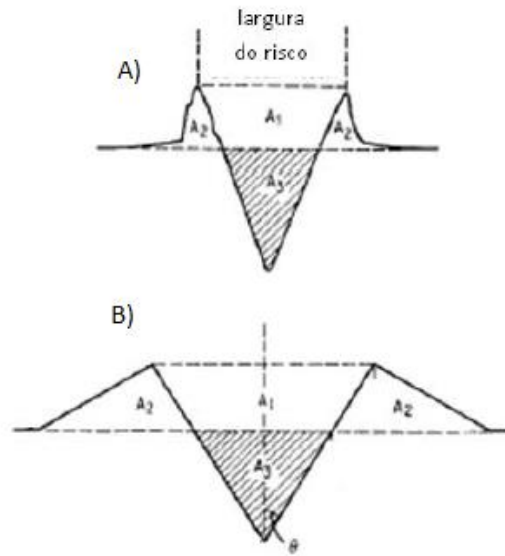
Na Tabela 11 tem-se ainda os resultados das razões entre as intensidades relativas dos picos de conversão ($\%/^{\circ}\text{C}$) dos estágios de despolimerização e de cisão de cadeias nas curvas da primeira derivada da termogravimetria (DTG) para cada amostra. Isto é, valores que representam a relação de magnitude entre estes dois mecanismos de degradação térmica nas amostras de PMMA prístino e dos nanocompósitos. Observa-se que o PMMA prístino apresenta o maior valor desta razão ($2^{\circ}\text{DTG}/3^{\circ}\text{DTG}$), o que significa ser o estágio de despolimerização responsável por uma parte maior da conversão de massa nesta amostra quando comparada aos nanocompósitos de PMMA. Os valores menores de $2^{\circ}\text{DTG}/3^{\circ}\text{DTG}$ apresentados pelas amostras de nanocompósitos demonstram que as nanosílicas, funcionalizadas ou não, tendem a reduzir a reação de despolimerização do PMMA em relação à reação de cisão de cadeias, tornando-se o mecanismo predominante de conversão de massa. Por sua vez, como foi mencionado, a temperatura máxima de cisão de cadeias (3°DTG) apresentou um discreto aumento de cerca 8°C devida ao efeito das interações da nanosílica. Observa-se, nos filmes produzidos por *casting*, que os nanocompósitos de PMMA com *nanosílica* não funcionalizada tendem a apresentar razões $2^{\circ}\text{DTG}/3^{\circ}\text{DTG}$ discretamente maiores (0,63 a 0,73) do que os nanocompósitos com a *nanosílica-f* (0,52 a 0,63). Provavelmente, a interação do PMMA com os grupos de PDMS da nanosílica funcionalizada tenham diminuído a conversão a baixas taxas ($\%/^{\circ}\text{C}$) em relação às altas taxas, conforme observado por SALADINO *et al.*, 2012. Observou-se também que, para a amostra 4% A38-2, o mecanismo de cisão de cadeias foi mais expressivo, possivelmente devido também à moldagem por compressão, porém, as diferenças causadas pelos processos de produção de discos e filmes não foram consideradas neste estudo.

5.2.9.) ENSAIOS TRIBOLÓGICOS POR ESCLEROMETRIA

Ensaio tribológico por esclerometria foram realizados nos discos obtidos por moldagem por compressão de amostras de PMMA Prístino, de nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e de PMMA/*nanosílica-f*. Pode-se definir desgaste abrasivo como o “*deslocamento de material causado pela presença de partículas duras que estão entre, ou foram incorporadas a uma, ou ambas as superfícies em movimento relativo, ou pela presença de protuberâncias duras em uma ou nas duas superfícies que se movimentam uma em relação a outra*” (ZUM GAHR, 1987). Em polímeros, o desgaste abrasivo é caracterizado quando a deformação de sua superfície excede seu limite elástico, dando origem a fenômenos superficiais como corte, sulcagem ou rasgamento do material em questão (KAWAKAME & BRESSAN, 2000).

No caso dos ensaios realizados neste trabalho, o desgaste abrasivo é causado por uma ponta abrasiva na forma de um indentador. O mecanismo de desgaste abrasivo ocorre na forma linear produzindo riscos nas amostras, onde se formam um sulco central, se levantam “ombros” nas laterais e uma “proa” a frente deste sulco, comportamento padrão observado para abrasão de materiais dúcteis (BUTTERY, 1970) como pode ser visto na Figura 57:

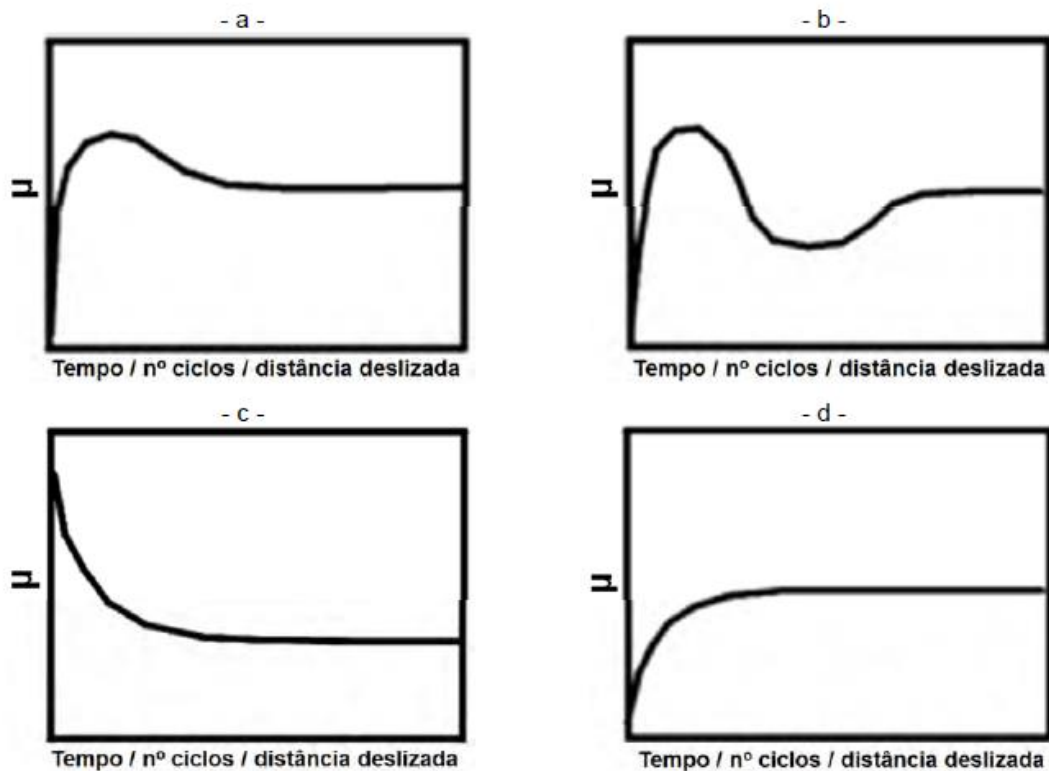
FIGURA 57: Mecanismo de desgaste abrasivo por risco típico. (A) representação de um risco real. (B) Representação teórica de um risco.



Fonte: BUTTERY, 1970

Nos primeiros momentos do contato entre a ponta abrasiva e a superfície a sofrer a abrasão, parâmetros como coeficiente de atrito e força de atrito demonstram grandes instabilidades quando avaliados. Essas instabilidades nos parâmetros estão dentro de um regime denominado como regime transiente ou *running in*, (BLAU, 2005) e as consequências deste regime podem ser vistas quando propriedades do material que sofre a abrasão são expressas de forma gráfica, conforme representado na Figura 58. Essa instabilidade ocorre devido às irregularidades superficiais e diversos tipos de cisalhamento que causam irregularidades no coeficiente de atrito nos primeiros momentos da abrasão (BLAU, 2005).

FIGURA 58: Efeitos do *running in* no coeficiente de atrito de um material.



Fonte: BLAU, 2005

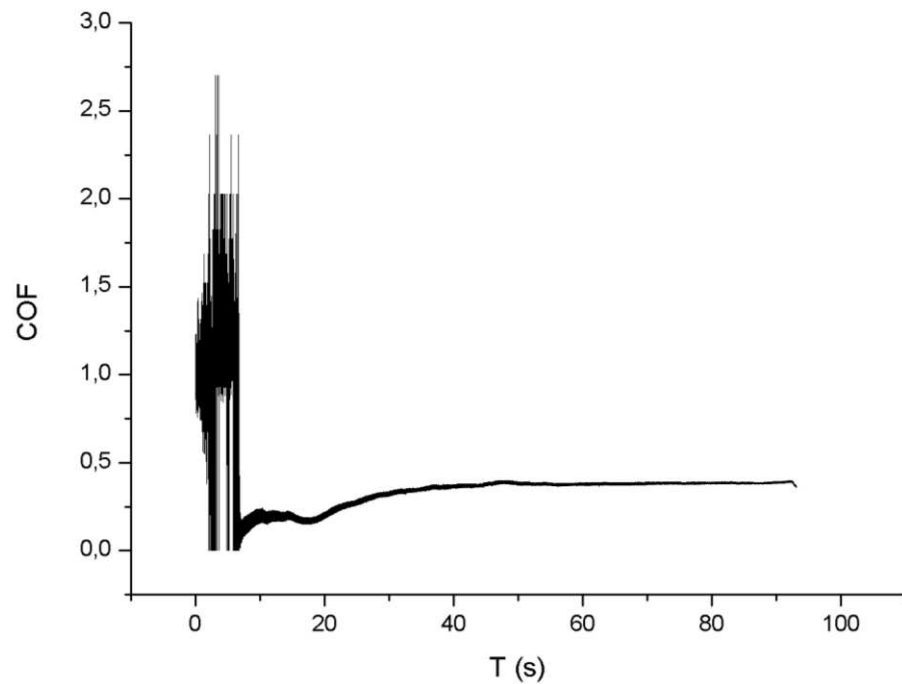
Para nanocompósitos poliméricos, estudos mostram que a presença de nanopartículas na matriz atuam aumentando a dureza de sua superfície quando comparado a um polímero sem cargas, enquanto diminui o desgaste e a fricção experimentados pelo nanocompósito (BROSTOW *et al.*, 2010).

Os resultados deste trabalho são apresentados na Tabela 12, em termos das medidas realizadas ao término do processo abrasivo, após 92 s, na taxa de 0,032 m/s (média de 3 riscos de 3 mm cada por amostra): profundidades dos sulcos realizados, o coeficiente de atrito médio e a força de atrito média. Nas Figuras 59 a 67 são apresentadas as curvas do coeficiente de atrito, força de atrito e profundidade dos riscos em função do tempo de ensaio para as amostras de PMMA Prístico, e nanocompósitos de PMMA/nanosílica e PMMA/nanosílica-f, 2% A50 e 2% C50 respectivamente. Os resultados das demais amostras, com as três repetições, são apresentadas no Apêndice II, Figuras 78 a 119.

TABELA 12: Coeficientes de atrito médios e força de atrito médios a 92 s e profundidade média dos riscos para as amostras de PMMA Prístino e nanocompósitos de PMMA/nanosílica e PMMA/nanosílica-f (resolução do instrumento: 10^{-4})

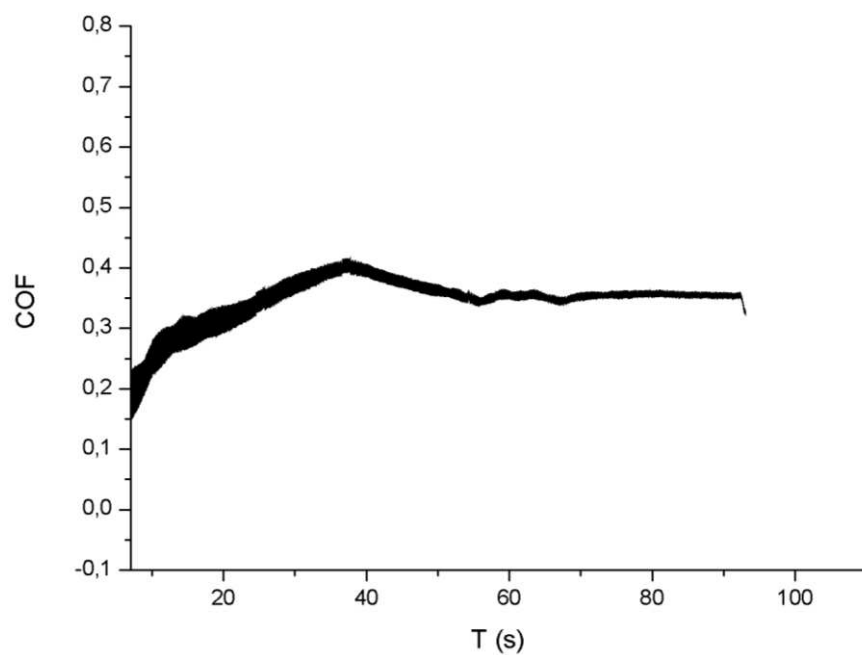
Amostra	Coeficiente de atrito $ _{92\text{ s}}$	Desvio padrão	Força de atrito $ _{92\text{ s}}$ (N)	Desvio padrão	Profundidade dos riscos (mm)	Desvio padrão
2% A26	0,3821	$\pm 0,011$	15,1542	$\pm 0,452$	0,2220	$\pm 0,023$
6% A26	0,3524	$\pm 0,002$	14,0407	$\pm 0,092$	0,2209	\pm
2% A50	0,3602	$\pm 0,025$	14,1221	$\pm 0,846$	0,2080	\pm
6% A50	0,3543	$\pm 0,009$	14,0733	$\pm 0,480$	0,3248	$\pm 0,030$
4% A38-1	0,3892	$\pm 0,025$	15,3379	$\pm 1,248$	0,1780	$\pm 0,029$
4% A38-2	0,3578	$\pm 0,039$	14,2348	$\pm 1,496$	0,3500	$\pm 0,099$
4% A38-3	0,3074	$\pm 0,006$	12,1915	$\pm 0,452$	0,5081	$\pm 0,062$
PMMA Prístino	0,4191	$\pm 0,023$	16,2259	$\pm 0,656$	0,7787	$\pm 0,184$
2% C26	0,3577	$\pm 0,012$	14,0942	$\pm 0,3412$	0,1540	
6% C26	0,3458	$\pm 0,008$	13,5898	$\pm 0,408$	-	-
2% C50	0,3462	$\pm 0,011$	13,7502	$\pm 0,622$	0,1880	\pm
6% C50	0,3242	$\pm 0,024$	12,7634	$\pm 1,012$	0,1786	$\pm 0,051$
4% C38-1	0,4196	$\pm 0,040$	16,8070	$\pm 1,429$	0,1496	$\pm 0,037$
4% C38-2	0,3558	$\pm 0,020$	14,0361	$\pm 0,771$	0,1848	$\pm 0,046$
4% C38-3	0,4332	$\pm 0,039$	16,8884	$\pm 1,491$	0,1589	$\pm 0,063$

Fonte: Próprio autor

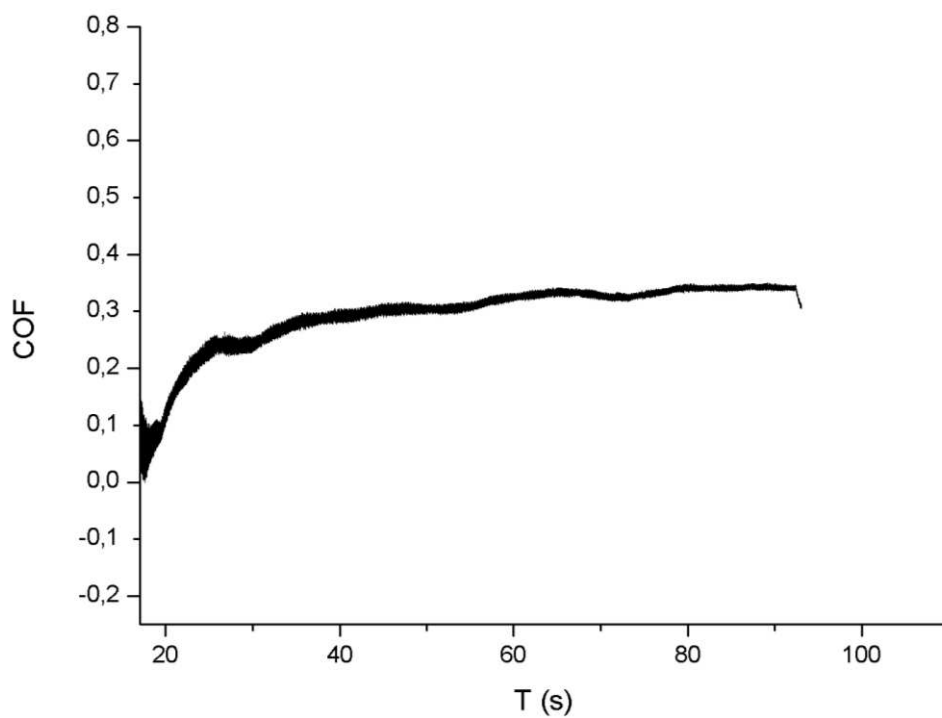
FIGURA 59: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra PMMA prístino

Fonte: Próprio autor

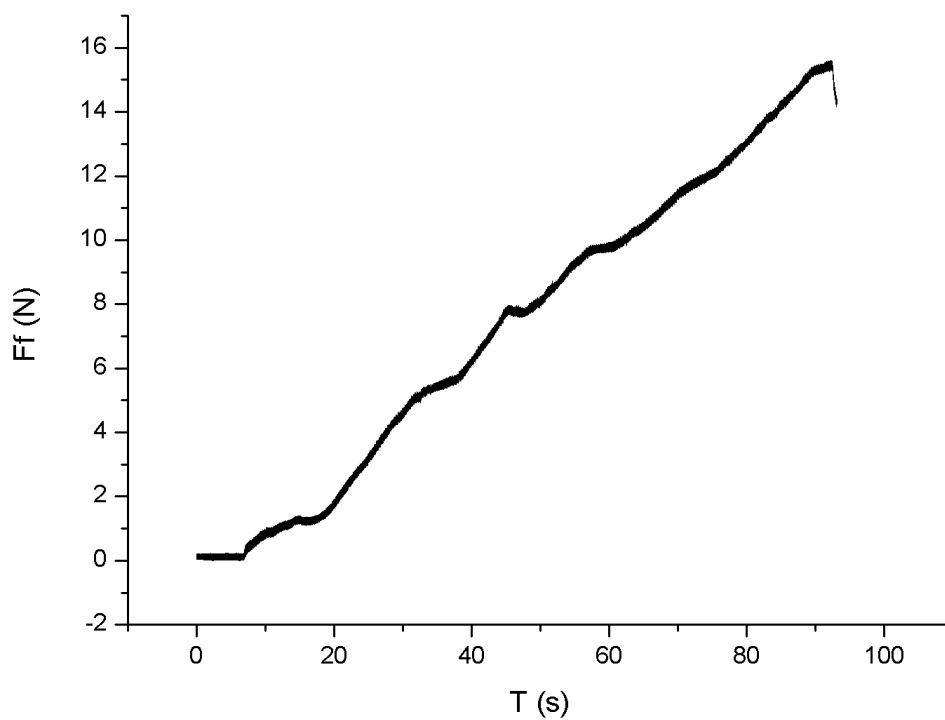
Na Figura 59, é possível verificar, nos primeiros segundos do ensaio, a instabilidade do regime *running in* causada pelas irregularidades superficiais do disco submetidos ao ensaio, conforme comportamento visto na Figura 58 – b (BLAU, 2005).

FIGURA 60: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% A50

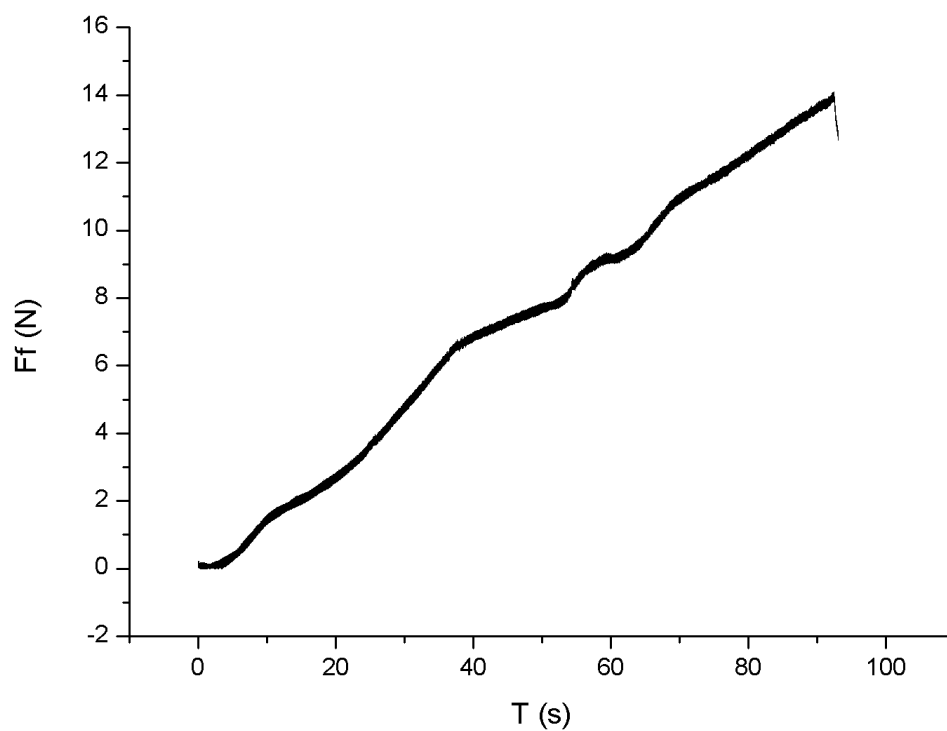
Fonte: Próprio autor

FIGURA 61: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% C50

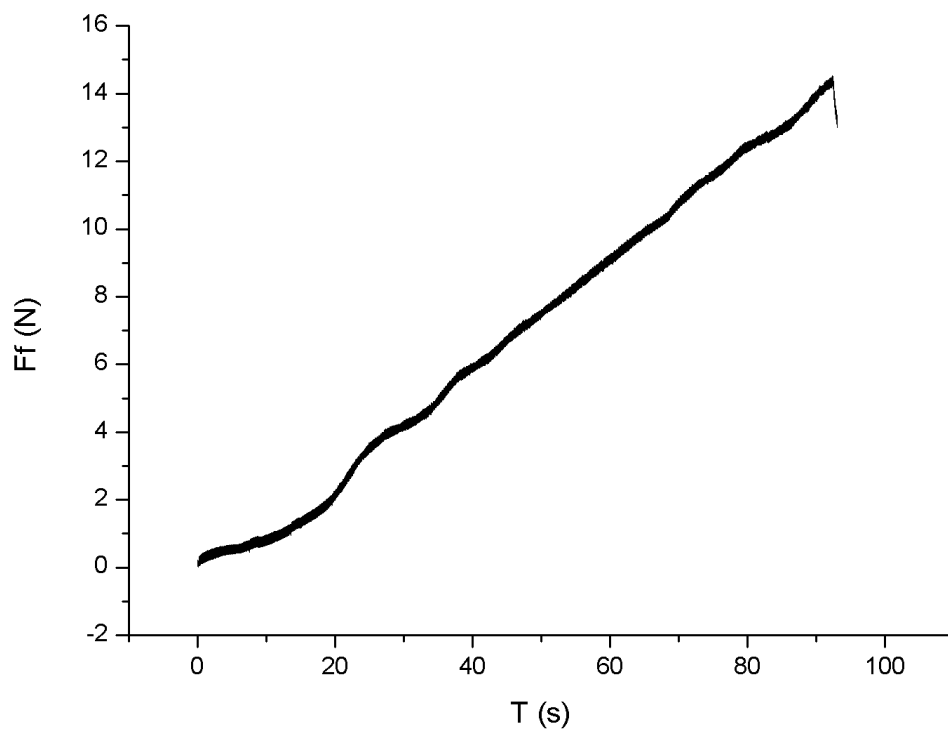
Fonte: Próprio autor

FIGURA 62: Força de atrito vs. tempo para a amostra PMMA prístino

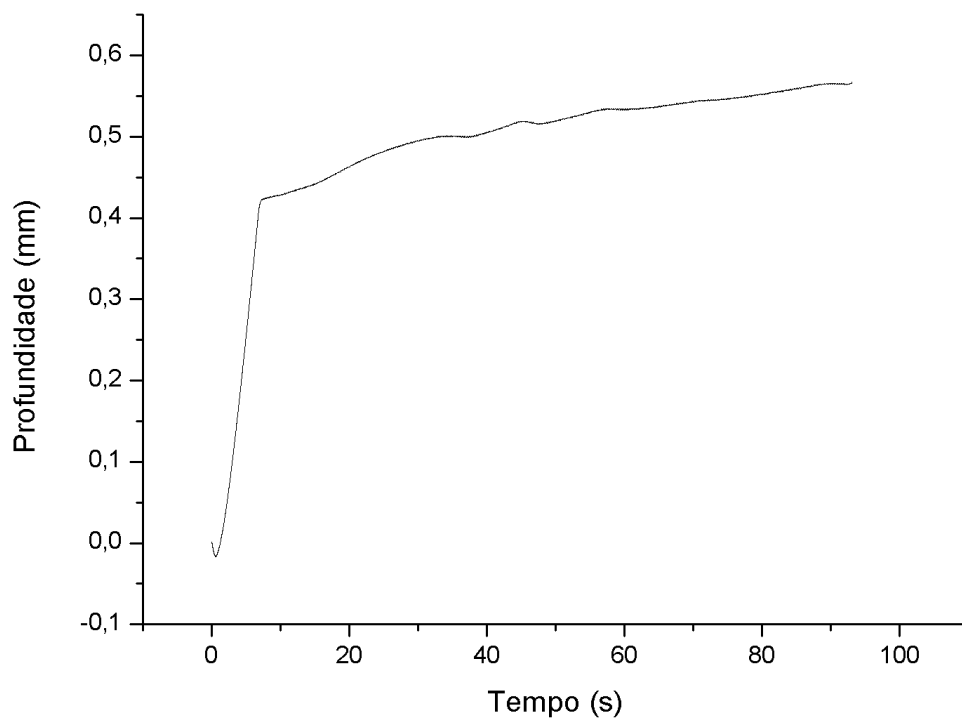
Fonte: Próprio autor

FIGURA 63: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% A50

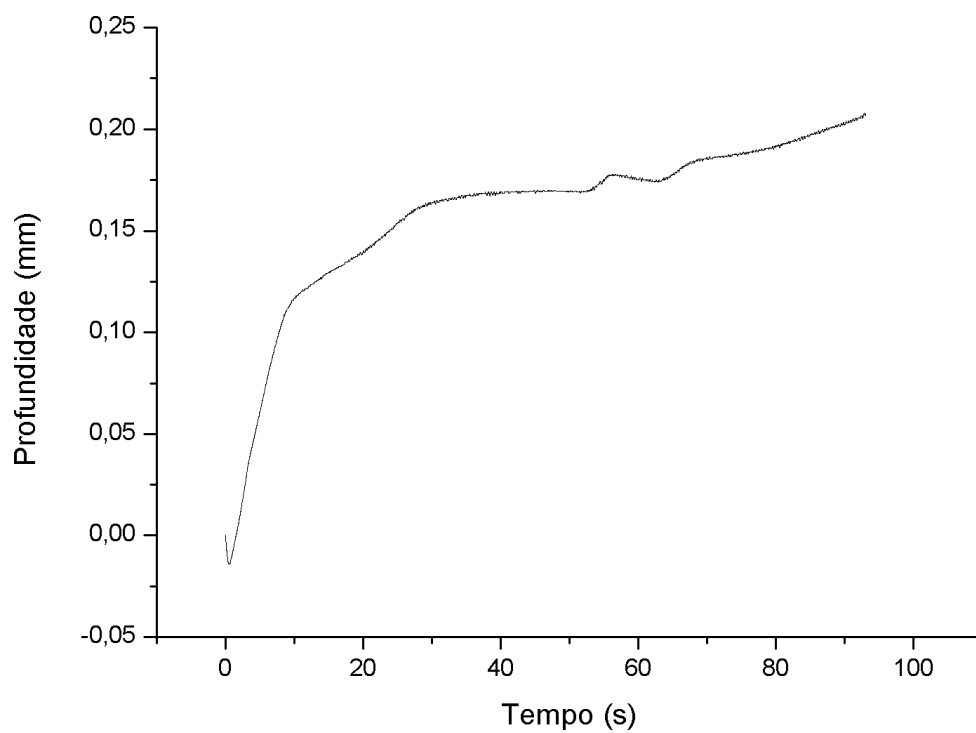
Fonte: Próprio autor

FIGURA 64: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% C50

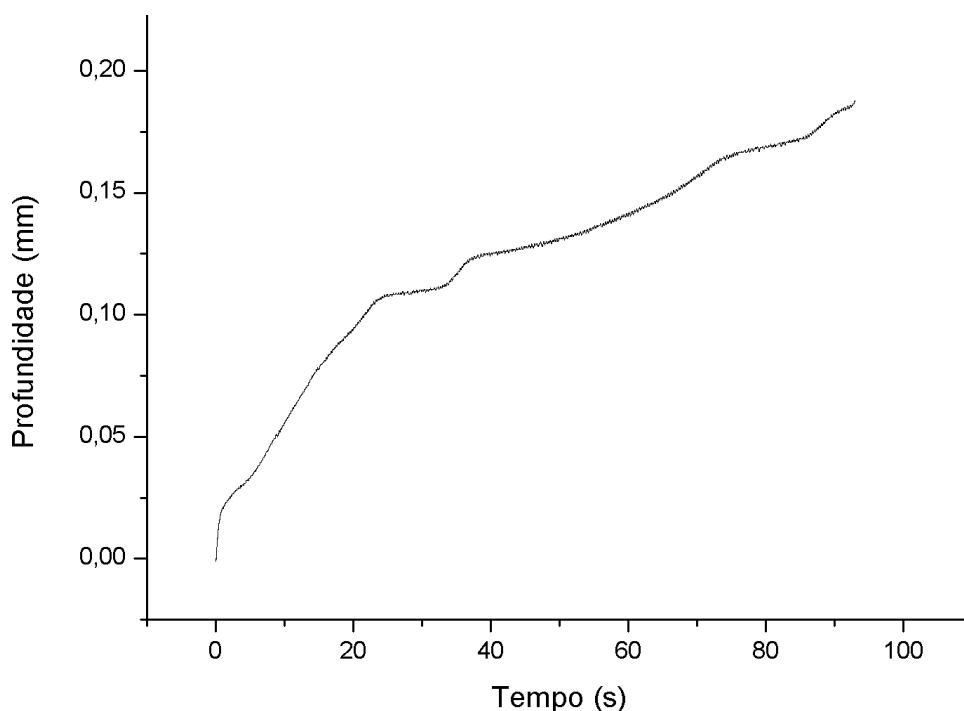
Fonte: Próprio autor

FIGURA 65: Profundidade do risco vs. tempo para a amostra PMMA prístino

Fonte: Próprio autor

FIGURA 66: Profundidade do risco vs. tempo para a amostra 2% A50

Fonte: Próprio autor

FIGURA 67: Profundidade do risco vs. tempo para a amostra 2% C50

Fonte: Próprio autor

Não há resultados de profundidade média dos riscos para a amostra 6% C26 pois as profundidades para os 3 riscos foram superiores a 1,00 mm, o que não faz sentido físico, pois os discos moldados por compressão têm 1,00 mm de espessura. Optou-se, assim, por excluir estes resultados, uma vez que nenhuma das amostras foi completamente perfurada nos ensaios, atribuindo o motivo a ruídos e erros experimentais.

Nas Figuras 59 a 64, observa-se que os nanocompósitos tendem a apresentar menores valores de coeficientes de atrito e de forças de atrito quando comparados ao PMMA prístino ao final dos ensaios, o que também é verificado na Tabela 12. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato de que a presença das nanocargas alteraram a dureza superficial dos nanocompósitos através da diminuição da interação das matrizes de PMMA com o endentador, fazendo com que uma massa menor fosse arrastada durante o risco (CHANG *et al.*, 2007). Este fato se comprova pela menor profundidade dos riscos dos nanocompósitos comparados ao PMMA prístino.

Das Figuras 59 a 64 e 78 a 107 (Apêndice II), observam-se oscilações e ruídos expressivos nos experimentos, ainda que as amostras apresentem perfis semelhantes de curvas de coeficiente de atrito e da força de atrito, ambos em função do tempo. Isto poderia ser atribuído

tanto à falta de homogeneidade da superfície das amostras devido ao processo de moldagem por compressão, quanto à uma possível formação de agregados das nanocargas nas amostras.

Ao confrontar os resultados dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* com os dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*, na Tabela 12, observa-se que os valores de coeficientes de atrito e de forças de atrito não são estatisticamente diferentes ao final dos ensaios (ANOVA com 90% de confiança). Ainda que seja possível notar uma tendência dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* a apresentarem valores discretamente mais baixos nas amostras 2% C26, 2% C50, 6% C26 e 6% C50. Isso poderia estar associado possivelmente a uma maior interação entre as nanopartículas de *nanosílica-f*, o que causa a formação de agregados dentro da estrutura dos nanocompósitos que se separam e desagregam quando o indentador deforma plasticamente a amostra (BELY *et al.*, 1982; RONG *et al.*, 2003). Tal fenômeno, provavelmente, promove redução da força e do coeficiente de atrito através de um efeito lubrificante com o destacamento destas partículas durante a deformação produzida pelo risco (RONG *et al.*, 2001; CHANG *et al.*, 2007). Tal comportamento não é visto nas amostras 4% C38-1 e 4% C38-3, provavelmente devido ao processo de moldagem dos discos que gerou irregularidades superficiais.

Estatisticamente, não se observa relação significativa entre os níveis de nanocargas e de amplitude de ultrassom com as respostas de coeficiente de atrito e força de atrito tanto para nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* quanto para os de PMMA/*nanosílica-f*. Porém, os resultados de profundidade média dos riscos (Tabela 12) mostram que todos os nanocompósitos tiveram valores de profundidade inferiores que o PMMA prístino, indicando que a presença das nanocargas alterou a rigidez superficial dos nanocompósitos; isto é, promoveu aumento da resistência à deformação plástica do PMMA (BROSTOW *et al.*, 2010), corroborando os resultados já observados nas análises de MEV. Observam-se, ainda, menores profundidades de risco nas amostras de nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* quando comparadas às amostras dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*. Nas Figuras 108 a 119 (Apêndice II), são observadas mudanças nos perfis das curvas de profundidades dos riscos em função do tempo de ensaio. O PMMA prístino apresenta, ao início do ensaio, uma expressiva curva de crescimento nas profundidades do risco em comparação com os nanocompósitos, que tendem a apresentar uma curva com menor inclinação. Essa mudança pode ser sutil, ao compararmos as Figuras 65 e 110 (Apêndice II), ou mais expressiva, quando comparamos as Figuras 65 e 117 (Apêndice II), por exemplo. Tal fato pode ser atribuído a um possível efeito lubrificante dos

agregados de nanocargas que se destacam quando a amostra é riscada (RONG *et al.*, 2001; CHANG *et al.*, 2007).

Os resultados de menores profundidades do risco para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica podem ser vistos nas amostras 2% A50 e 4% A38-1, já para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica-*f*, nas amostras 2% C26 e 4% C38-1. Isto corrobora a tendência já vista em resultados com outras análises deste trabalho: amostras com menores teores de nanocargas apresentam melhores resultados, provavelmente devido a uma melhor dispersão das nanopartículas e menor formação de agregados por interações inter-partículas (RONG *et al.*, 2003). Todavia, mesmo nas amostras de nanocompósitos de PMMA/nanosílica-*f* com menores teores de nanocargas, vê-se que a dispersão não foi tão adequada, como observado nas análises reológicas e espectroscopia no UV-Vis.

Trabalhos complementares devem ser propostos para realizar novas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies das amostras de nanocompósitos submetidas às deformações plásticas no ensaio de risco. Isto é, verificar a hipótese de uma provável diminuição de *crazes* na superfície deformada, resultando na melhoria da resistência ao risco destes nanocompósitos de PMMA e nanosílica, tal como foi visto por ASH *et al.*, 2002, nos seus trabalhos com nanocompósitos de PMMA e nanoalumina. O mecanismo de desgaste do PMMA poderá também ser avaliado quanto ao seu modo: microsulcamento, microcorte, microlascamento ou microtrincamento.

SILVA, 2013, realizou estudos com compósitos de PMMA e sílica amorfa precipitada (micrométrica, não funcionalizada) utilizando dois tipos de PMMA um comum e outro elastomérico, processados por extrusão e moldagem por injeção. Ele verificou um aumento da dureza Rockwell M de $76,2 \pm 1,9$ a $80,2 \pm 0,8$ com o aumento do teor de sílica de 1% a 5%, em massa, na matriz de PMMA comum ($68,0 \pm 0,7$ sem sílica). Observou, também, alterações no mecanismo de desgaste com o aumento do teor de sílica passando de microsulcamento para microcorte, e até microtrincamento com o aumento da dureza do compósito de PMMA comum e sílica. Concluindo que houve uma melhoria nas propriedades dos compósitos de PMMA e sílica quanto à resistência de abrasão e ao risco, esta medida pela redução na largura média dos riscos.

Por outro lado, é importante salientar que rigidez de um material não pode ser confundida com a sua dureza, estas duas propriedades possuem significados mecânicos distintos. A rigidez é uma medida absoluta da coesão interna do material, próxima às condições de equilíbrio, onde

a energia potencial é mínima (COSTA, 2011). A absorção de energia no regime elástico acontece, através das alterações infinitesimais das distâncias e ângulos de ligação das macromoléculas do polímero. No regime elástico, as tensões no material aumentam a energia potencial das macromoléculas. Por sua vez, a dureza é uma medida relativa da resistência à penetração do indentador fora do regime elástico, geralmente, no regime plástico do material, onde há deslizamentos cisalhantes entre as macromoléculas (COSTA, 2011).

6) CONCLUSÕES

As análises de FTIR – ATR mostraram que houve êxito em sintetizar tanto os nanocompósitos quanto o PMMA prístino. Mostrou também que não há diferenças expressivas entre os espectros resultantes do PMMA sem cargas e dos espectros dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*, cujas cargas aparentam estar bem dispersas. Porém, verifica-se também picos referentes à sílica nos espectros das amostras de PMMA/*nanosílica-f*, possivelmente devido à dispersão não adequada da nanocarga nas amostras analisadas, formando agregados por interações inter-partículas.

Tais diferenças entre os espectros de PMMA/*nanosílica* e PMMA/*nanosílica-f* puderam ser notadas tanto para as amostras com menor amplitude de sonda de ultrassom quanto para a maior amplitude, sugerindo que, para as amostras de PMMA/*nanosílica*, o ultrassom foi eficiente em dispersar as nanopartículas tanto na menor quanto na maior amplitude de sonda. Contudo, o mesmo não ocorre nas amostras de PMMA/*nanosílica-f*, pois, na maior amplitude de sonda também foram detectados picos de sílica.

As análises por reometria de placas paralelas, em regime oscilatório a baixas taxas de cisalhamento, mostraram que há melhorias nos módulos de armazenamento (G'), de perdas (G''), e na viscosidade complexa (η^*) dos nanocompósitos quando comparados ao PMMA prístino. Em especial, nos menores níveis de teor de nanosílica utilizados, por apresentarem os maiores aumentos nessas propriedades. Provavelmente, indicando que as amostras com menores teores de nanocargas atingiram níveis mais adequados de dispersão destas nanopartículas na matriz de PMMA. Os nanocompósitos com *nanosílica* (não-funcionalizada) apresentaram maiores ganhos de propriedades (exemplo: $G' \sim 1,0$ kPa, amostra 2% A50) quando comparados com os nanocompósitos com *nanosílica-f*, ($G' \sim 0,6$ kPa, amostra 2% C50). Possivelmente, a funcionalização da *nanosílica-f* com PDMS não tenha sido favorável para a melhoria da sua dispersão na matriz, gerando menos enrijecimento molecular nas cadeias da matriz que as nanopartículas sem funcionalização. A análise de variância (90% de confiança) das respostas G' , G'' e η^* dos nanocompósitos com a *nanosílica-f* mostrou que há interação significativa entre as variáveis: teor de *nanosílica-f* e nível de amplitude do ultrassom. Por outro lado, não foi verificada interação significativa nessas variáveis para os nanocompósitos com a *nanosílica*. Provavelmente, essa independência entre as variáveis, pode ser uma indicação da melhor dispersão da nanosílica não-funcionalizada (*nanosílica*) na matriz de PMMA. Por sua vez, outra evidência quanto à dispersão das nanocargas, foi verificada ao determinar-se o tempo de relaxação das cadeias de PMMA nas análises reológicas. Tempos de relaxação de uma ordem

de grandeza superior foram encontrados para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* em comparação aos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* e de PMMA prístino. Observou-se, também, que os nanocompósitos com menores teores de nanocargas e maiores amplitudes de ultrassom tendem a ter os maiores tempos para relaxação de cadeias, evidenciando um maior enrijecimento molecular nestes casos.

As medidas de transmitância no UV-Visível mostraram que o PMMA prístino sintetizado apresentou uma transmitância de 86,4% a 600 nm e que os nanocompósitos de *nanosílica* e de *nanosílica-f* apresentaram, respectivamente, transmitâncias entre 83,7% e 86,4% (amostra 2% A26) e entre 82,7% e 86,1% (amostra 2% C26). As principais diferenças entre as transmitâncias das amostras foram observadas na região do UV, entre 240 nm e 340 nm, em que as transmitâncias dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* se aproximam mais da transmitância do PMMA prístino. No entanto, os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* apresentaram valores menores, em especial aqueles com maiores teores de nanocargas, possivelmente, as dispersões destas amostras não foram tão adequadas quanto nos nanocompósitos com *nanosílica*. Por outro lado, as medidas de índices de refração mostraram os nanocompósitos com valores menores que o índice de refração do PMMA prístino, da ordem de milésimos. Observou-se, também, índices de refração menores nos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* comparados aos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica*. Indicando, também, dispersões possivelmente mais adequadas das nanopartículas nos nanocompósitos com *nanosílica* (não-funcionalizada) do que os nanocompósitos com *nanosílica-f* (funcionalizada). Outrossim, ainda que pequenas, estas diferenças nos índices de refração dos nanocompósitos de PMMA podem tornar estes novos materiais aplicáveis em opto-eletrônica ou dispositivos ópticos poliméricos.

Embora tenham sido realizadas poucas análises estruturais (DRX) e morfológicas (MEV) nos nanocompósitos sintetizados, ainda assim os resultados foram úteis quanto à análise da dispersão das nanopartículas na matriz de PMMA. As análises por difratometria de raios-x realizadas nas amostras dos nanocompósitos, mostraram, para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f* uma discreta difração no ângulo típico da sílica pirogênica funcionalizada, não observada para o PMMA/*nanosílica*. Provavelmente, isto seria devido a estruturas de agregados de sílica nos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*, indicando, conseqüentemente, uma dispersão não tão adequada nestes nanocompósitos.

As análises por MEV mostram melhor homogeneidade superficial nas amostras do nanocompósito de PMMA/*nanosílica* quando comparado ao nanocompósito de

PMMA/*nanosílica-f*. Evidenciando, assim, uma dispersão mais adequada das nanopartículas no nanocompósito de PMMA/*nanosílica*.

As análises termogravimétricas dos nanocompósitos, em atmosfera inerte mostraram aumentos relativos nas temperaturas máximas das taxas de conversão de massa no estágio de degradação térmica por cisão de cadeias, entre 363°C e 369°C, quando comparados ao PMMA prístino (360°C). Tais aumentos, praticamente, não foram observados no estágio de degradação por despolimerização.

As análises tribológicas realizadas nas amostras mostraram valores menores de coeficientes de atrito, de forças de atrito e de profundidades médias dos riscos para os nanocompósitos quando comparados ao PMMA prístino. Isto é, a presença das nanocargas alterou a rigidez superficial da matriz de PMMA, aumentando sua resistência ao risco ao movimento da ponteira do endentador. Comparando os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* e de PMMA/*nanosílica-f*, menores valores de coeficientes de atrito, forças de atrito e profundidade média dos riscos foram obtidos para os nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*. Este comportamento seria, provavelmente, a alguma consequência na dinâmica do endentador sobre a superfície da amostra; isto é, os eventuais agregados de *nanosílica-f* nesses nanocompósitos seriam desfeitos ou removidos durante o fenômeno tribológico, possivelmente promovendo um efeito lubrificante.

Conclui-se, portanto, que a metodologia de síntese foi eficiente para o PMMA prístino e para os nanocompósitos e que, apesar de não ser possível gerar modelos estatísticos para os resultados de todas as análises, estas indicam que melhores níveis de dispersão das cargas foram atingidos nos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica* devido aos maiores incrementos em suas propriedades em relação ao PMMA prístino quando comparadas aos incrementos nas propriedades dos nanocompósitos de PMMA/*nanosílica-f*. Os resultados de reometrias de placas paralelas e índices de refração mostraram correlações entre as variáveis estudadas: teor de nanocargas e amplitude de ultrassom que mostram sua significância nas propriedades dos nanocompósitos obtidos.

7) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação e pesquisados ou disponíveis na literatura, pode-se sugerir para trabalhos futuros:

- Realizar análises complementares por MEV para examinar a região dos sulcos originados no processo de abrasão da superfície das amostras submetidas aos ensaios tribológicos de risco. O objetivo é de verificar possíveis diferenças nos mecanismos abrasivos na superfície do PMMA sem cargas e nos seus nanocompósitos com nanosílicas funcionalizadas ou não;

- Aplicar um novo planejamento de experimentos para nanocompósitos de PMMA com a *nanosílica* sem funcionalização, utilizando como ponto central os menores teores de sílica utilizados neste trabalho, 2% de teor de nanocargas com a finalidade de otimizar as variáveis teor de nanocargas e amplitude de ultrassom;

- Aplicar este mesmo planejamento utilizando um tipo de nanopartículas de sílica funcionalizado com algum outro tipo de agente funcionalizante que seja eficiente em aumentar a interação das nanopartículas com a matriz polimérica e com o solvente utilizado;

- Produzir dispositivos ópticos poliméricos, como guias de onda, fibras ópticas convencionais ou nanoestruturadas, utilizando os nanocompósitos de PMMA/nanosílica como novos materiais com distintos índices de refração, seja para revestimento ou núcleo do dispositivo.

- Produzir filmes ópticos poliméricos com nanocompósitos de PMMA/nanosílica para revestimentos de superfícies de chapas de PMMA, melhorando sua resistência ao risco.

- A realização do “*scale up*” do processo de polimerização *in situ* com a síntese em escala piloto com reator de 20 litros, com sonda de ultrassom em célula de fluxo contínuo com o reator.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOFF, B., COVINO, J., Transmittance and Mechanical Properties of PMMA-Fumed Silica Composites, Research Department, Naval Weapons Center, China Lake, Califórnia, Journal of Applied Polymer Science, v. 46, 1785 – 1791, 1992.
- ANANDHAN, S., BANDYOPADHYAY, S., Polymer nanocomposites: from synthesis to applications, Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods, 1ª ed., InTech, 2011.
- ASH, B.J., ROGERS, D.F., WIEGAND, C.J., SCHADLER, L.S., SIEGEL, R.W., BENICEWICZ, B.C., APPLE, T.; Mechanical Properties of Al₂O₃/PMMA Nanocomposites, Polymer Composites, v. 23, n. 6, 2002.
- ASSIS, V.A.J., Desenvolvimento e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de PMMA/NTCPMs via polimerização in situ assistida por ultrassom, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E., Como fazer experimentos, pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ª ed., Editora da Unicamp, 2001.
- BELY V.A., SVIRIDENOK A.I., PETROKOVETS M.I., SAVKIN V.G., Friction and wear in polymer-based materials. Oxford: Pergamon Press, 1ª ed., 1982.
- BENVENUTTI, E.V., MORO, C.C., COSTA, T.M.H., GALLAS, M.R., Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel, Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- BÉDOUI, F., BLIVI, A.S., BENHUI, F., BAI, J., KONDO, D., Experimental evidence of size effect in nano-reinforced polymers: Case of silica reinforced PMMA, Polymer Testing, v. 56, p. 337 – 343, 2016.
- BILLMEYER, F.W., Textbook of polymer Science, 3ª ed., Nova York, John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- BODAS, D., KHAN-MALEK, C., Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments, Microelectronic Engineering, v. 83, p. 1277 – 1279
- BÖHM, J., HAUBEIT, J., HENZI, P., LITFIN, K., HANEMANN, T., Tuning the Refractive Index of Polymers for Polymer Waveguides Using Nanoscaled Ceramics or Organic Dyes, Advanced Eng. Materials, v. 6, n. 1-2, p. 52-57, 2004.

- BOUCHER, V.M., CANGIALOSI, D., ALEGRÍA, A., COLMENERO, J., Enthalpy Recovery of PMMA/Silica Nanocomposites, Macromolecules, v. 43, p. 7594 – 7603, 2010.
- BRESSANIN, J.M., Síntese via polimerização in situ e caracterização de nanocompósitos condutores elétricos de poli (metacrilato de metila) em função do teor de nanotubos de carbono e da energia ultrassônica, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2017.
- BRETAS, R. E. S; D'AVILA, M; Reologia de Polímeros Fundidos. Editora Edufscar, (2010).
- BROSTOW, W., KOVACEVIK, V., VRSALJKO, D., WHITWORTH, J., Tribology of polymers and polymer-based composites, Journal of Materials Education, v. 32, p. 273 – 290, 2010.
- BROZEK, J., PUFFR, R., SPATOVA, J.L., Clay mineral/polyamide nanocomposites obtained by in-situ polymerization or melt intercalation, Applied Clay Science, v. 83 – 84, p. 294 – 299, 2013.
- BRYDSON, J.A., *Plastics materials*, 7^a ed. Butterworths, 1999.
- BUGNICOURT, E., Development of sub-micro structured composites based on an epoxy matrix and pyrogenic silica, Tese de doutorado, INSA, Lyon, 2005.
- BUTTERY, T.C., ARCHARD, J.F., Grinding and abrasive wear, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, v. 185, p.537-551, 1970.
- CANCHÉ-ESCAMILLA, G., DUARTE-ARANDA, S., TOLEDANO, M., Synthesis and characterization of hybrid silica/PMMA nanoparticles and their use as filler in dental composites, Materials Science and Engineering C, v. 42, p. 161 – 167, 2014.
- CANEVAROLO JUNIOR, S.V., *Ciência dos polímeros*, 2^a ed., São Paulo, Artliber editora Ltda., 2006.
- CAPEL-SANCHEZ, M.C., BARRIO, L., CAMPOS-MARTIN, J.M., FIERRO, J.L.G., Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica, Journal of Colloid and Interface Science, v. 277, p. 146 – 153, 2004.
- CHANG, L., ZHANG, Z., YE, L., FRIEDRICH, K., Tribological properties of high temperature resistant polymer composites with fine particles, Tribology International, v. 40, p. 1170 – 1178, 2007.

- COSTA, R.A. da, Conceitos e Princípios Fundamentais do Comportamento Termomecânico dos Materiais Poliméricos, Material Didático da Disciplina de Materiais para Construção Mecânica II, do Curso de Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia Industrial – FEI, 2011.
- DASARI, A., YU, Z.-Z., CAI, G.-P., MAI, Y.-W., Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials, Prog. Polym. Sci., v. 38, p. 1357-1387, 2013.
- DUAN, G.; ZHANG, C.; LI, A.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X.; Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template, Nanoscale Research Letters, v. 3, p. 118–122, 2008.
- DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L., Polymerization and Characterization of PMMA. Polymer Chemistry Laboratory Experiments for Undergraduate Students, Journal of chemical education, v. 83, p. 443-446, 2006.
- EBEWELE, R. O., Polymer science and technology, 1^a ed., CRC Press LLC, 2000.
- FU, H.P., HONG, R.Y., ZHANG, Y.J., LI, H.Z., XU, B., ZHENG, Y., WEI, D.G., Preparation and properties investigation of PMMA/silica composites derived from silicic acid, Polymers Advanced Technologies, v. 20, p. 84-91, 2009.
- GALIATSATOS, V.; Refractive index, stress-optical coefficient, and optical configuration parameter of polymers. In: Mark, J.E. (Ed.), Physical Properties of Polymers Handbook. Springer, New York, 2007.
- GIACON, V.M., PADILHA, G.S., BARTOLI, J.R.; Fabrication and characterization of polymeric optical waveguides by plasma fluorination process. Optik v. 126, p. 74–76, 2015.
- GUPTA, R.K., KENNEL, E., KIM, K.J., Polymer nanocomposites handbook, 1^a ed., CRC Press LLC, 2009.
- HARPER, C.A., BAKER, A-M., MEAD, J., Modern plastics handbook, McGraw-Hill Companies, Inc., 2000.
- HIRATA, T; KASHIWAGI, T.; BROWN, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss. Macromolecules, v. 18, n. 7, p.1410-1418, 1985.

- HSU, S.L., Polymer Data Handbook, Poly(methyl methacrylate) Chapter, Oxford University Press, Inc., 1999.
- JANCAR, J., RECMAN, L., Particle size dependence of the elastic modulus of particulate filled PMMA near its T_g , Polymer, v. 51, p. 3826 – 3828, 2010.
- JANCAR, J., HOY, R.S., LESSER, A.J., JANCAROVA, E., ZIDEK, J., Effect of Particle Size, Temperature, and Deformation Rate on the Plastic Flow and Strain Hardening Response of PMMA Composites, Macromolecules, v. 46, p. 9409 – 9426, 2013.
- JUNIOR, W.S., EMMLER, T., ABETZ, C., HANDGE, U.A., SANTOS, J.F., AMANCIO-FILHO, S.T., ABETZ, V., Friction spot welding of PMMA with PMMA/silica and PMMA/silica-g-PMMA nanocomposites functionalized via ATRP, Polymer, v. 55, p. 5146 – 5159, 2014.
- KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J. E.; HATADA, K.; KITAYAMA, T; MASUDA, E. Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylates), Macromolecules, v. 19, 8, 2160-2168, 1986.
- KASHIWAGI, T.; MORGAN, A.B.; ANTONUCCI, J.M.; VANLANDINGHAM, M.R.; HARRIS, JR. R.H.; AWAD, W.H.; SHIELDS, J.R.; Thermal and Flammability Properties of a Silica–Poly(methylmethacrylate) Nanocomposite; Journal of Applied Polymer Science, v. 89, 2072–2078, 2003.
- KATZ, H. S., MILESKE, J. V., Handbook of fillers for plastics, 1^a ed., Springer US, chapter III, p. 174, 1988.
- KAWAKAMI, M.S., BRESSAN, J.D., Atrito e arraste em polímeros, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14, São Paulo – SP, 2000.
- KINLOCH, A.J., YOUNG, R.J.; Fracture behaviour of polymers, Chapman & Hall, London, 1995.
- KREVELEN, D., W., van; NIJENHUIS, K., TE., Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4^a ed., Elsevier, 2009.
- KOUIDIS, P., TOPOUZI, M., KONTONASAKI, E., BIKIARIS D., PAPADOUPOULOU L., PARASKEVOPOULOS, K.M., Reinforcement of a PMMA resin for interim fixed

- prostheses with silica nanoparticles J. of the Mech. Behavior of Biomedical Mater., v. 69, p. 213-222, 2017.
- LEE, J.N., PARK, C., WHITESIDES, G.M., Solvent compatibility of Poly(dimethylsiloxane) – Based microfluidic devices, Analytical Chemistry, v. 75, p. 6544 – 6554, 2003.
- LI, C.; Refractive Index Engineering and Optical Properties Enhancement by Polymer Nanocomposites. University of Massachusetts, Amherst (Doctoral Dissertations), 2016.
- LIU, X., MA, Z., XING, J., LIU, H., Preparation and characterization of amino–silane modified superparamagnetic silica nanospheres, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 270, p. 1 – 6, 2004
- MA, P.C., SIDDIQUI, N.A., MAROM, G., KIM, J.K., Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, Composites: Part A, v. 41, p. 1345-1367, 2010.
- MATA, A., FLEISCHMAN, A.J., ROY, S., Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems, Biomedical Microdevices, v. 7:4, p. 281-293, 2005.
- McCRUM, N.G., BUCKLEY, C.P., BUCKNALL, C.B., Principles of Polymer Engineering, 1^a ed., Oxford Science, New York, 1996.
- MCNEILL, I.C. A study of the thermal degradation of methyl methacrylate polymers and copolymers by thermal volatilization analysis. European Polymer Journal, v. 4, 21-30, 1968.
- MITCHELL, C.A., KRISHNAMOORTI, R., Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Poly(ϵ -caprolactone), Macromolecules, v. 40, p. 1538-1545, 2007.
- MISHRA, B.K., JAL, P.K., SUDARSHAN, M., SAHA, A., PATEL, S., Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 240, p. 173 – 178, 2004.
- MOURA, S.P., Bicamadas catiônicas em sílica: Adsorção e estabilidade coloidal a baixa força iônica. Dissertação de mestrado, Instituto de química, USP, São Paulo, 2003.
- MORGAN, A.W; ANTONUCCI, J.M.; VANLANDINGHAM, M.R.; HARRIS, R.H.; KASHIWAGI, T.; Thermal and Flammability Properties of a Silica-Pmma

Nanocomposite; NIST Polymeric Materials: Science and Engineering-PMSE Conference 2000; 83: 57, 2000.

MÜNSTEDT, H., KÖPPL, T., TRIEBEL, C., Viscous and elastic properties of poly(methyl methacrylate) melts filled with silica nanoparticles. Polymer, v.51, p. 185 – 191, 2010.

ODIAN, G, Principles of polymerization, 4^a ed., Nova York, John Wiley & Sons, Inc., 1991.

O'REILLY, J. M; MOSHER, R. A; Conformational energies of stereoregular poly(methyl methacrylate) by Fourier transform infrared spectroscopy, Macromolecules, v. 14, p. 602-608, 1981.

OTANI, T., TAGAYA, A., KOIKE, Y.; Reduction of orientational birefringence of polymer using nanoparticles. In: Nelson, R.L., Kajzar, F., Kaino, T. (Eds.), Organic Photonic Materials and Devices XI Proc. of SPIE. vol. 7213, 2009.

PADILHA, A.F., Materiais de engenharia. Microestrutura e propriedades. Hemus Editora. Curitiba, 2000.

PATRA, N.; BARONE, A.C.; SALERNO, M.; Solvent Effects on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate) Casted from Concentrated Solutions, Advances in Polymer Technology, v. 30, 1, p. 12–20, 2011.

PATTARO, A.F., Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon 6 em um Reator de Bancada em Batelada: Polimerização in situ em unidade experimental, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

PANDIT, A.B., BHANVASE, B.A., PINJARI, D.V., SONAWANE, S.H., GOGATE, P.R., Analysis of semibatch emulsion polymerization: role of ultrasound and initiator, Ultrasonics sonochemistry, v. 19, p. 97-103, 2012.

PAUL, D.R., ROBESON, L.M., Polymer nanotechnology: nanocomposites, Polymer, v. 49, p. 3187 – 3204, 2008.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O., Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7 ed. Nova York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997.

PRADO, A.G.S., FARIA, E.A., PADILHA, P.M., Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, Química Nova, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

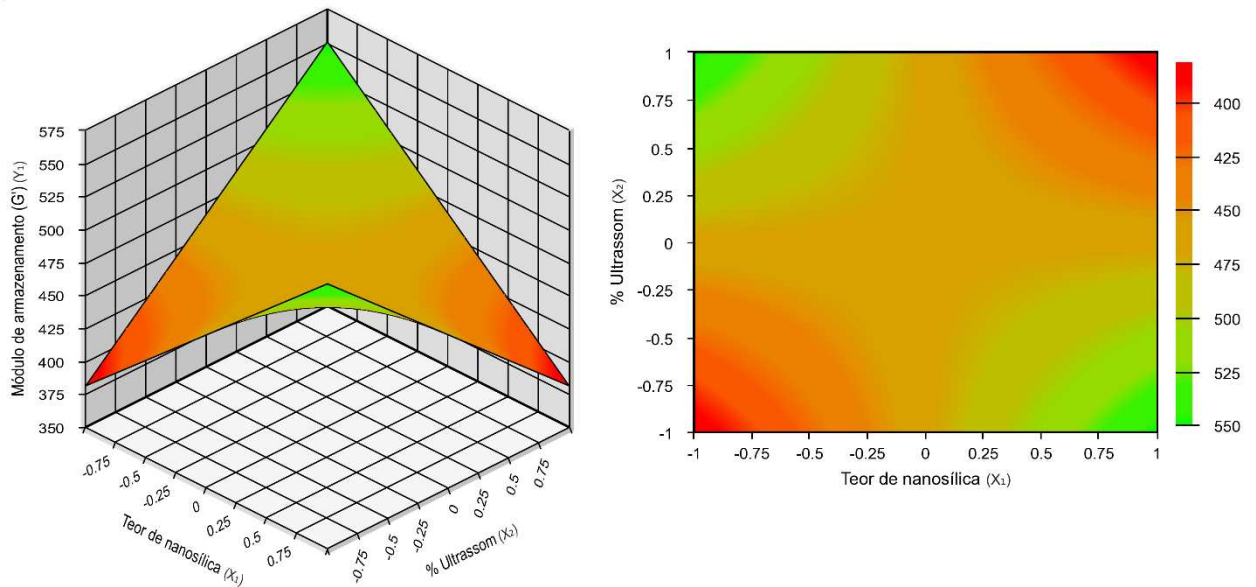
- PRICE, G.J., NORRIS, D.J., WEST, P.J., Polymerization of methyl methacrylate initiated by ultrasound, Macromolecules, v. 25, p. 6447-6454, 1992.
- QSONICA. Manual de Operação. Sonicator - Ultrasonic Processor - Part No. Q700. Newtown, USA. 2016. 32 p. Disponível em:
 <http://www.sonicator.com/literature/manuals/q700manual_rev_6-12.pdf>. Acessado em: março de 2017.
- RAHIMI-RAZIN, S., SALAMI-KALAJAHI, M., HADDADI-ASL, V., BEHBOODI-SADABAD, F., NAJAFI, M., ROGHANI-MAMAQANI, H., Properties of matrix-grafted multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites synthesized by in situ reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, J. Iran. Chem. Soc., v. 9, p. 877 – 887, 2012.
- RODRIGUES, M.I., IEMMA, A.F., Planejamento de experimentos e otimização de processos, 3ª ed., Campinas, SP, Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014.
- RONG, M.Z., ZHANG, M.Q., LIU, H., ZENG, H., WETZEL, B., FREIDRICH, K., Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites, Industrial Lubrication and Tribology, v. 53, p.72-77, 2001.
- RONG, M.Z., ZHANG, M.Q., SHI, G., JI, Q.J., WETZEL, B., FREIDRICH, K., Graft polymerization onto inorganic nanoparticles and its effect on tribological performance improvement of polymer composites, Tribology International, v. 36, p. 697 – 707, 2003
- SALADINO, M.L., MOTAUNG, T.E., LUYT, A.S., SPINELLA, A., NASILLO, G., CAPONETTI, E., The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation Kinetics of PMMA, Polymer Degradation and Stability, v. 97, 2012.
- SANKAR, K., RAJENDRAN, V., Polymerization of ethyl methacrylate under the influence of ultrasound assisted a new multi-site phase-transfer catalyst system – A kinetic study, Ultrasonics sonochemistry, v. 20, p. 329-337, 2013.
- SCHRAMM, G., Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos, 2ª ed., São Paulo, SP, Artliber, 2006. Tradução e adaptação: Cheila G. Mothé, Denize Z. Correia, Han M. Petri, Michele Gonçalves, Tatiana Carestiatto.

- SILVA, E.S., Processamento e caracterização de compósitos de poli(metacrilato de metila)/sílica (PMMA/SiO₂) Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2013
- SHEN, S.C., NG, W.K., SHI, Z., CHIA, L., NEOH, K.G., TAN, R.B., Mesoporous silica nanoparticle-functionalized poly(methyl methacrylate)-based bone cement for effective antibiotics delivery, J. Mater. Sci. Mater. Med., v. 22, p. 2283–2292. 2011.
- SHOBHANA, E., X-Ray Diffraction and UV-Visible Studies of PMMA Thin Films, International Journal of Modern Engineering Research, v. 2, p. 1092 – 1095, 2012.
- SLONE, R. V. Methacrylic Ester Polymers. In: MARK, H.F.; BIKALES, N.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G.; KROSCWITZ, J.I. (editores). Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3., 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. p 249-277
- SONG, X., WANG, X., WANG, H., ZHONG, W., DU, Q., PMMA–silica hybrid thin films with enhanced thermal properties prepared via a non-hydrolytic sol–gel process, Materials Chemistry and Physics, v. 109, p. 14 – 147, 2008.
- TAKAHASHI, S., PAUL, D.R., Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix, Polymer, v. 47, p. 7519-7534, 2006.
- TANG, E., CHENG, G., MA, X., Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles, Powder Technology, v. 161, p. 209 – 214, 2006.
- TAUROZZI, J.S., HACKLEY, V.A., WIESNER, M.R., Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issues and recommendations, Nanotoxicology, v. 5(4), p. 711-729. 2011.
- TRIEBEL, C., MÜNSTEDT, H., Temperature dependence of rheological properties of poly(methyl methacrylate) filled with silica nanoparticles. Polymer, v.52, p. 1596 – 1602, 2011.
- VIEN, D.L.; COLTHUP, N.B., FATELEY, W.G.; GRASSELLI, J.G. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. London: Academic Press, p. 503, 1991.

- WANYIKA, H., GATEBE, E., KIONI, P., TANG, Z., GAO, Y., Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica nanoparticles with tunable physical properties by varying molar composition of reagents, African Journal of Pharmacy and Pharmacology, v. 5(21), p. 2402 – 2410, 2011.
- YU, Y.Y., CHEN, C.Y., CHEN, W.C., Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica, Polymer, v. 44, p. 593 – 601, 2003.
- ZANETTI, M., BARUS, S., LAZZARI, M., COSTA, L., Preparation of polymeric hybrid nanocomposites based on PE and nanosilica, Polymer, v. 50, p. 2595-2600, 2009.
- ZHAO, J; MORGAN, A. B; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. Polymer, v. 46, p. 8641-8660, 2005.
- ZHENG, Y., ZHENG, Y., NING, R., Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites, Materials letters, v. 57, p. 2940-2944, 2003.
- ZUM GAHR, KH, Microstructure and wear of materials, Elsevier, 1987.

APÊNDICE I

FIGURA 68: Superfícies de resposta para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de G'



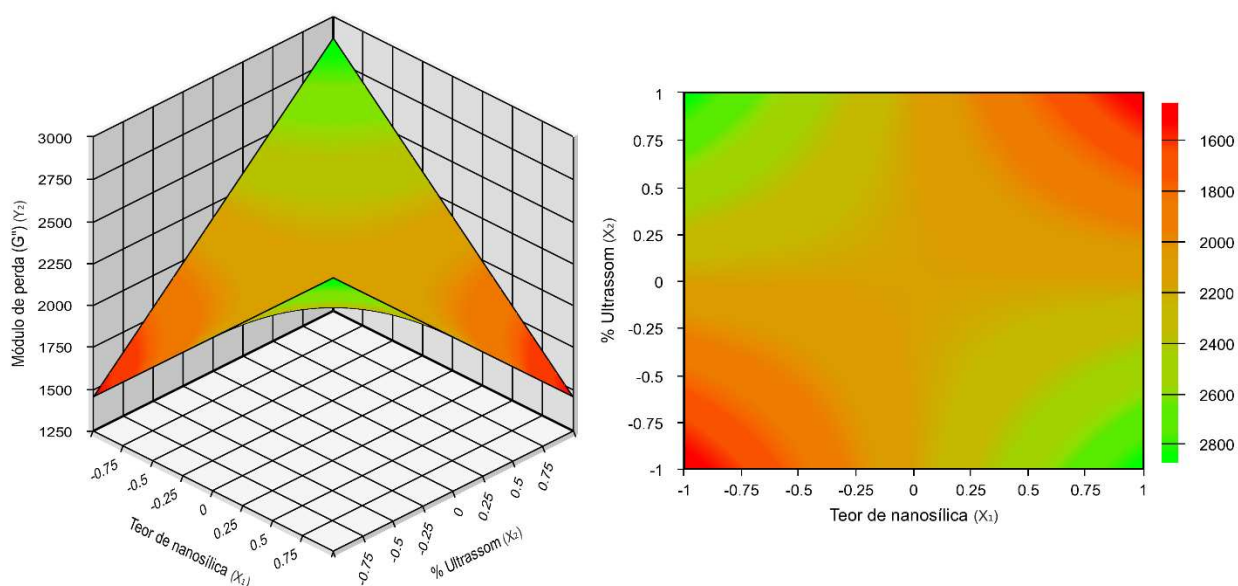
Fonte: Próprio autor

TABELA 13: Análise de variância (ANOVA) dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de G'

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalc	p-valor
Regressão	28628,64	1	28628,64	11,90477628	0,018231159
Resíduos	12024,01429	5	2404,802857		
Falta de Ajuste	1939,194286	3	646,3980952	0,128192292	0,935232407
Erro Puro	10084,82	2	5042,41		
Total	40652,65429	6			

Fonte: Próprio autor

FIGURA 69: Superfícies de resposta para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de G''



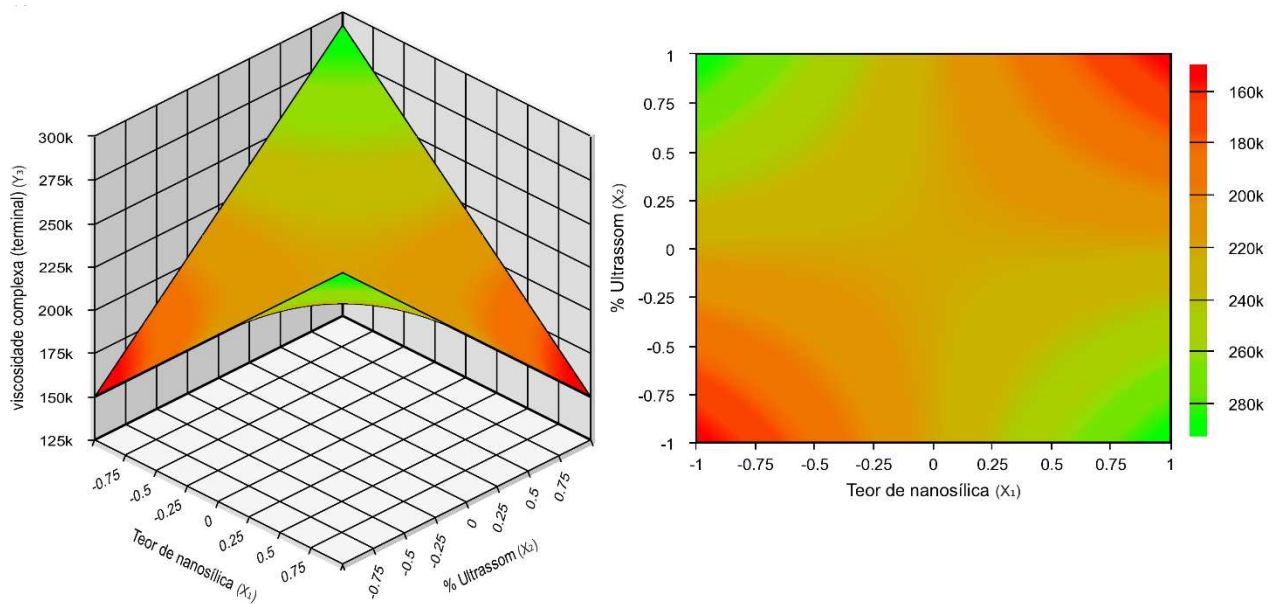
Fonte: Próprio autor

TABELA 14: Análise de variância (ANOVA) dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de G''

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalc	p-valor
Regressão	2022084	1	2022084	46,08933549	0,001055104
Resíduos	219365,7143	5	43873,14286		
Falta de Ajuste	109779,7143	3	36593,2381	0,667845128	0,64597819
Erro Puro	109586	2	54793		
Total	2241449,714	6			

Fonte: Próprio autor

FIGURA 70: Superfícies de resposta para os nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de η^*



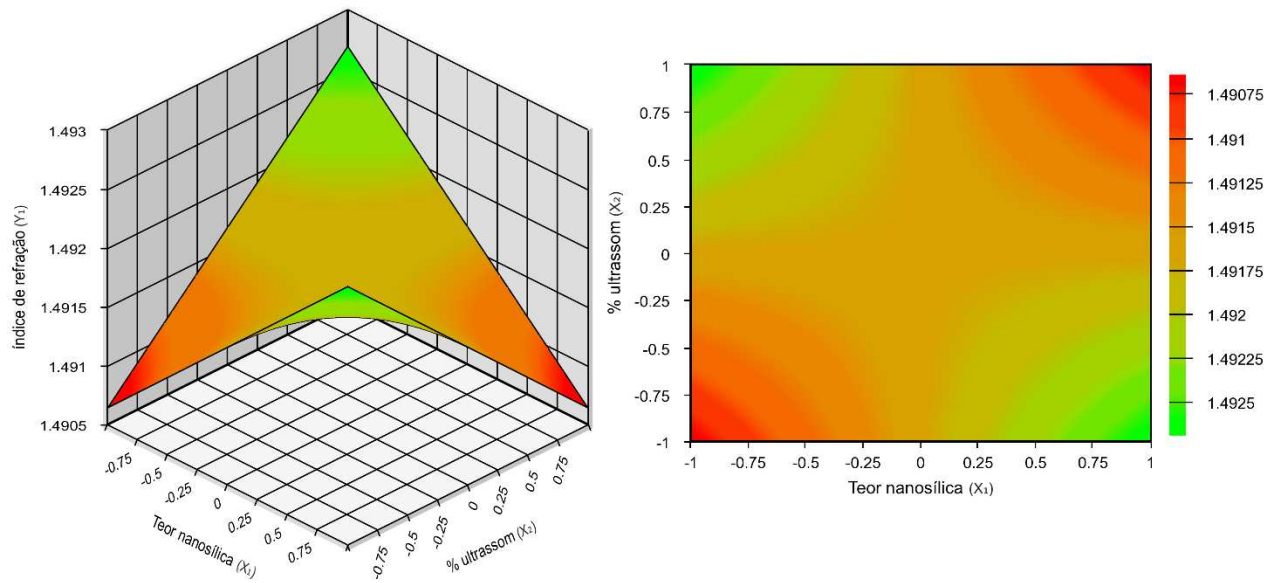
Fonte: Próprio autor

TABELA 15: Análise de variância (ANOVA) dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de η^*

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalc	p-valor
Regressão	20320502500	1	20320502500	44,24336969	0,001158433
Resíduos	2296446071	5	459289214,3		
Falta de Ajuste	1111299405	3	370433134,9	0,625126232	0,663362691
Erro Puro	1185146667	2	592573333,3		
Total	22616948571	6			

Fonte: Próprio autor

FIGURA 71: Superfícies dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica para os resultados de índice de refração



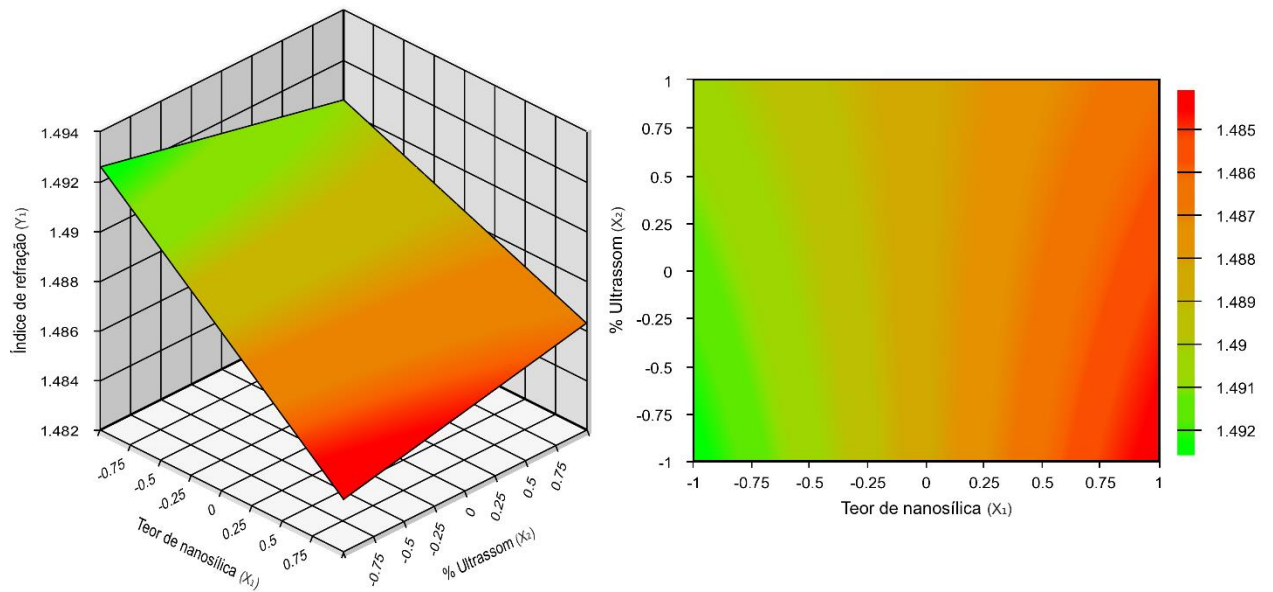
Fonte: Próprio autor

TABELA 16: ANOVA dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica para os resultados de índice de refração

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalc	p-valor
Regressão	4,2025E-06	1	4,2025E-06	8,277390234	0,045147136
Resíduos	2,03083E-06	4	5,08E-07		
Falta de Ajuste	1,78583E-06	3	5,95E-07	2,429705215	0,433177742
Erro Puro	2,45E-07	1	2,45E-07		
Total	6,23333E-06	5			

Fonte: Próprio autor

FIGURA 72: Superfícies dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de índice de refração



Fonte: Próprio autor

TABELA 17: ANOVA dos nanocompósitos de PMMA/nanosílica-f para os resultados de índice de refração

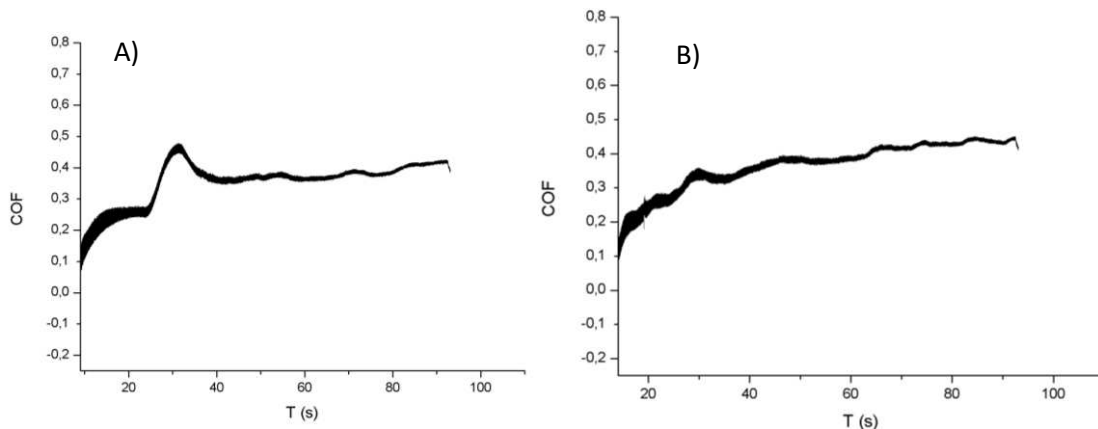
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalc	p-valor
Regressão	4,453E-05	2	2,2265E-05	79,0139417	0,000609453
Resíduos	1,12714E-06	4	2,82E-07		
Falta de Ajuste	1,10714E-06	2	5,54E-07	55,35714286	0,01774398
Erro Puro	2,00E-08	2	1,00E-08		
Total	4,56571E-05	6			

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE II

FIGURA 73: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra PMMA prístino:

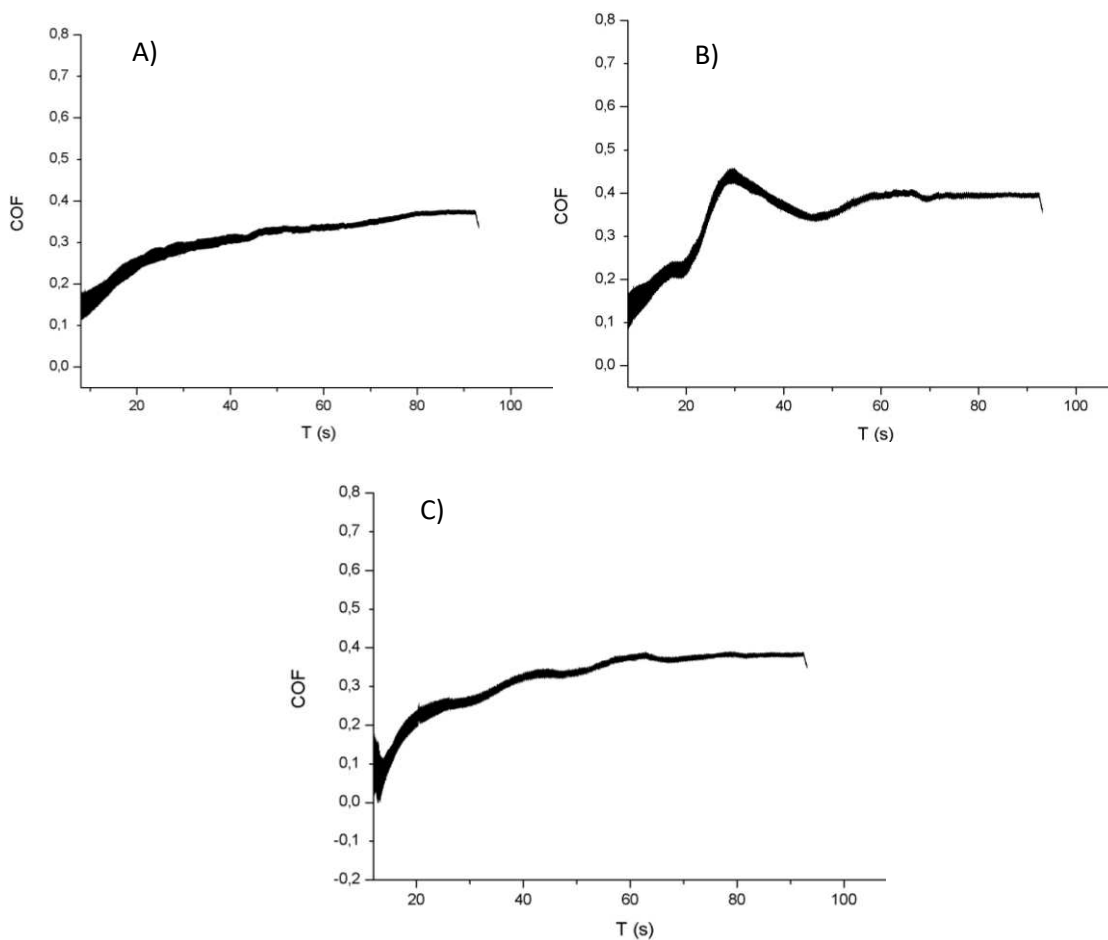
A) Segundo risco B) Terceiro risco



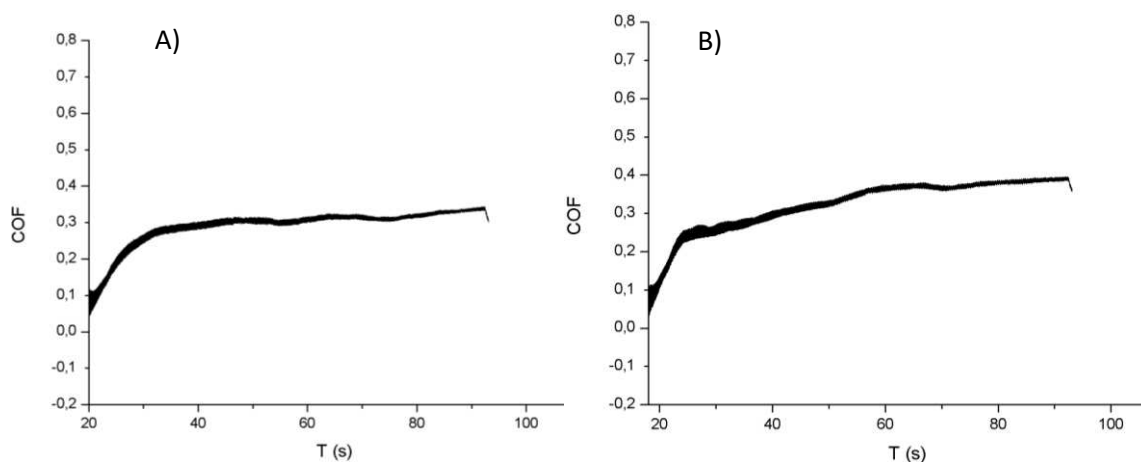
Fonte: Próprio autor

FIGURA 74: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% A26:

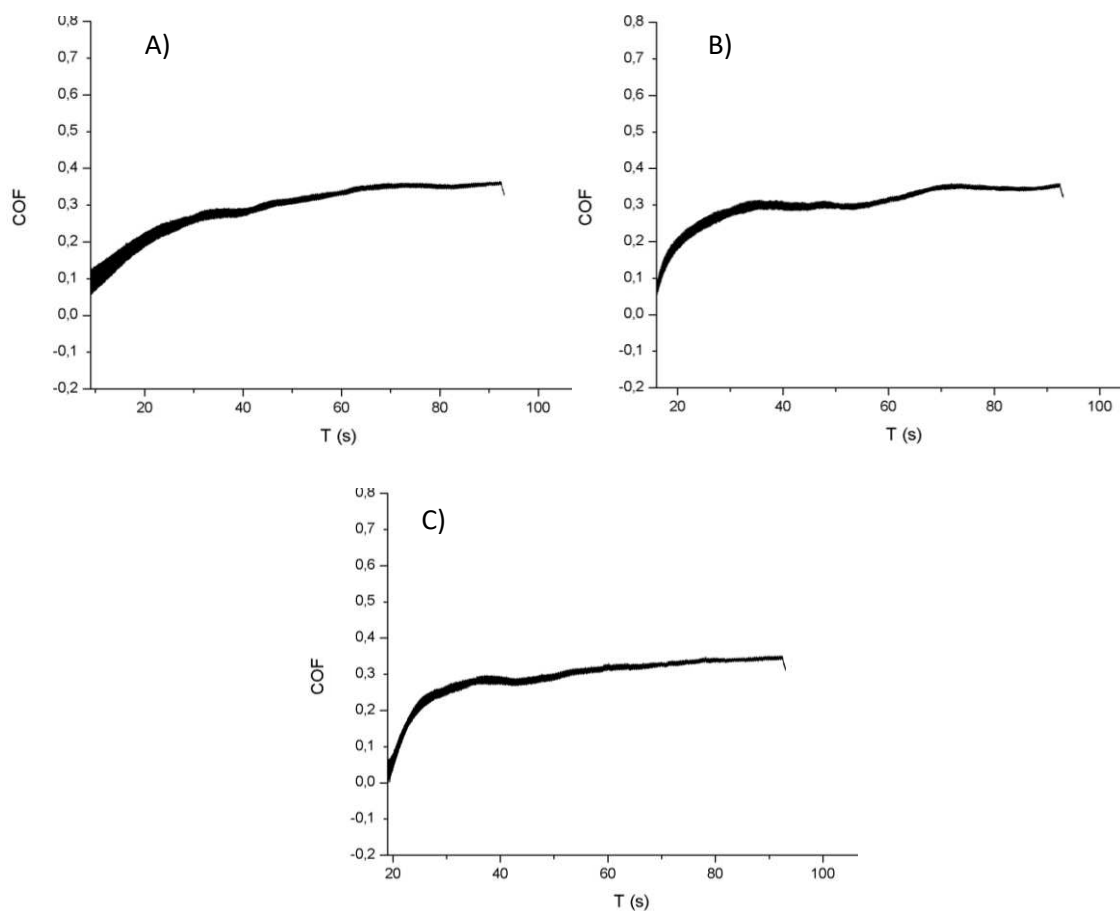
A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco



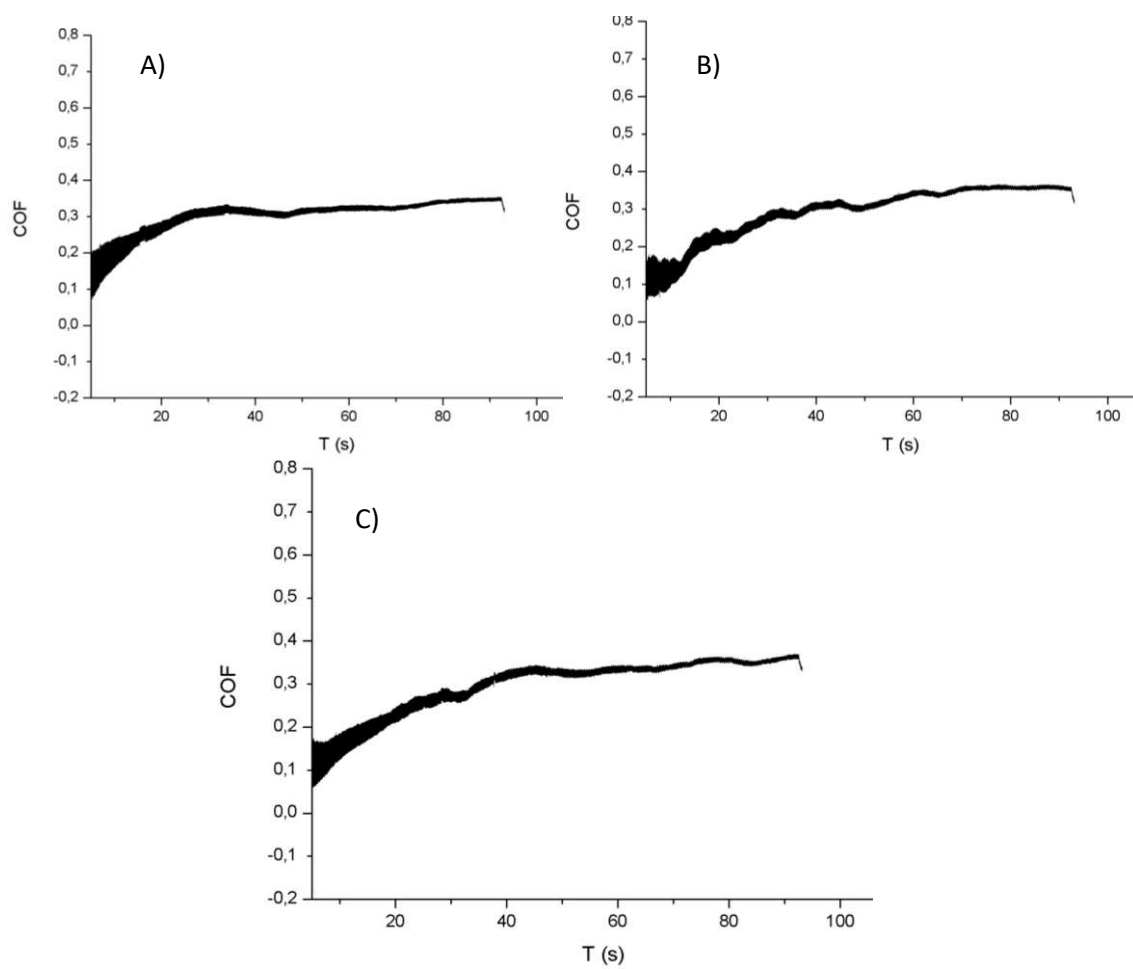
Fonte: Próprio autor

FIGURA 75: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% A50:**A) Segundo risco B) Terceiro risco**

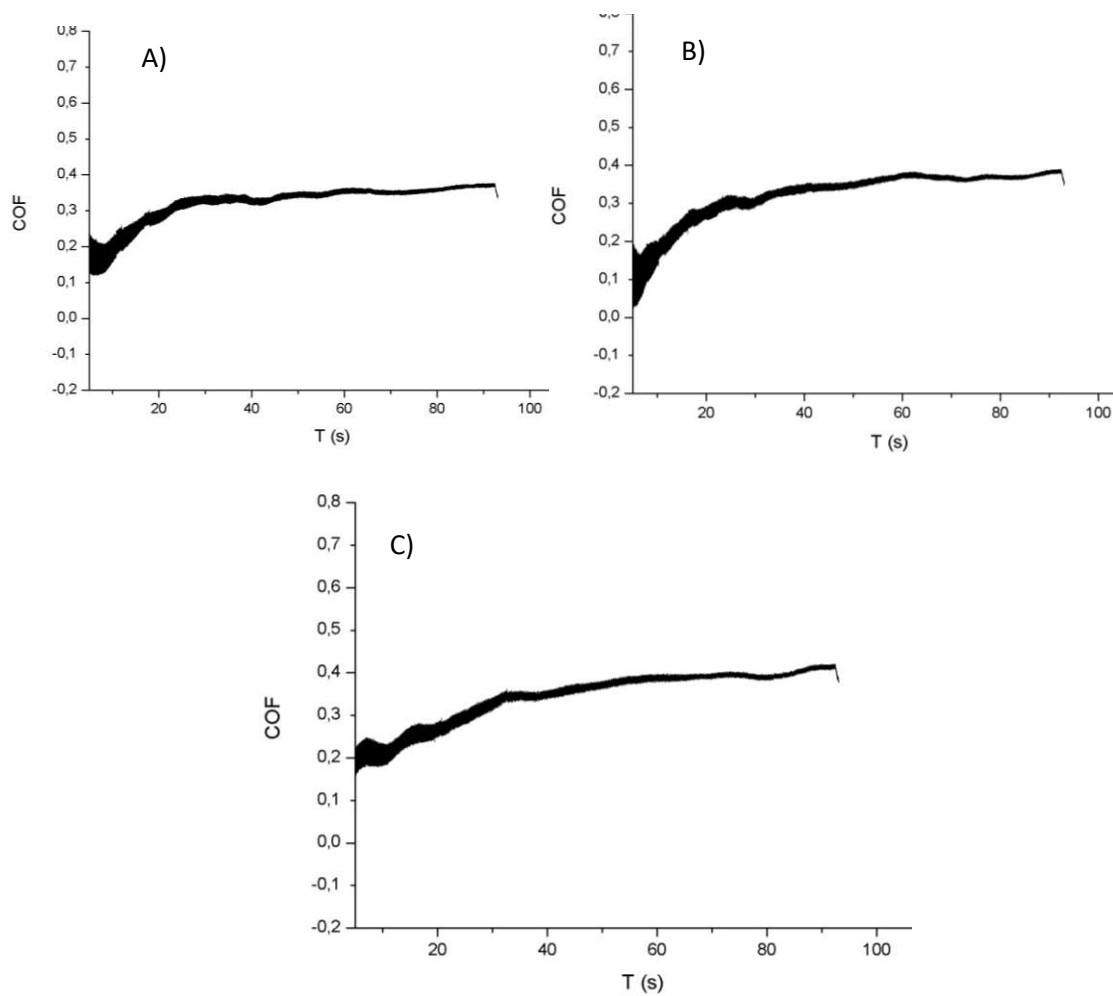
Fonte: Próprio autor

FIGURA 76: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 6% A26:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

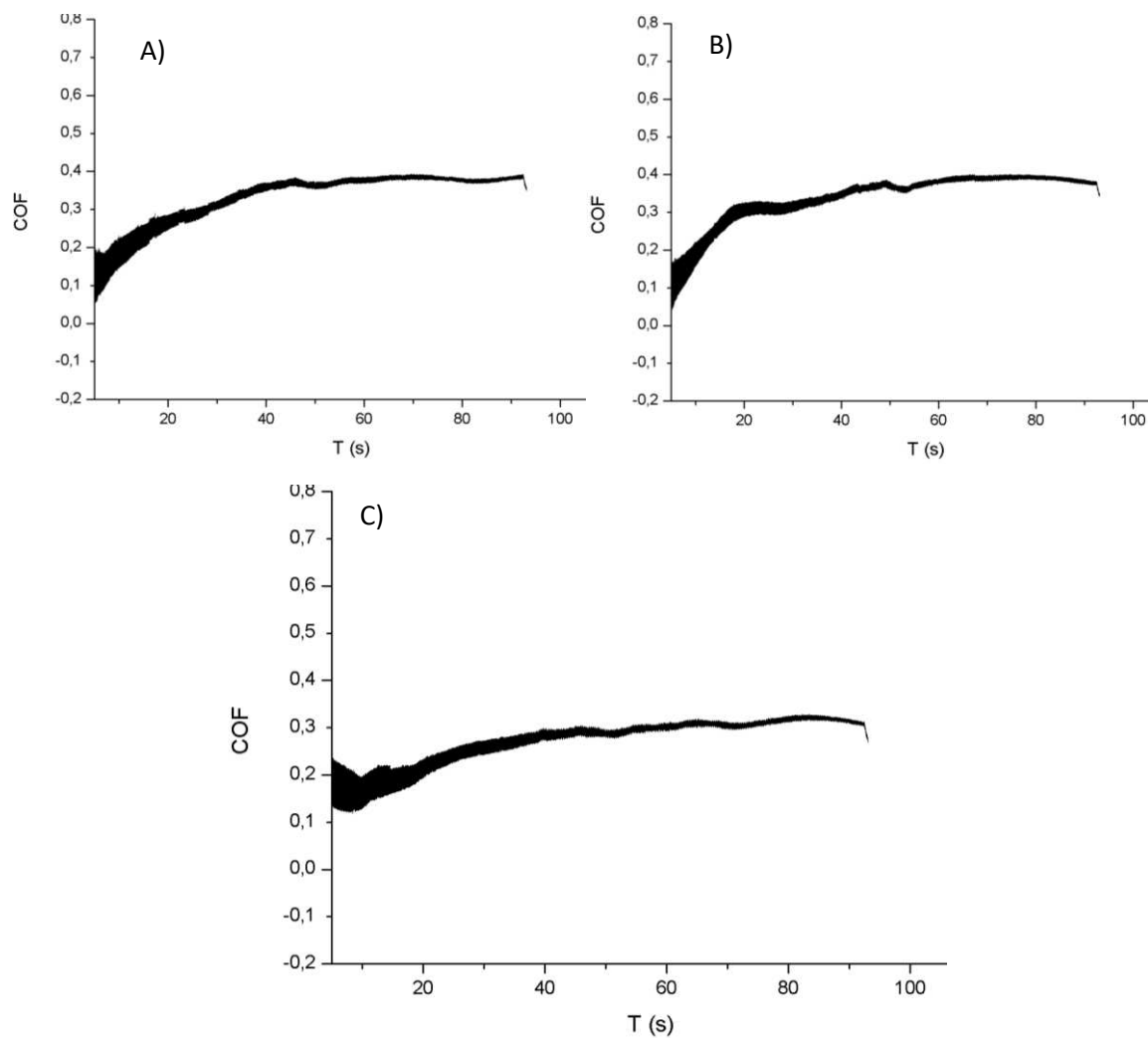
Fonte: Próprio autor

FIGURA 77: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 6% A50:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

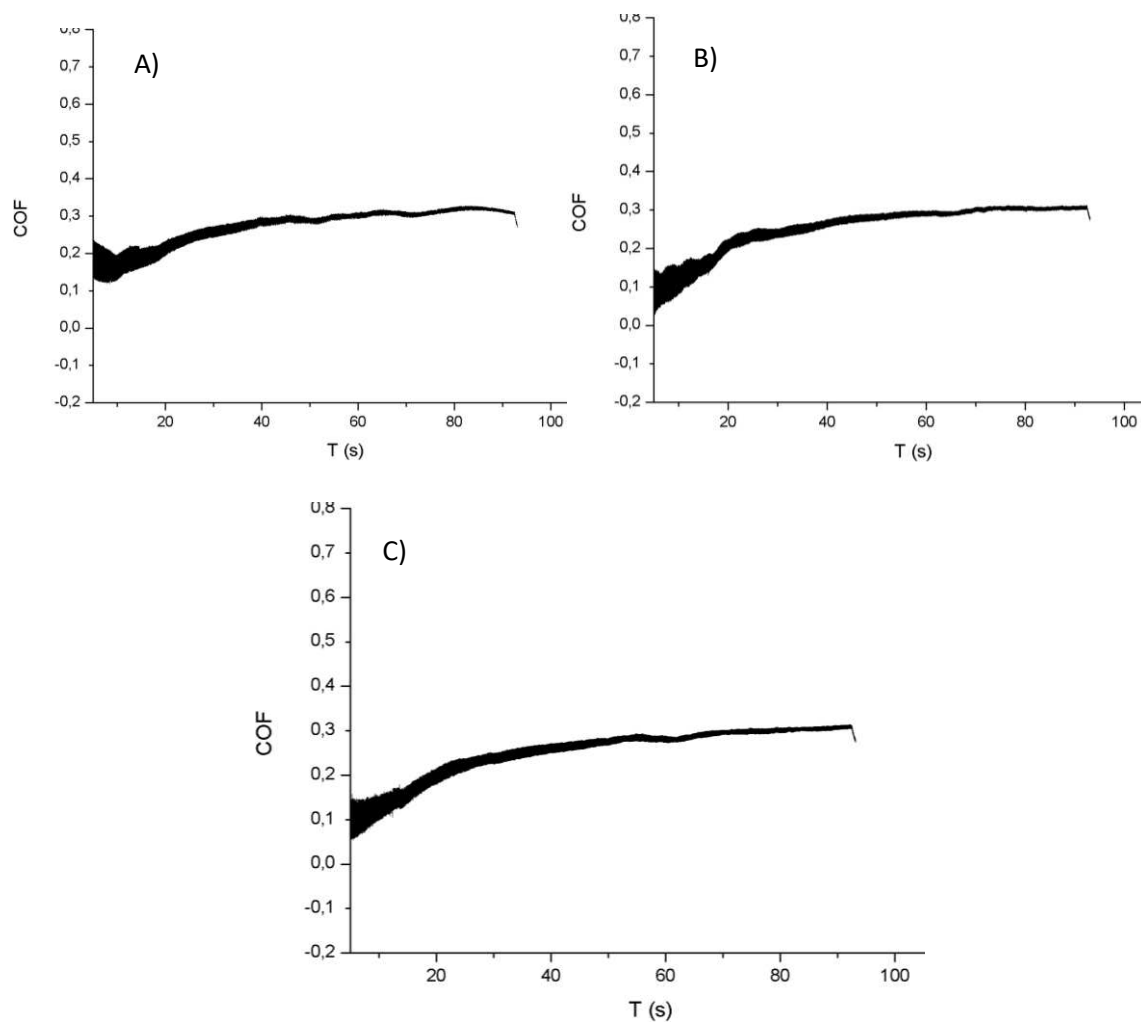
Fonte: Próprio autor

FIGURA 78: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-1:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

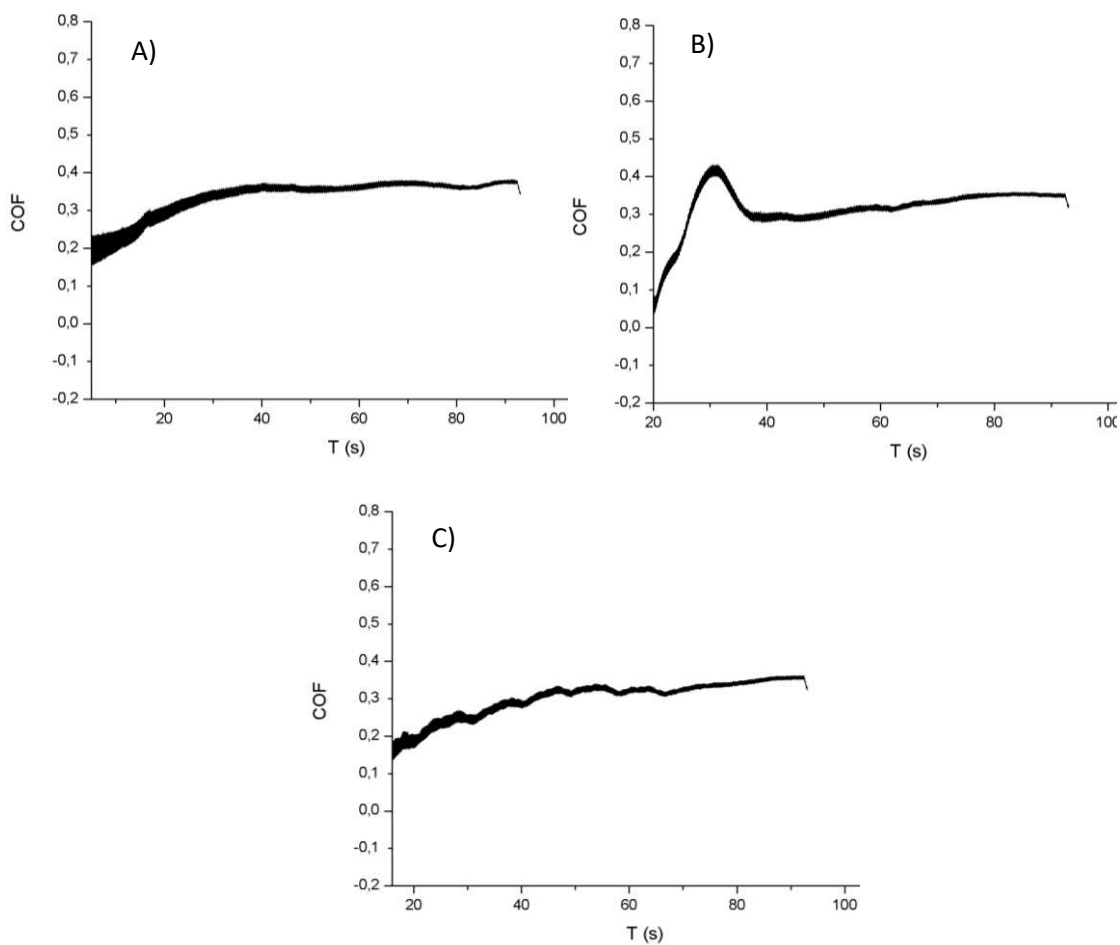
Fonte: Próprio autor

FIGURA 79: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-2:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

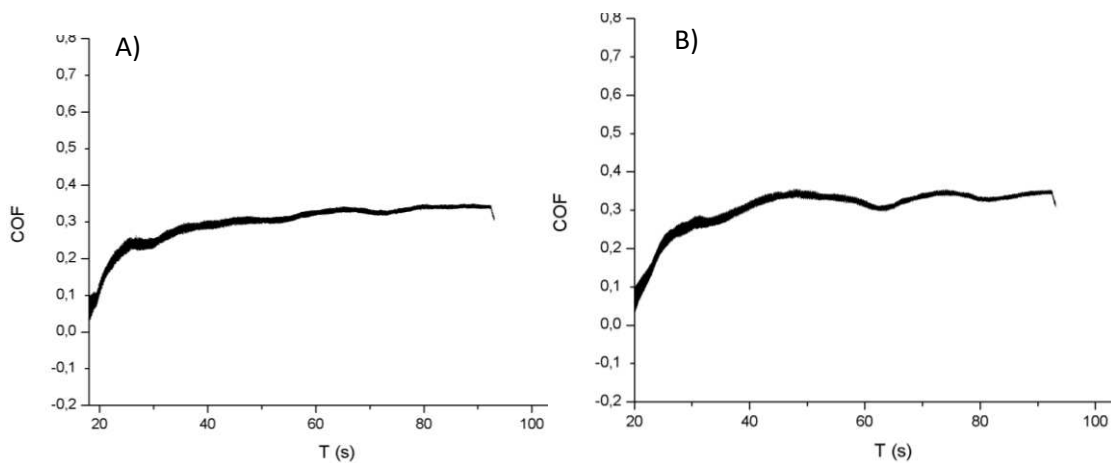
Fonte: Próprio autor

FIGURA 80: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-3:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

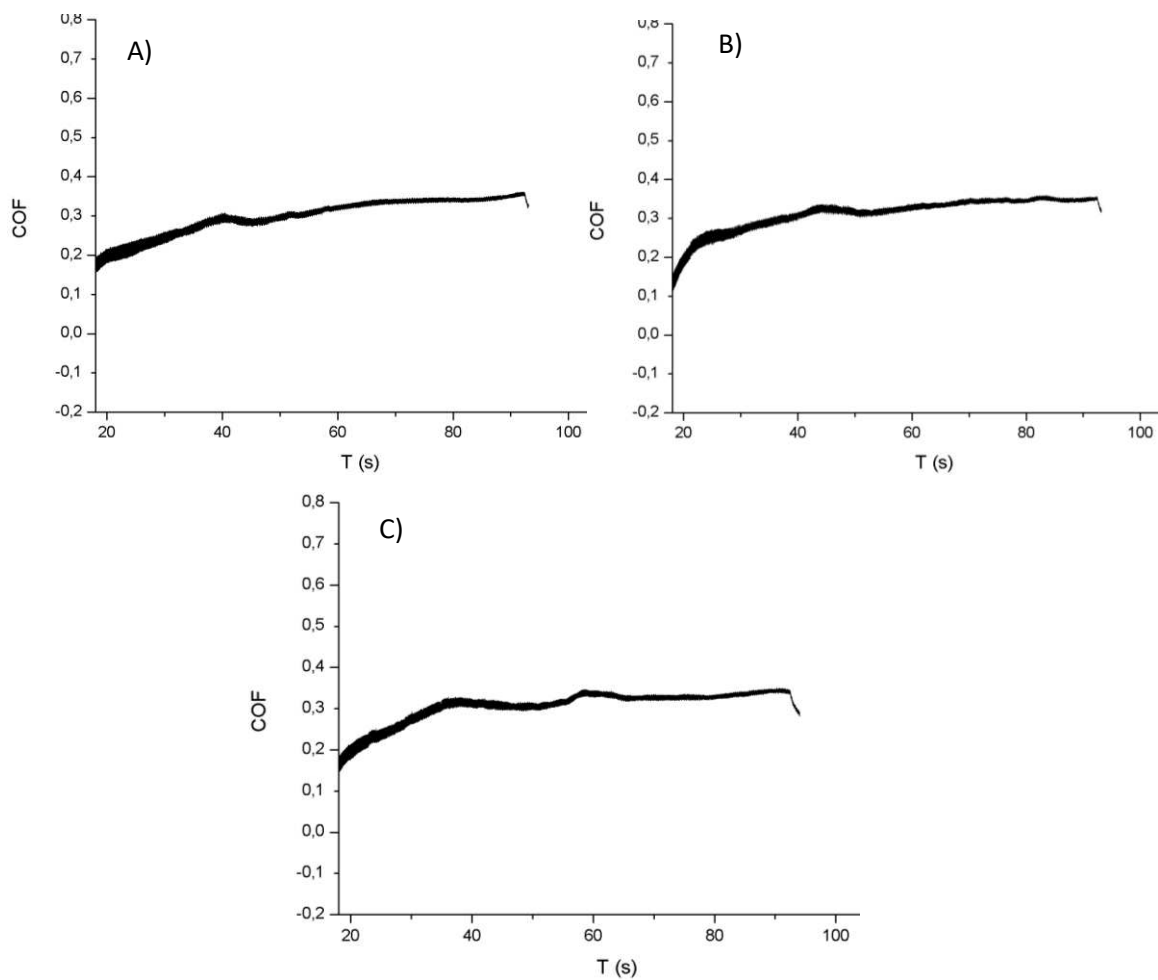
Fonte: Próprio autor

FIGURA 81: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% C26:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

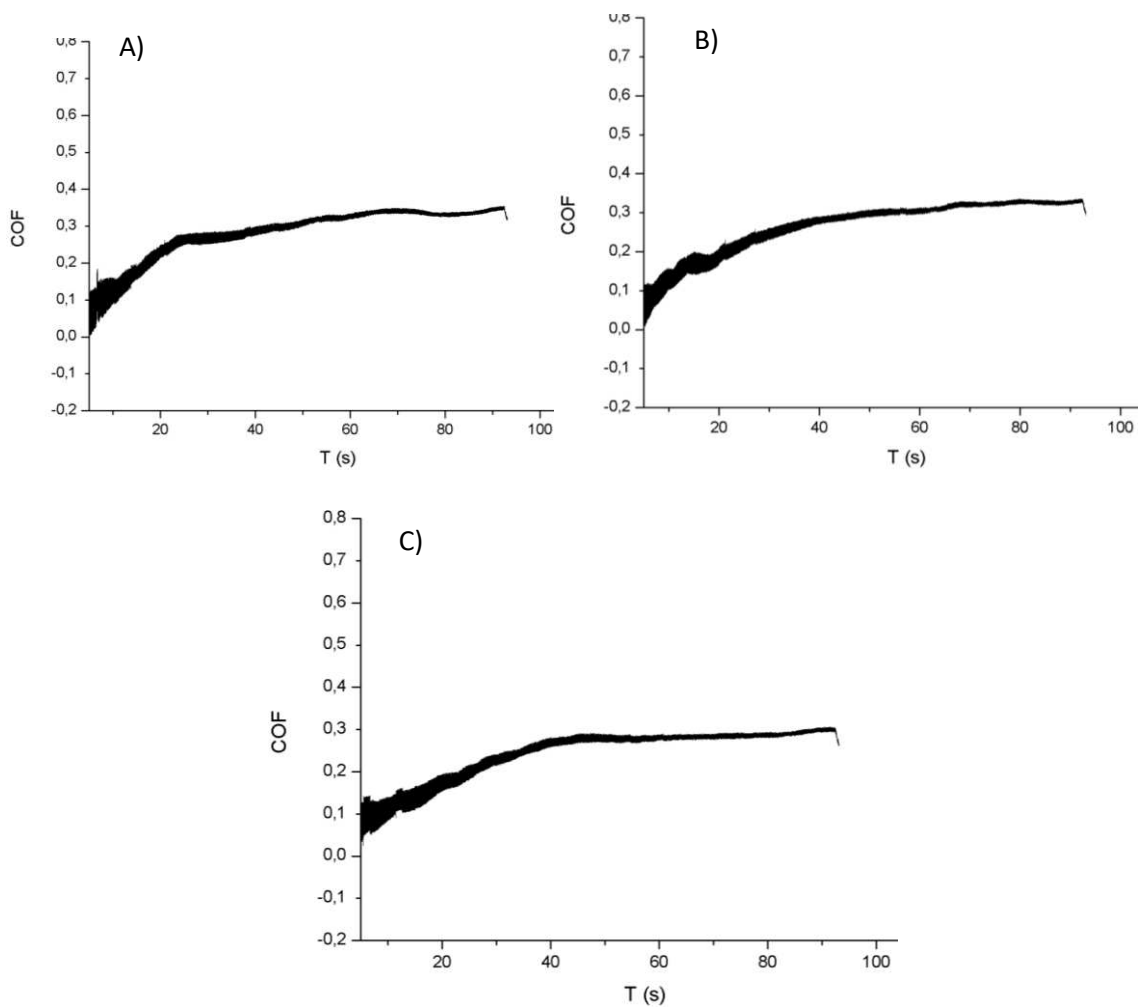
Fonte: Próprio autor

FIGURA 82: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 2% C50:**A) Segundo risco B) Terceiro risco**

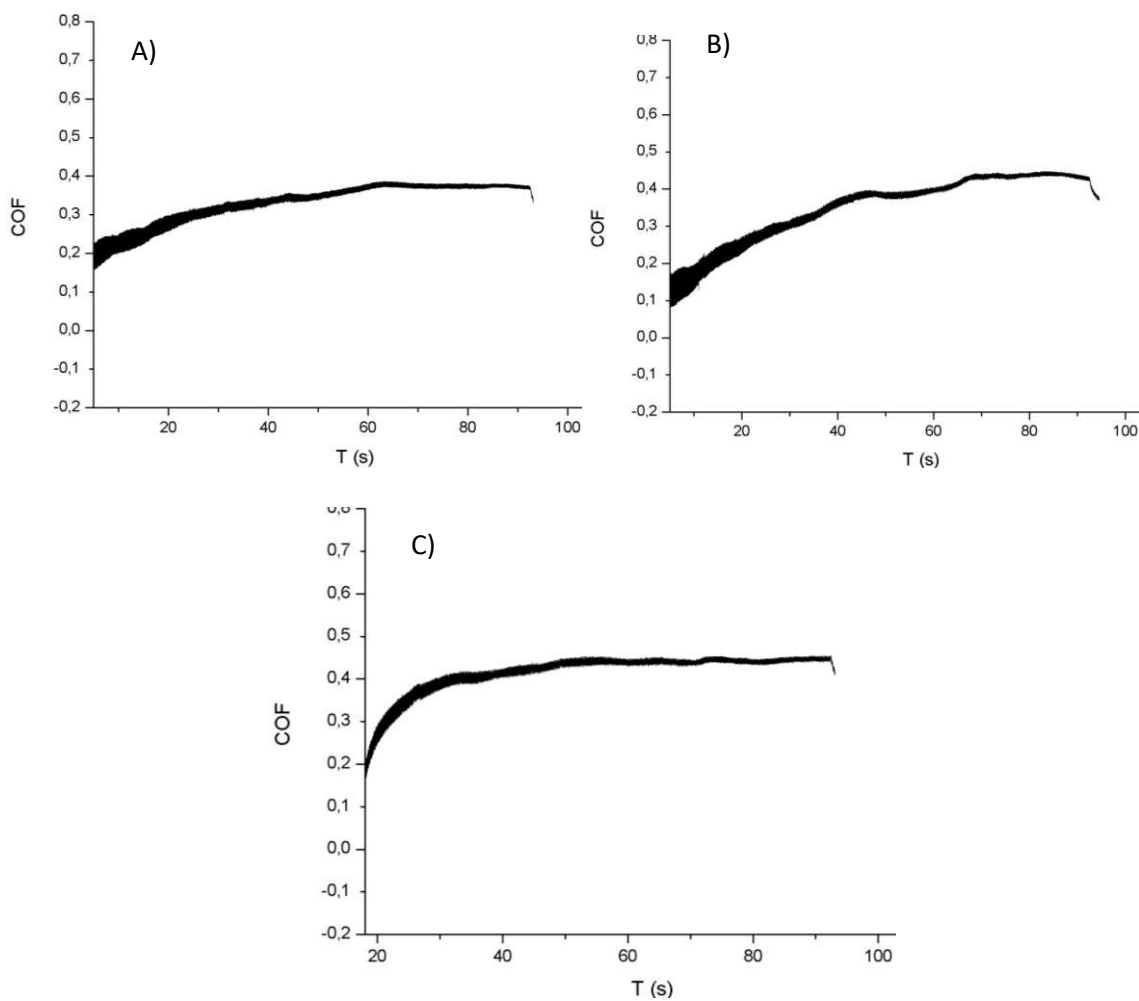
Fonte: Próprio autor

FIGURA 83: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 6% C26:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

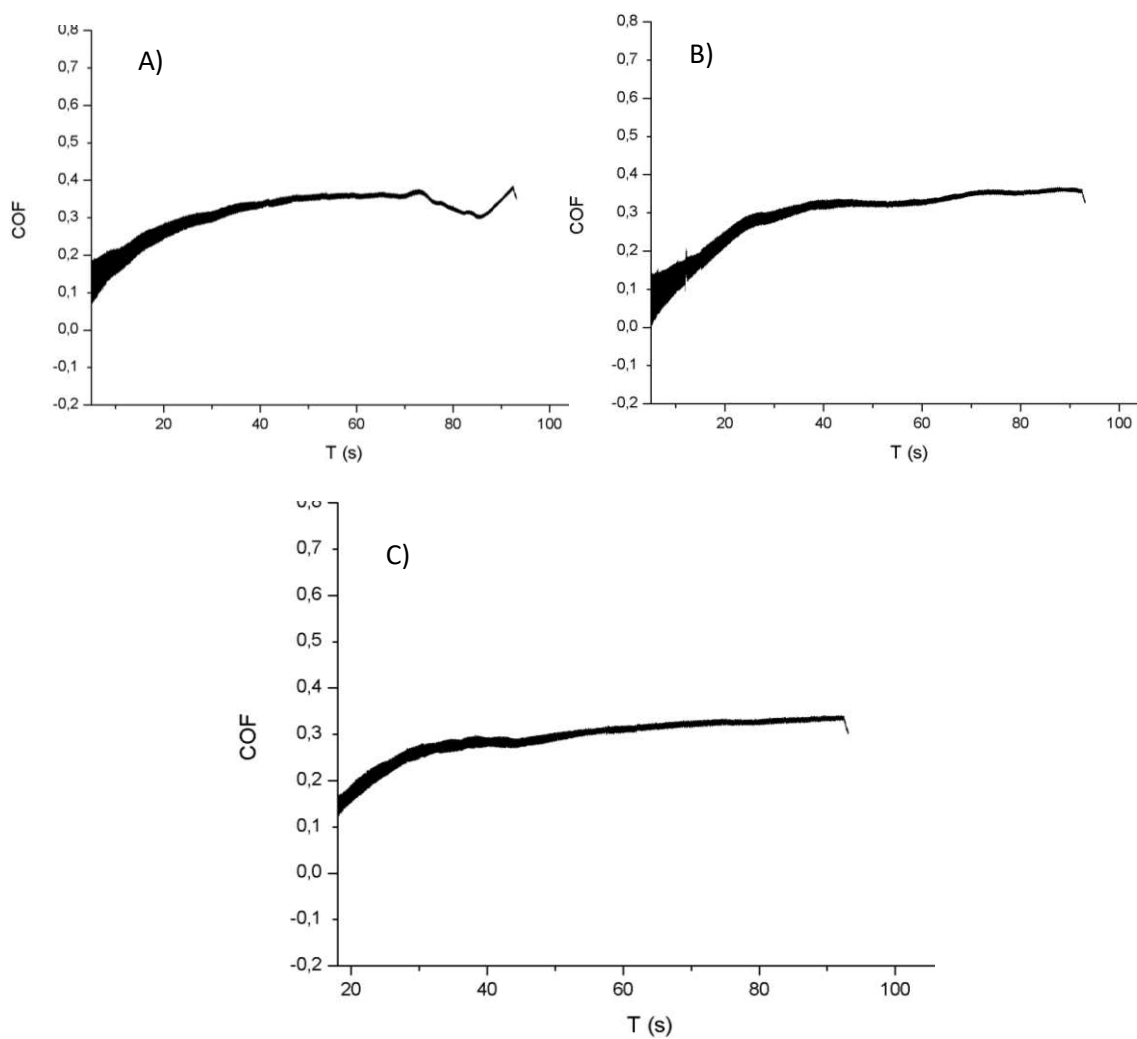
Fonte: Próprio autor

FIGURA 84: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 6% C50:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

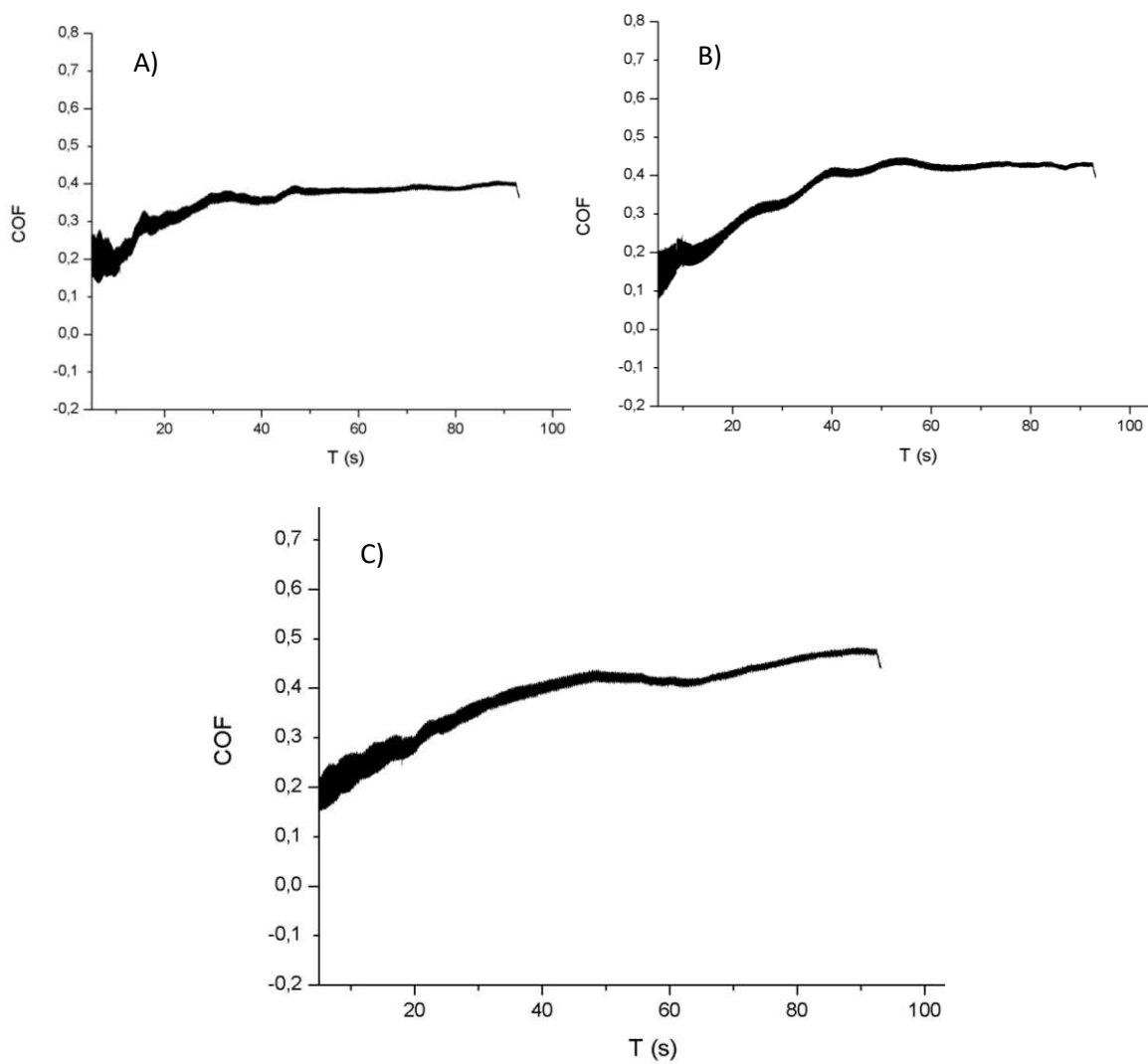
Fonte: Próprio autor

FIGURA 85: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-1:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

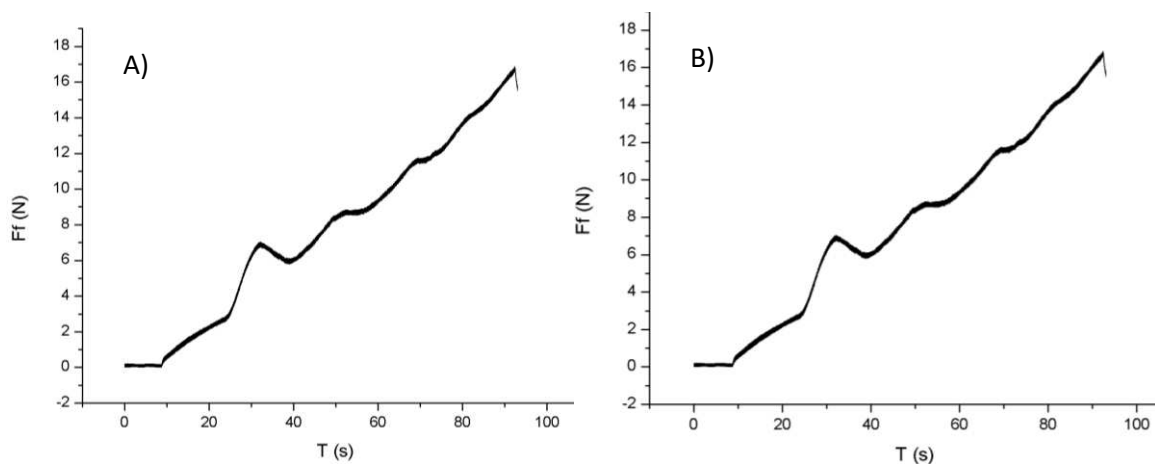
Fonte: Próprio autor

FIGURA 86: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-2:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

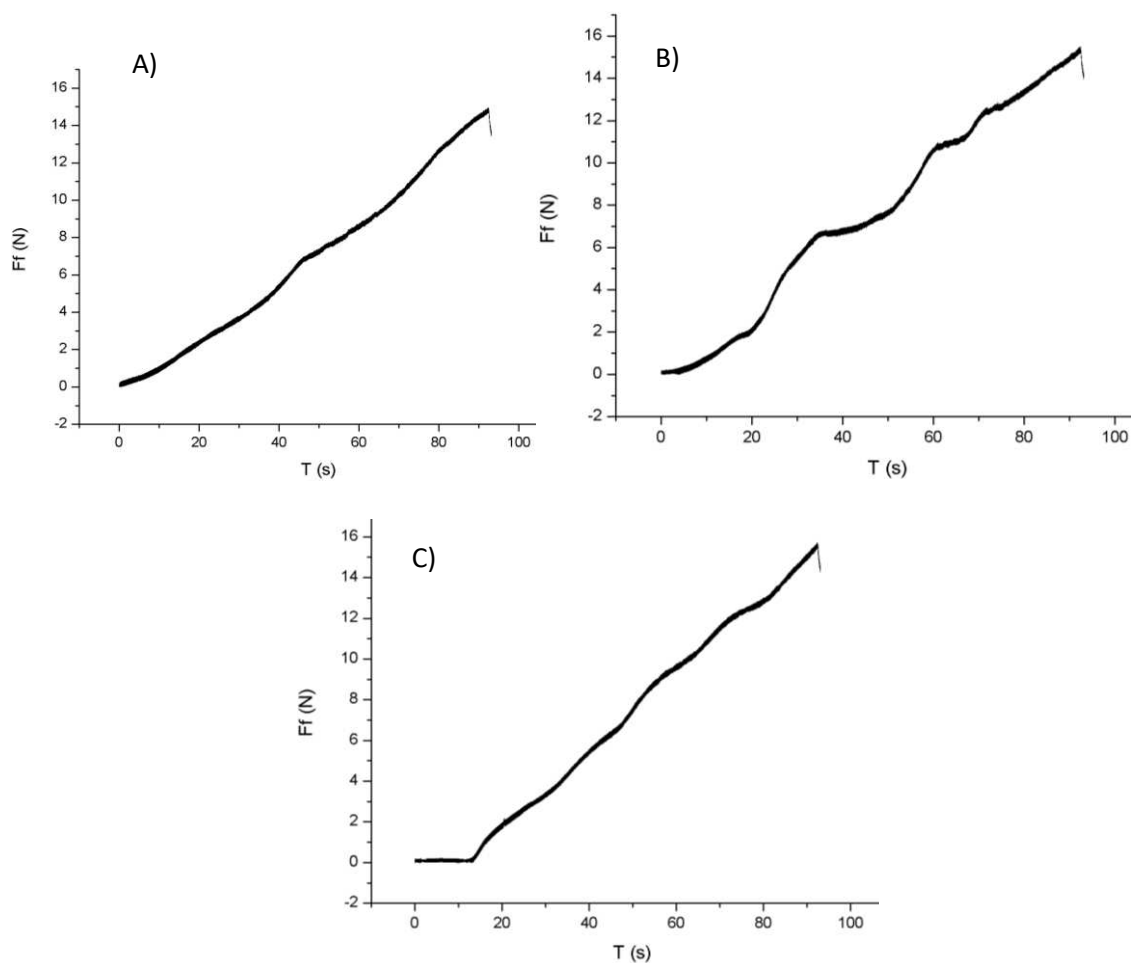
Fonte: Próprio autor

FIGURA 87: Coeficiente de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-3:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

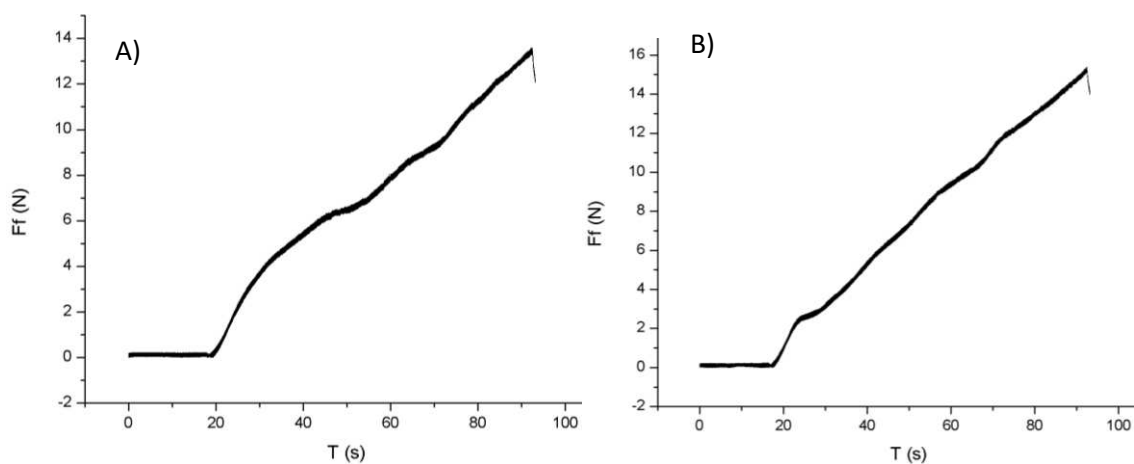
Fonte: Próprio autor

FIGURA 88: Força de atrito vs. tempo para a amostra PMMA Prístino:**A) Segundo risco B) Terceiro risco**

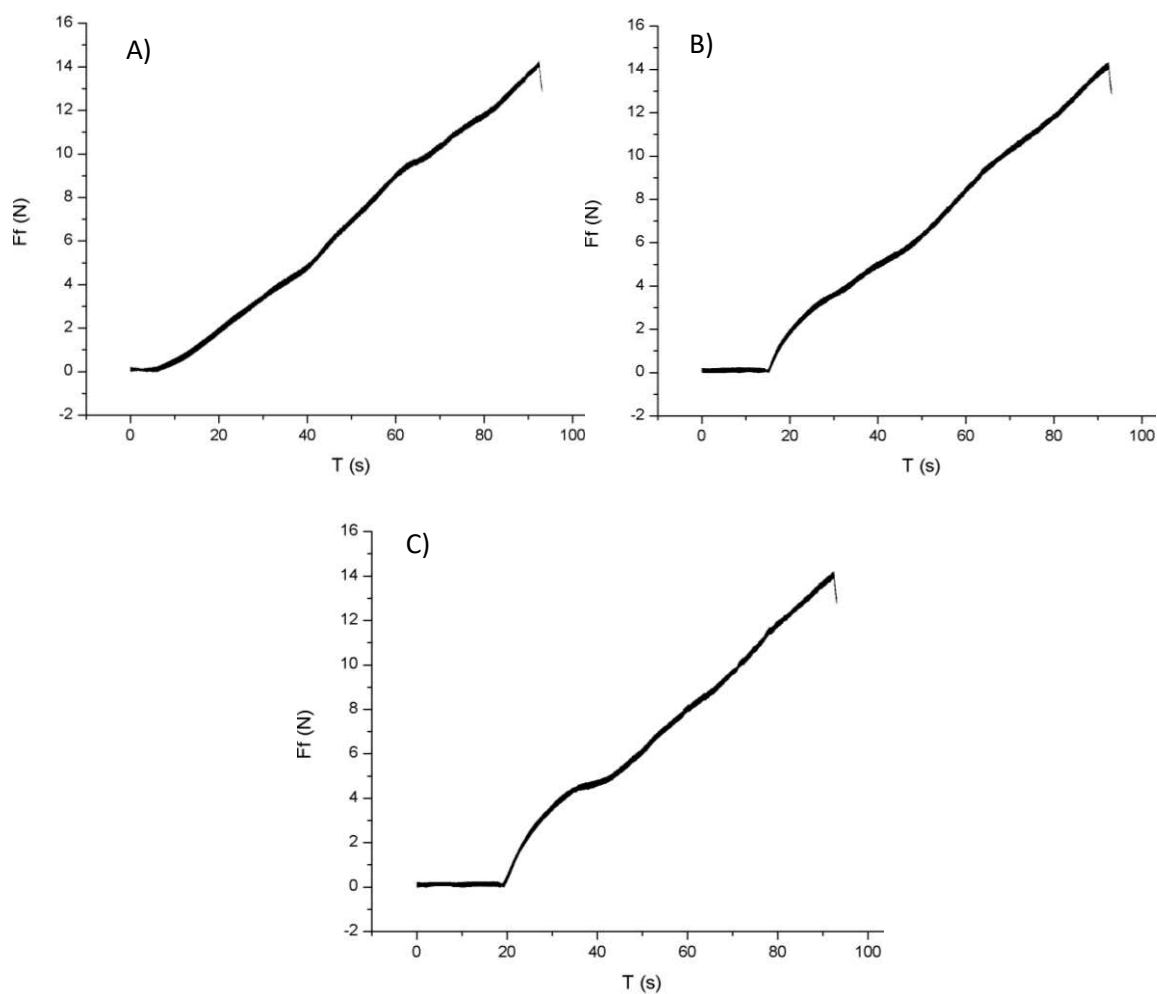
Fonte: Próprio autor

FIGURA 89: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% A26:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

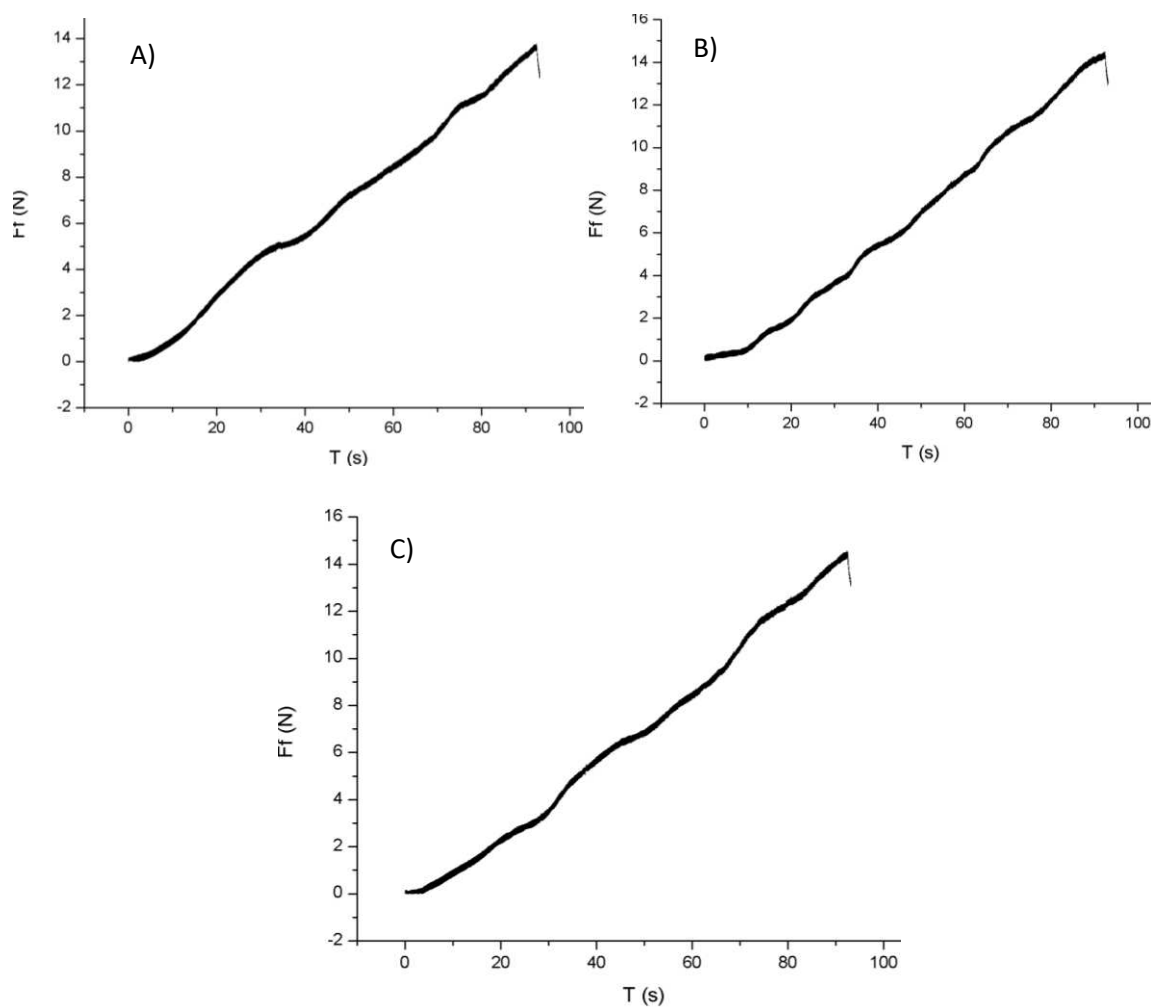
Fonte: Próprio autor

FIGURA 90: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% A50:**A) Segundo risco B) Terceiro risco**

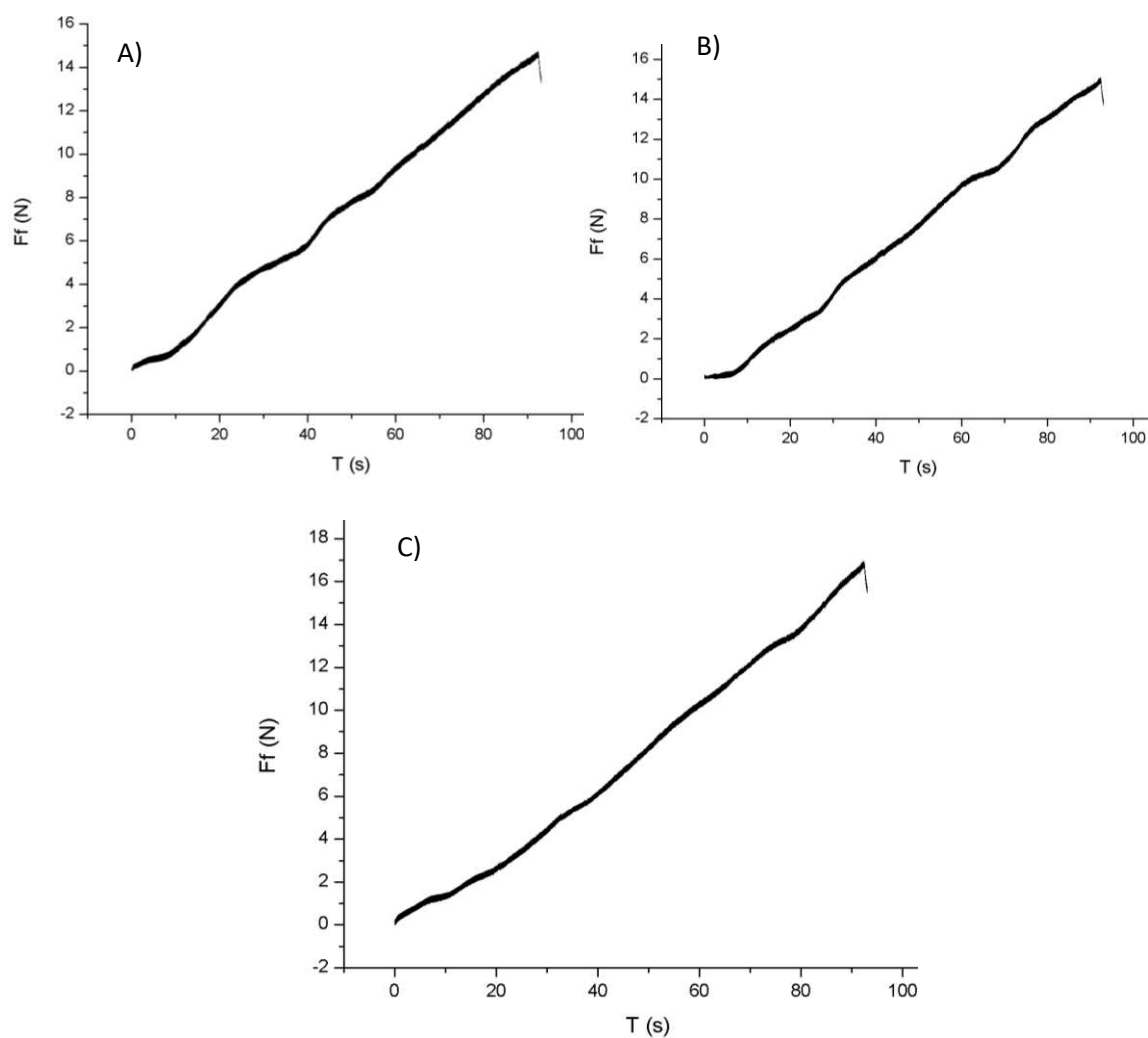
Fonte: Próprio autor

FIGURA 91: Força de atrito vs. tempo para a amostra 6% A26:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

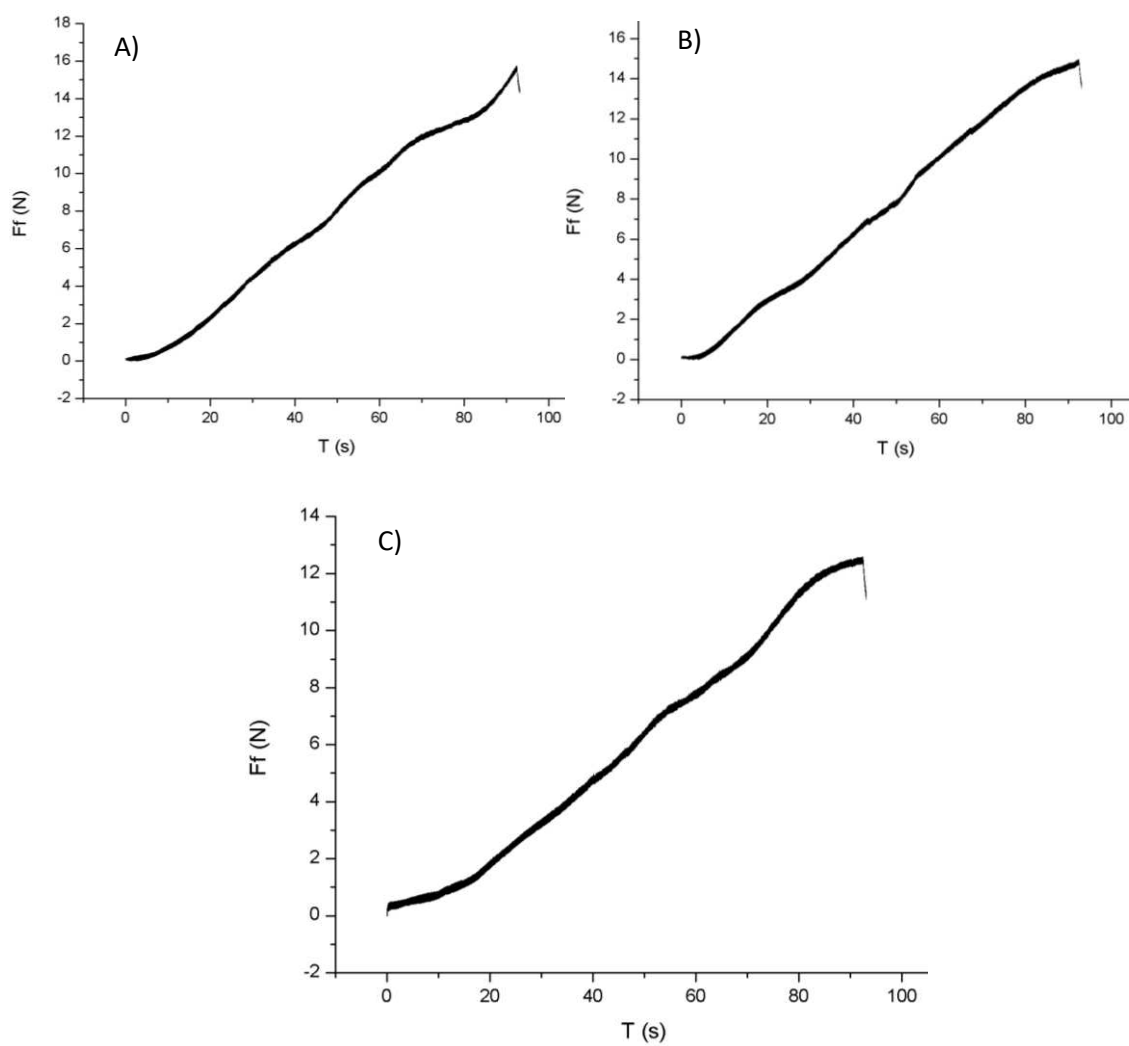
Fonte: Próprio autor

FIGURA 92: Força de atrito vs. tempo para a amostra 6% A50:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

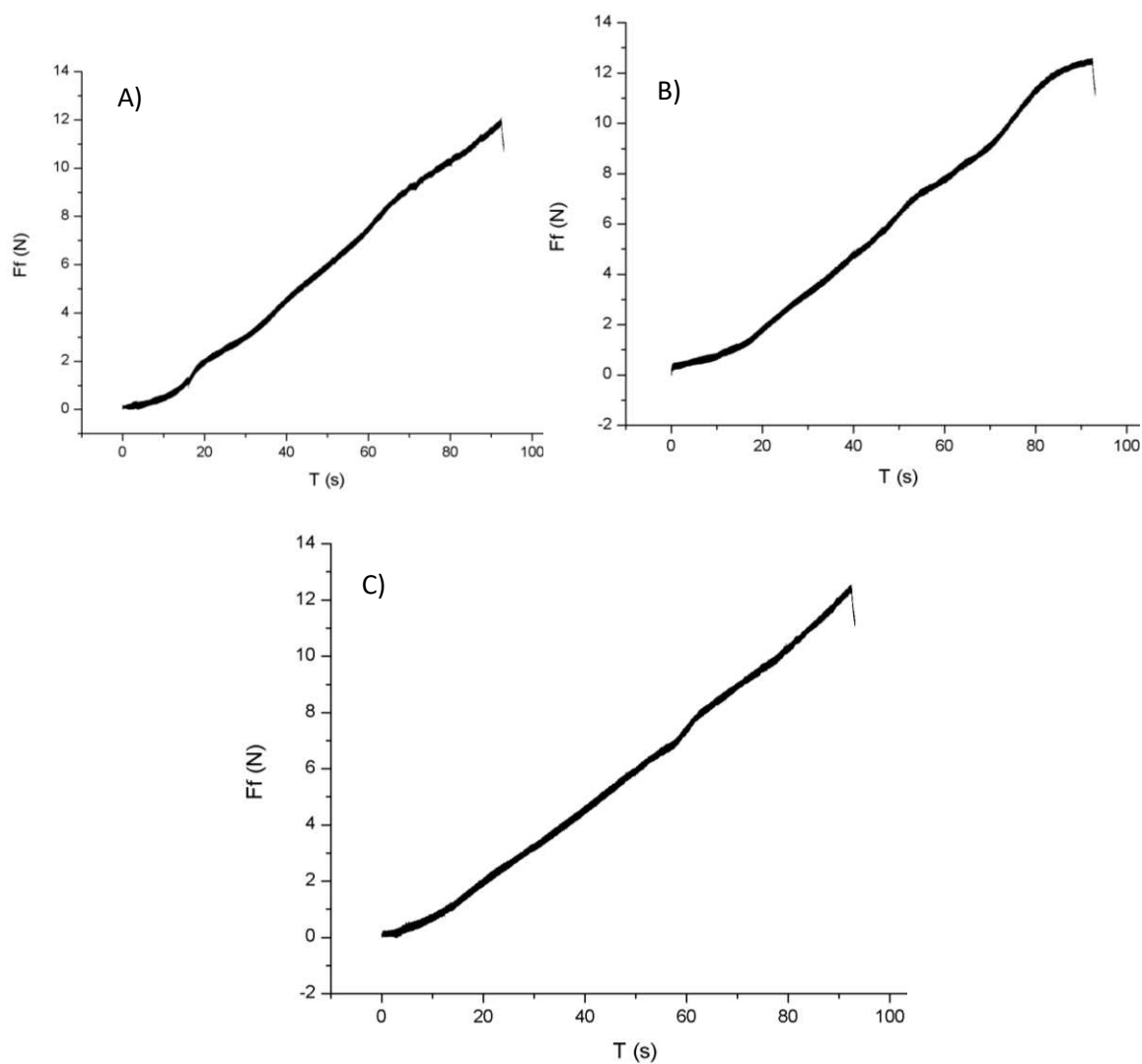
Fonte: Próprio autor

FIGURA 93: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-1:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

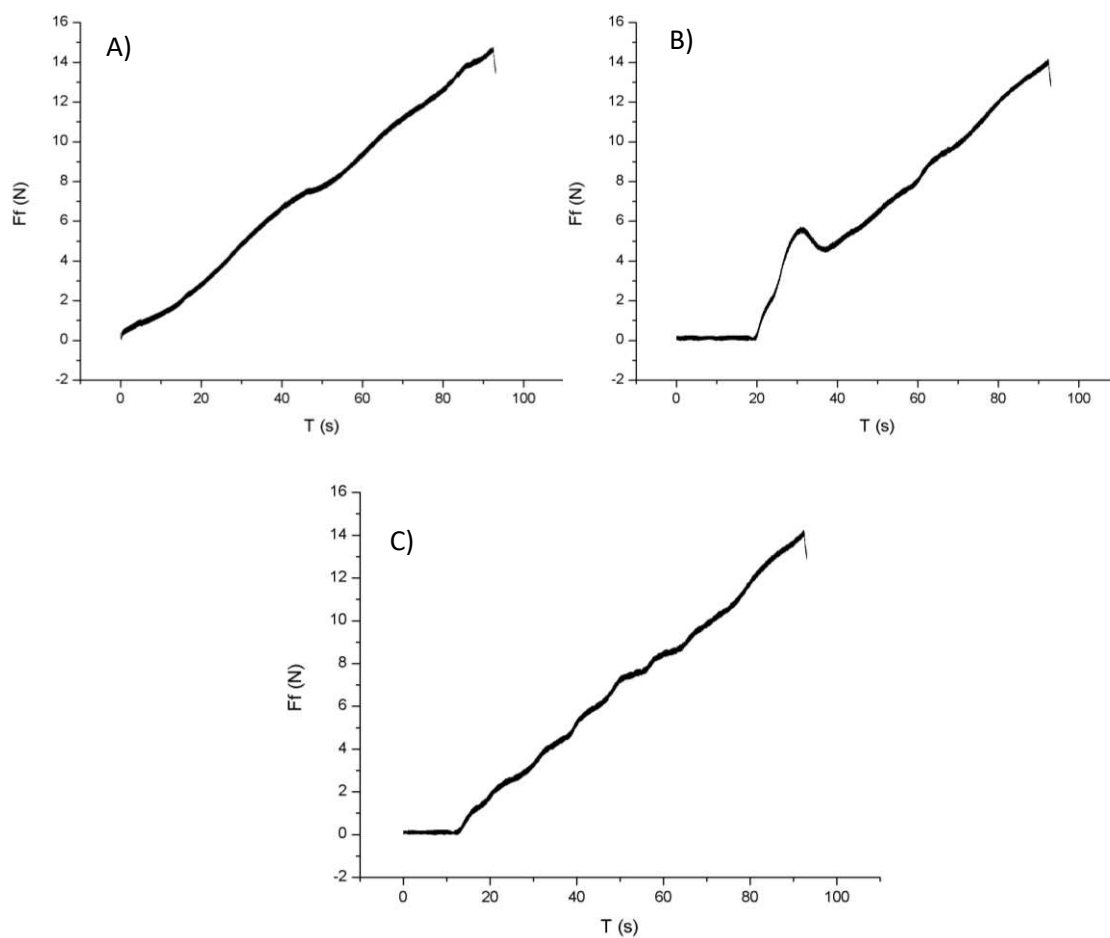
Fonte: Próprio autor

FIGURA 94: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-2:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

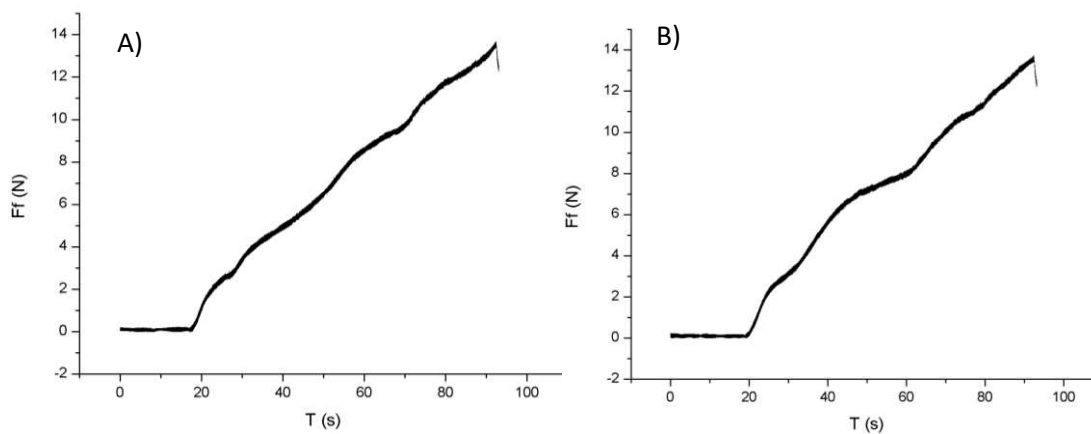
Fonte: Próprio autor

FIGURA 95: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% A38-3:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

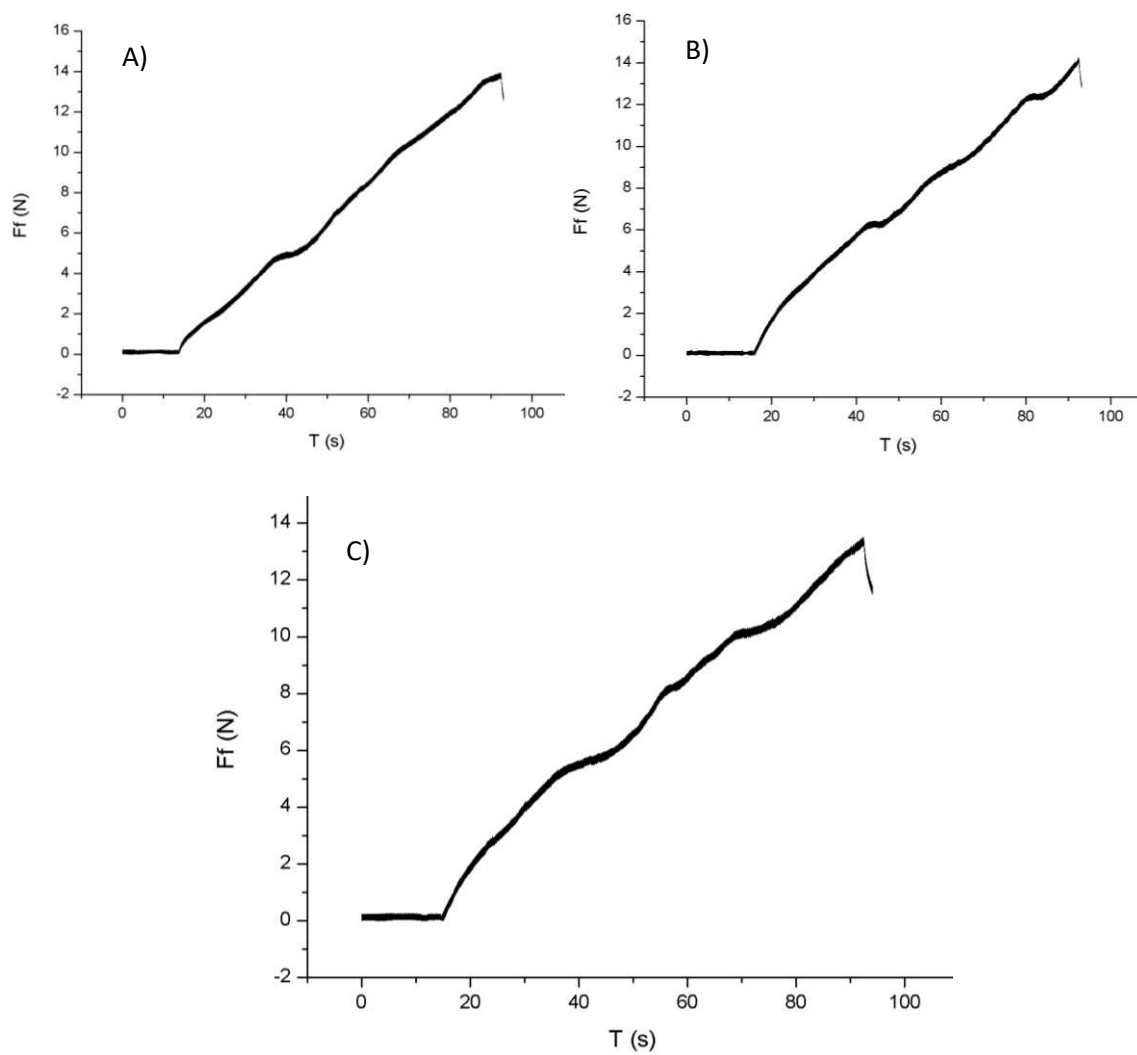
Fonte: Próprio autor

FIGURA 96: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% C26:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

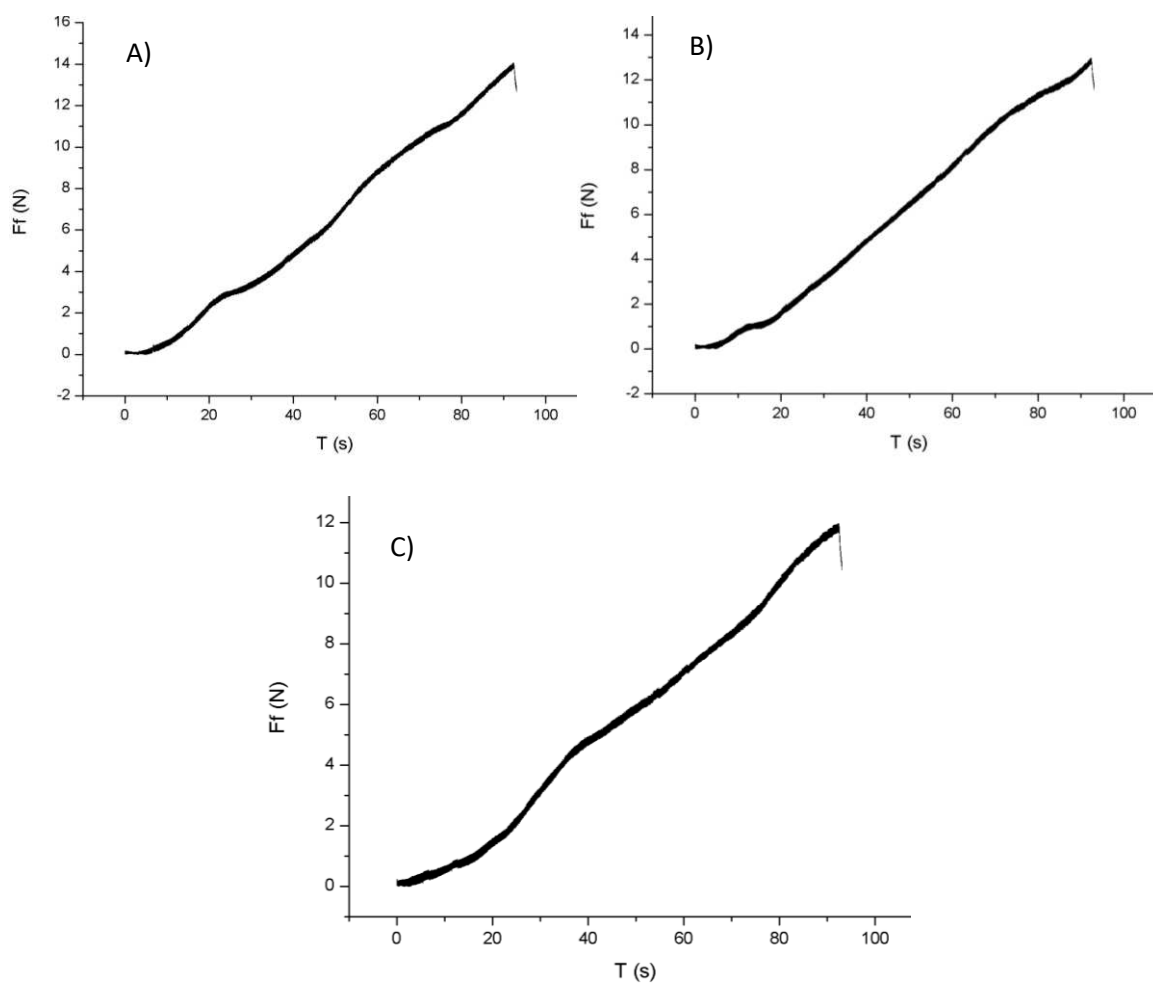
Fonte: Próprio autor

FIGURA 97: Força de atrito vs. tempo para a amostra 2% C50:**A) Segundo risco B) Terceiro risco**

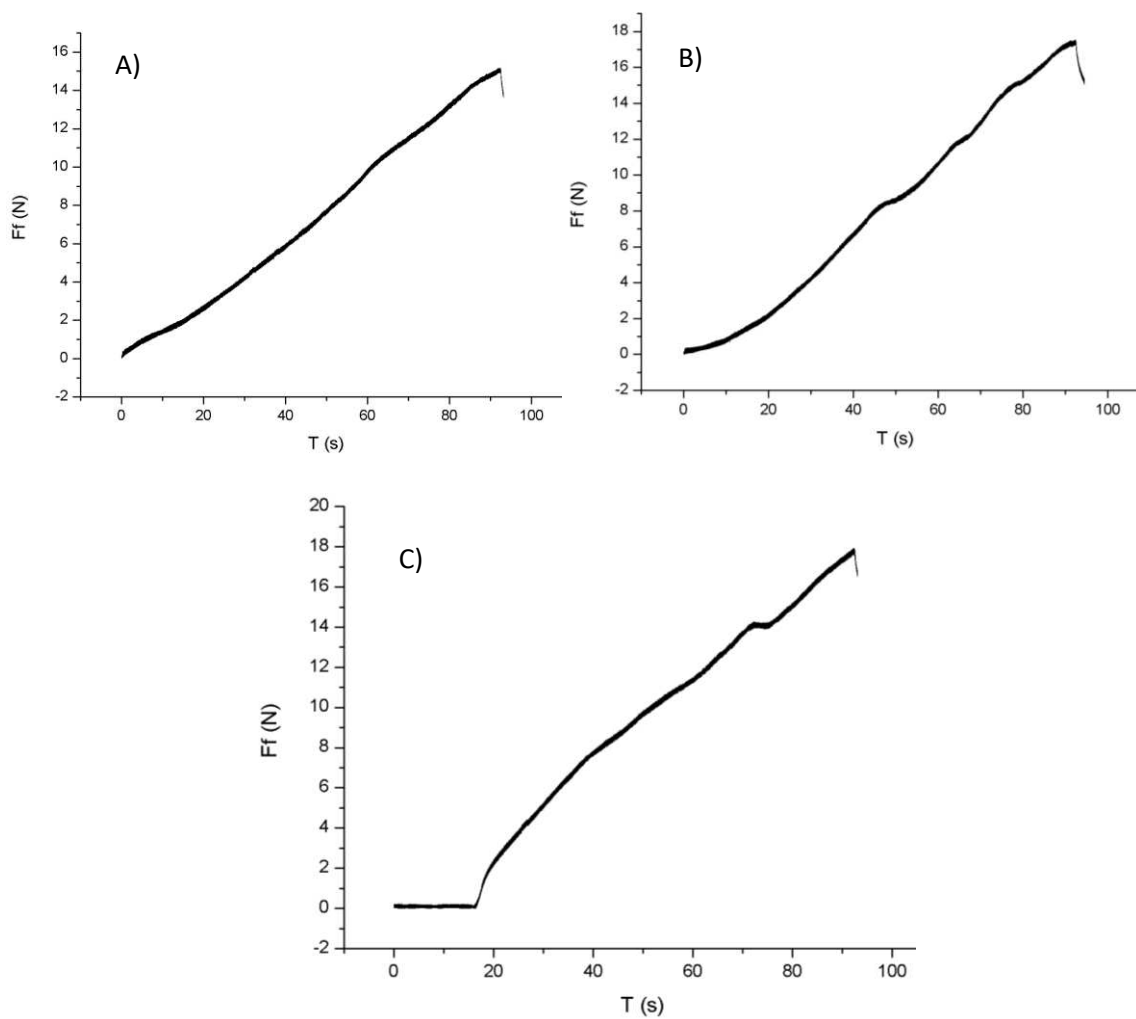
Fonte: Próprio autor

FIGURA 98: Força de atrito vs. tempo para a amostra 6% C26:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

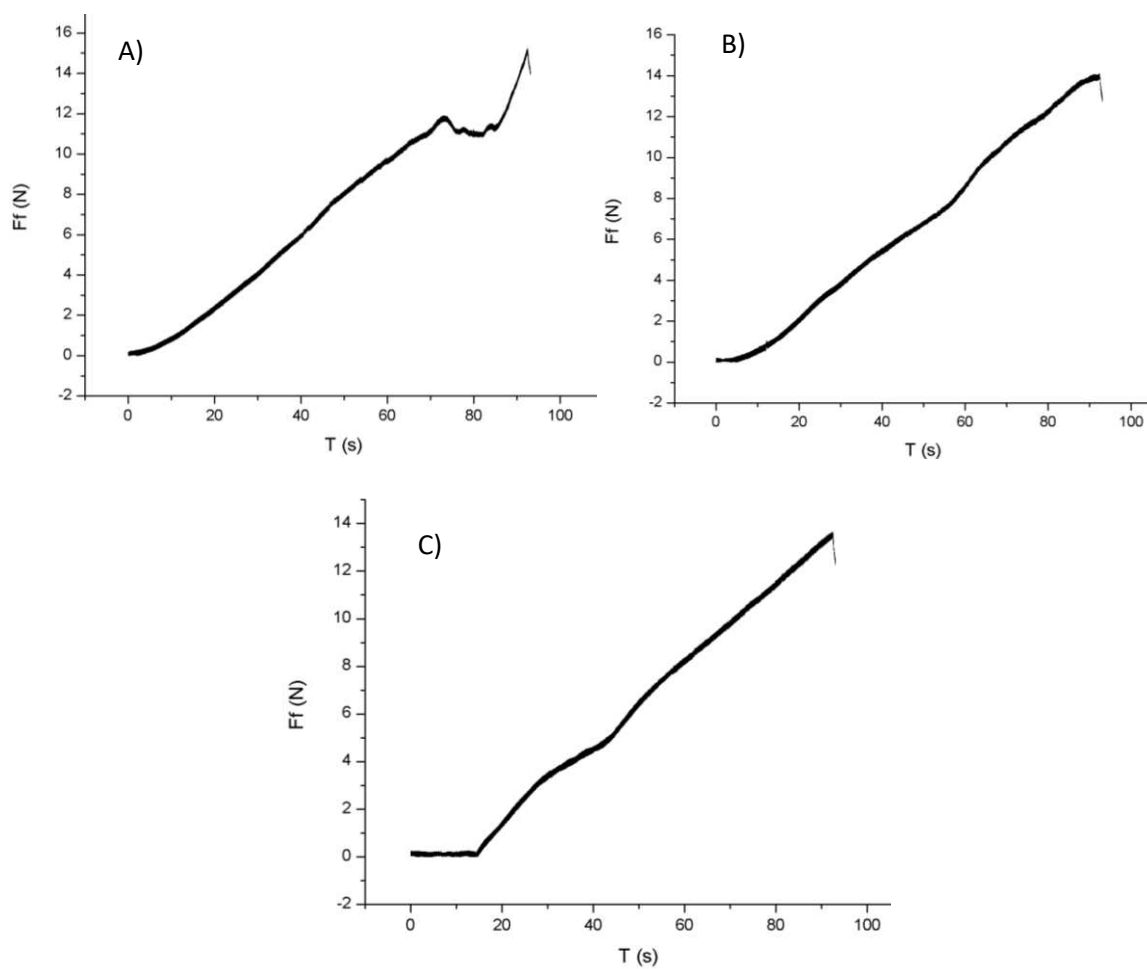
Fonte: Próprio autor

FIGURA 99: Força de atrito vs. tempo para a amostra 6% C50:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

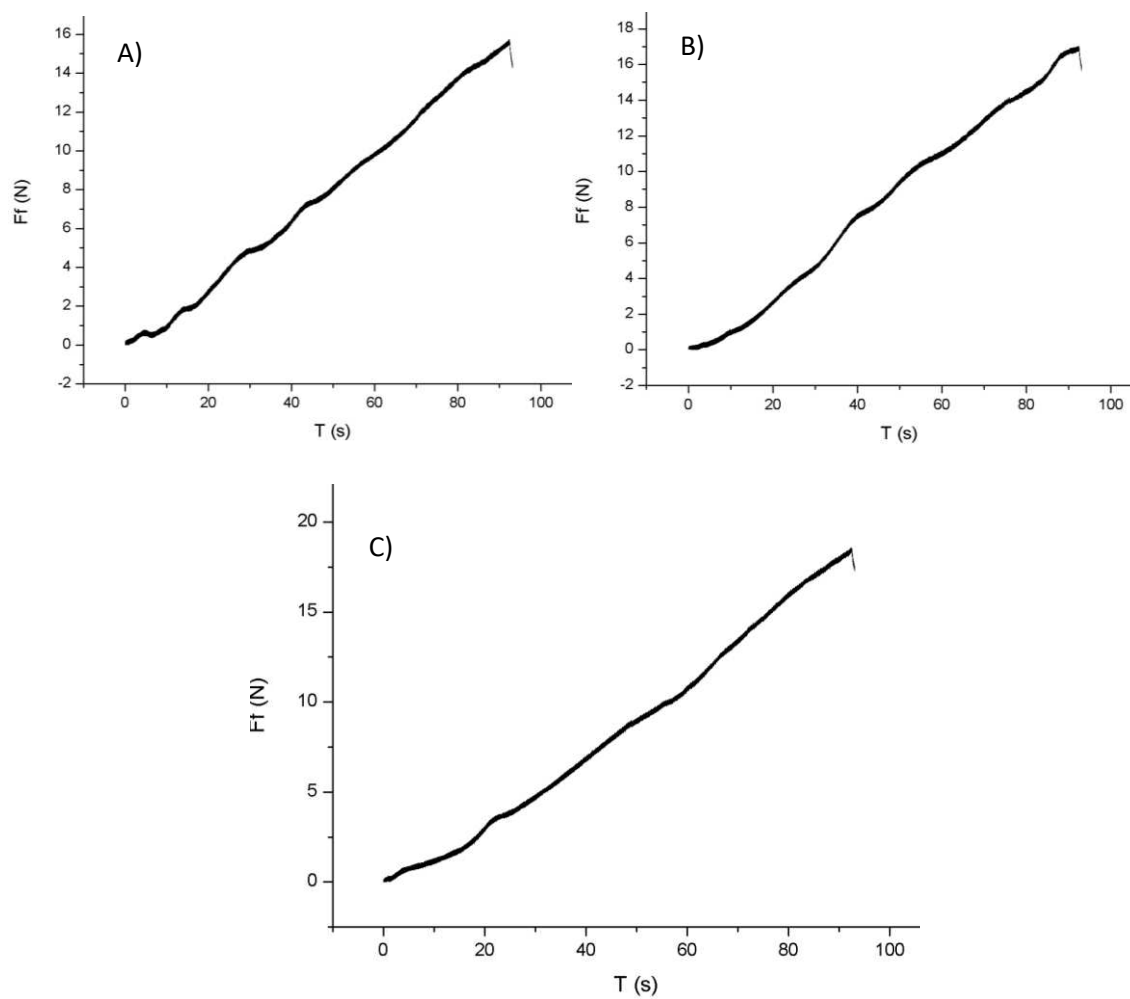
Fonte: Próprio autor

FIGURA 100: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-1:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

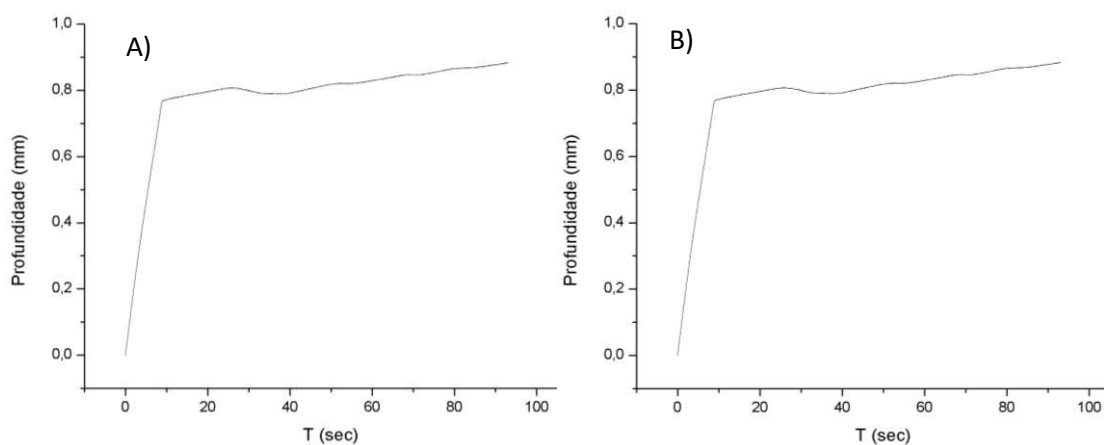
Fonte: Próprio autor

FIGURA 101: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-2:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

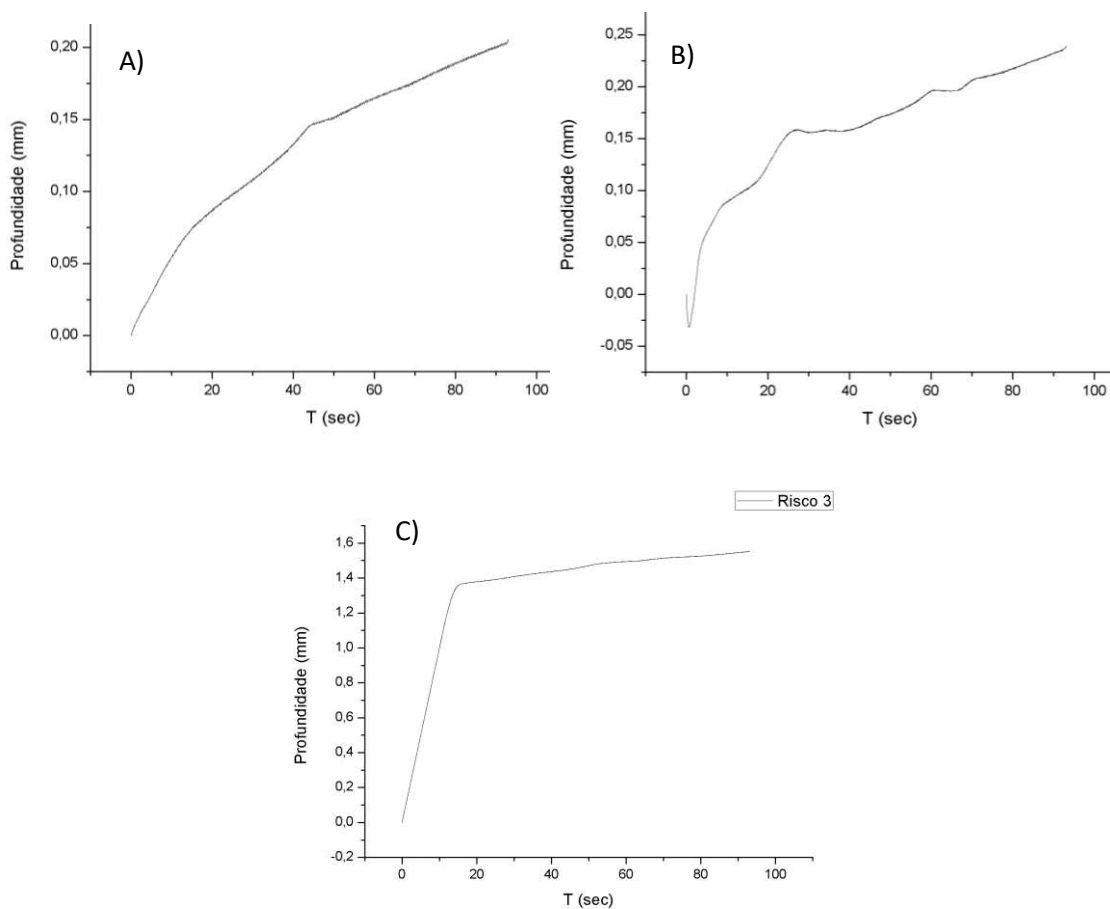
Fonte: Próprio autor

FIGURA 102: Força de atrito vs. tempo para a amostra 4% C38-3:**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

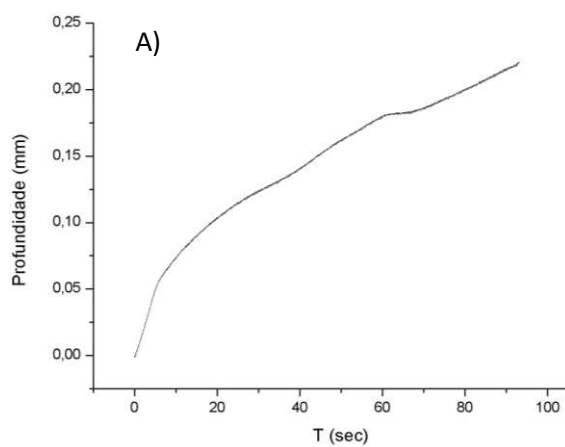
Fonte: Próprio autor

FIGURA 103: Profundidade do risco vs. tempo para a amostra PMMA prístino.**A) Segundo risco B) Terceiro risco**

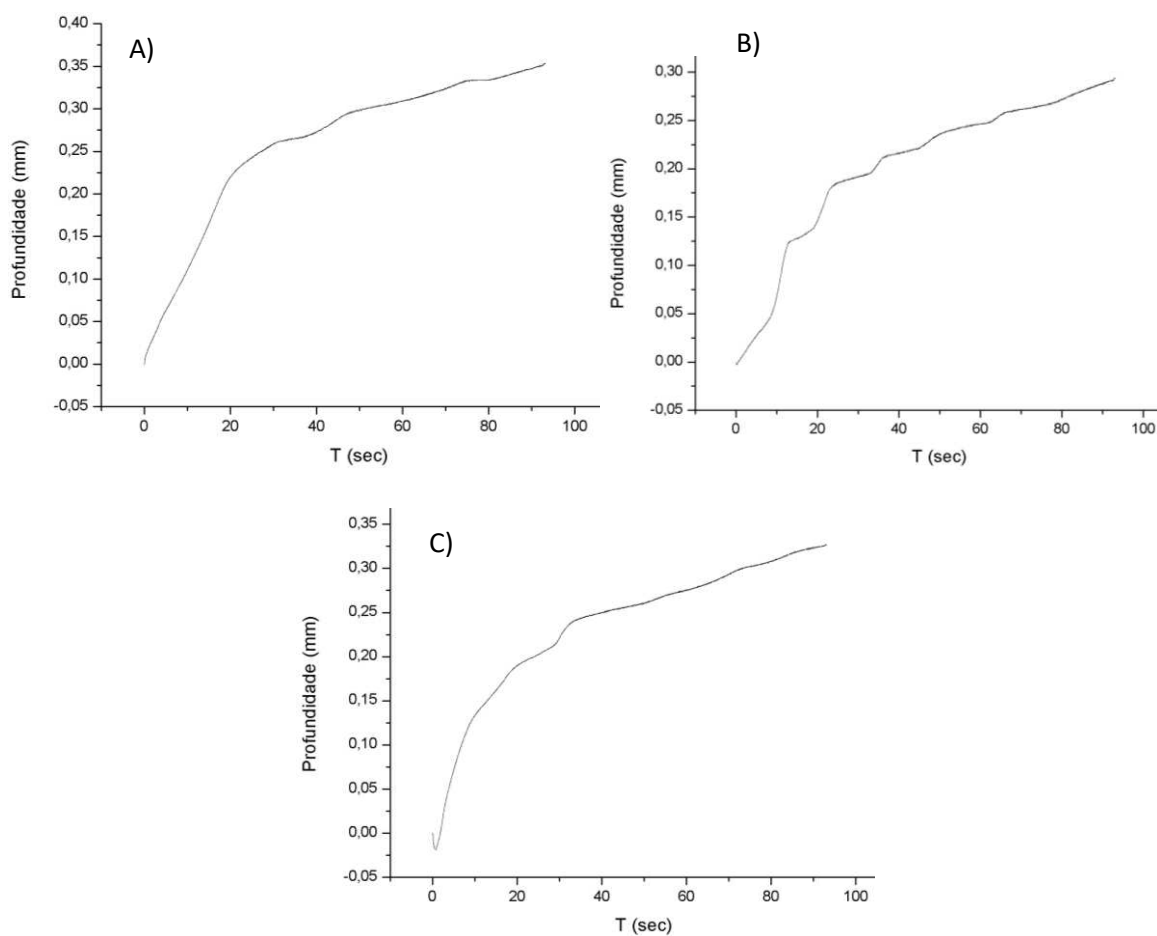
Fonte: Próprio autor

FIGURA 104: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 2% A26**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

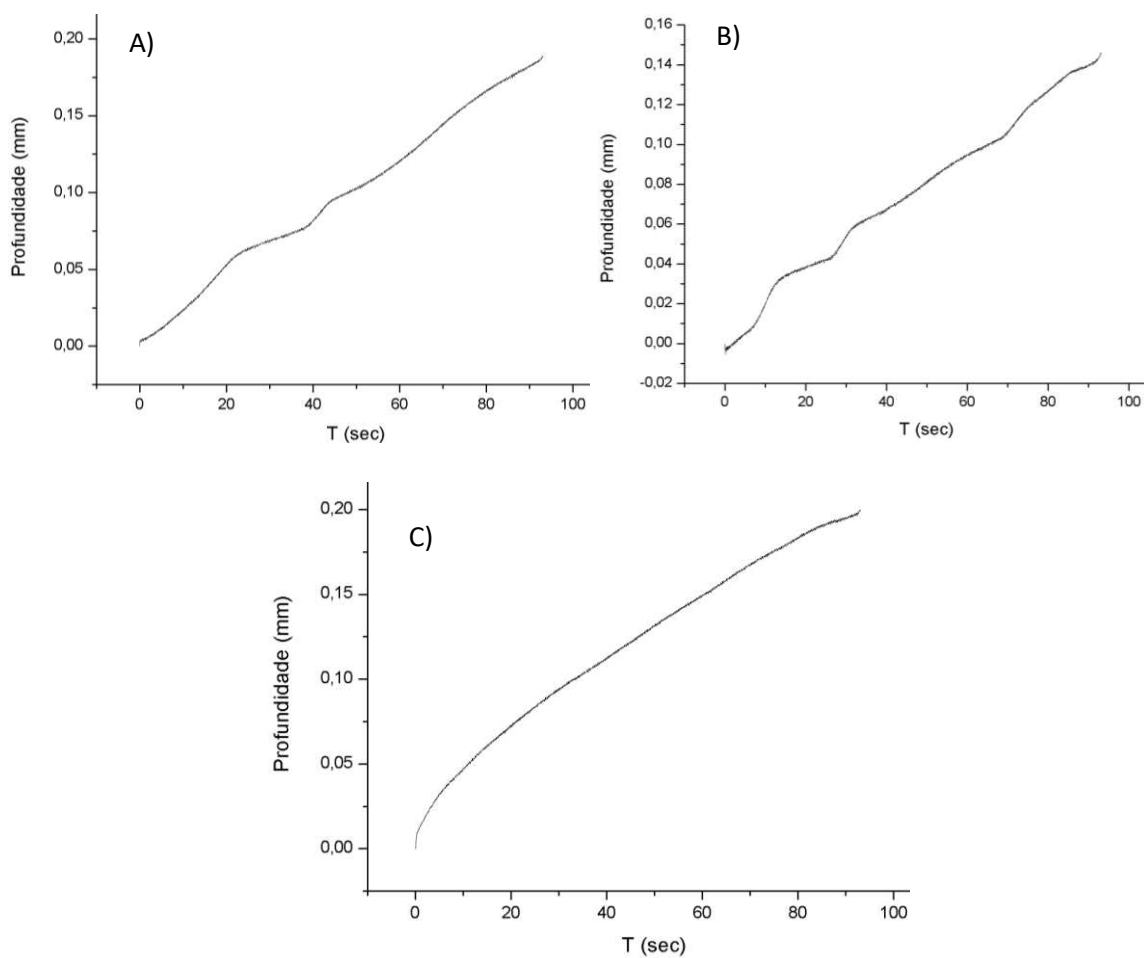
Fonte: Próprio autor

FIGURA 105: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 6% A26**A) Primeiro risco**

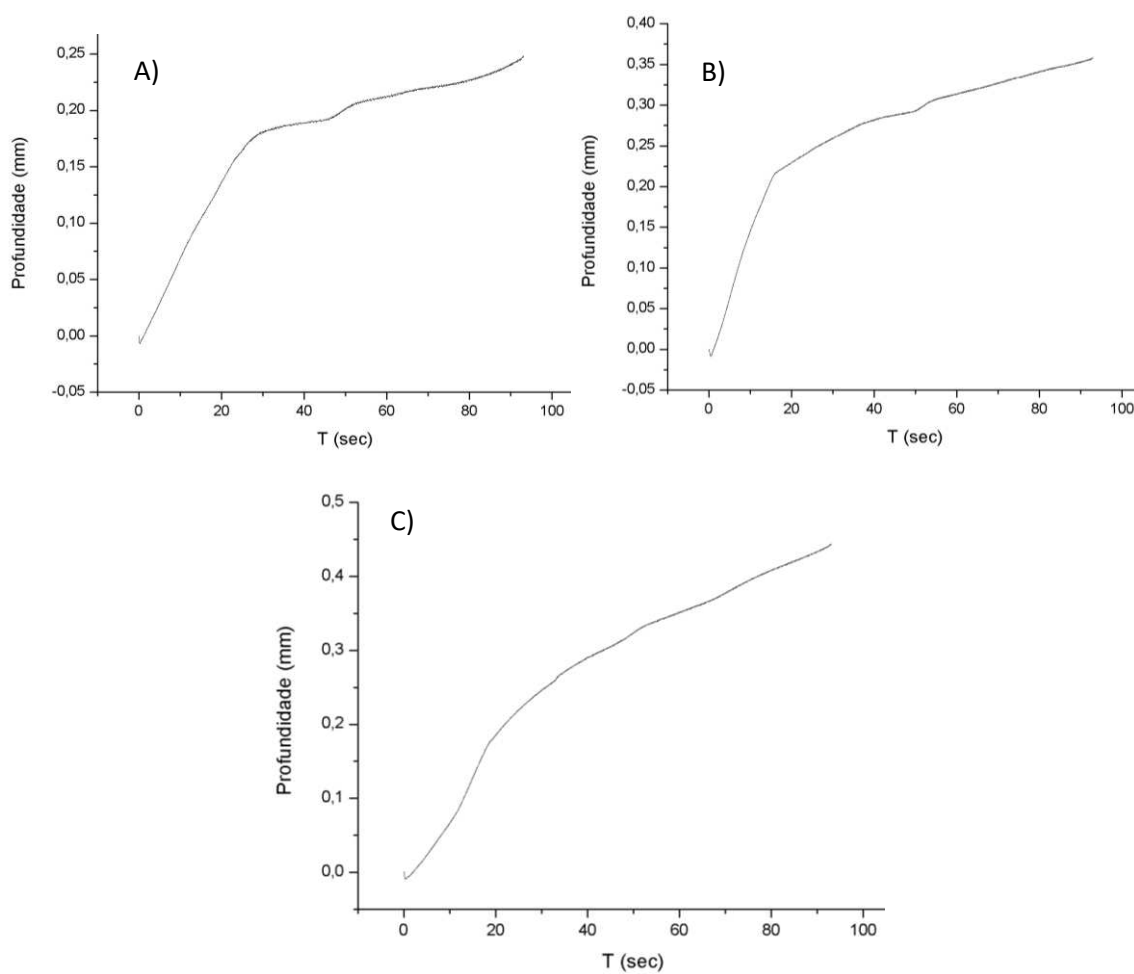
Fonte: Próprio autor

FIGURA 106: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 6% A50**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

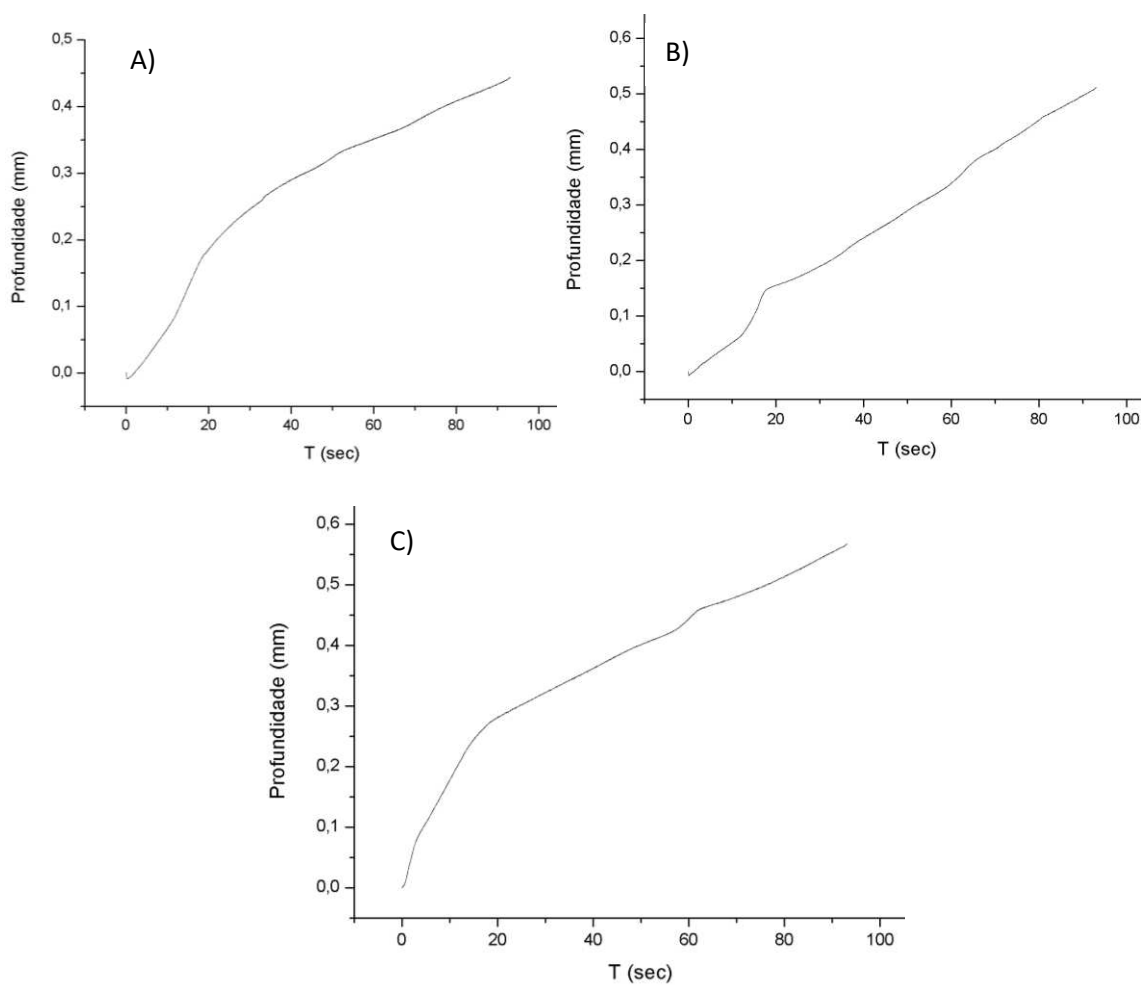
Fonte: Próprio autor

FIGURA 107: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% A38-1**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

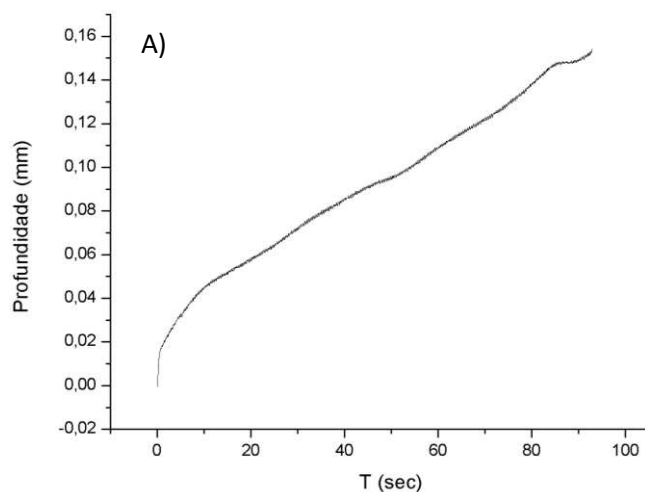
Fonte: Próprio autor

FIGURA 108: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% A38-2**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

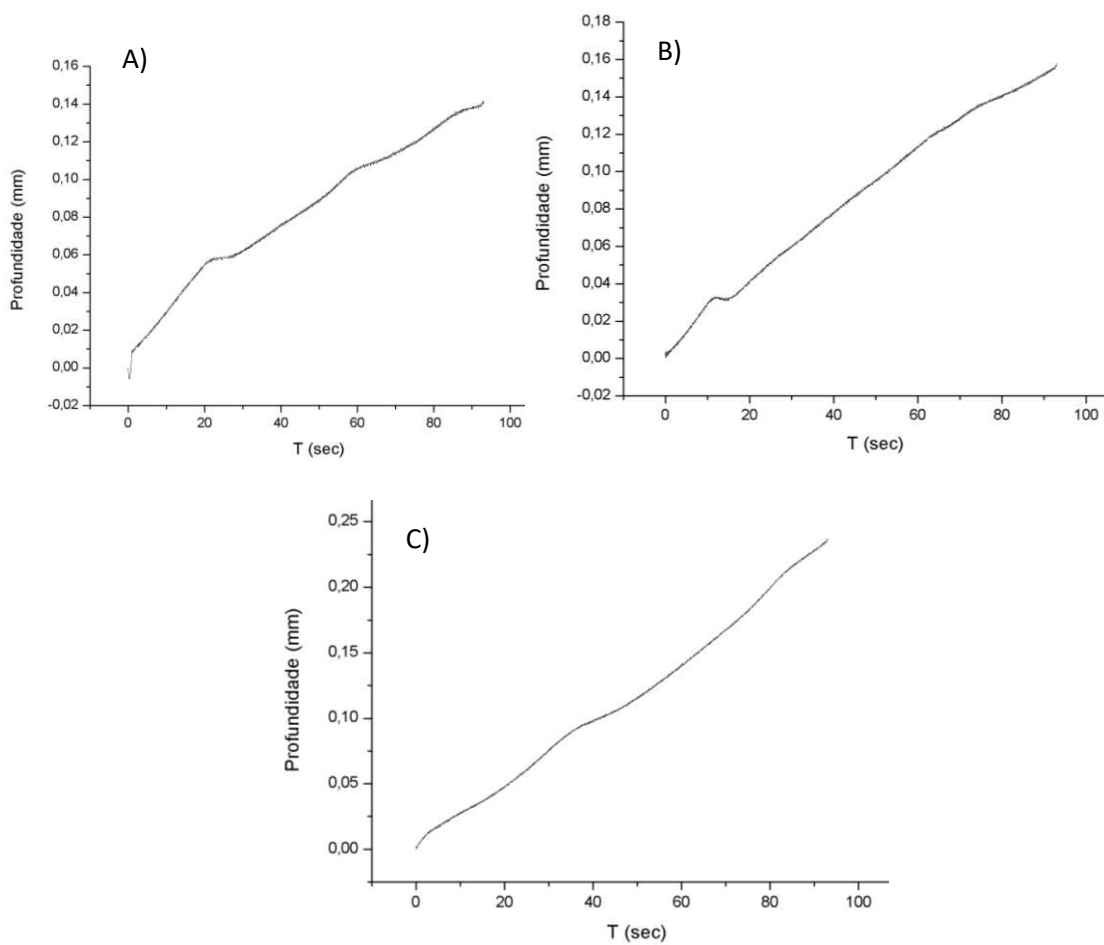
Fonte: Próprio autor

FIGURA 109: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% A38-3**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

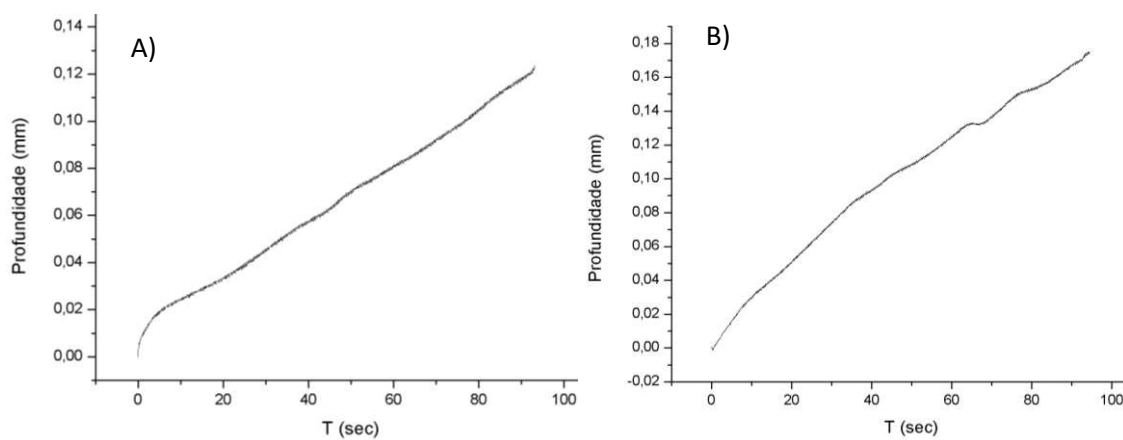
Fonte: Próprio autor

FIGURA 110: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 2% C26**A) Primeiro risco**

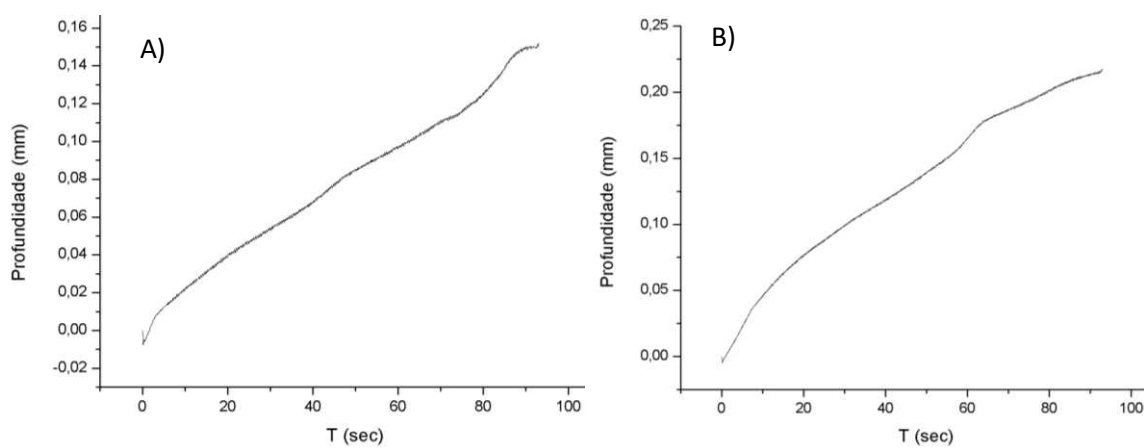
Fonte: Próprio autor

FIGURA 111: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 6% C50**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

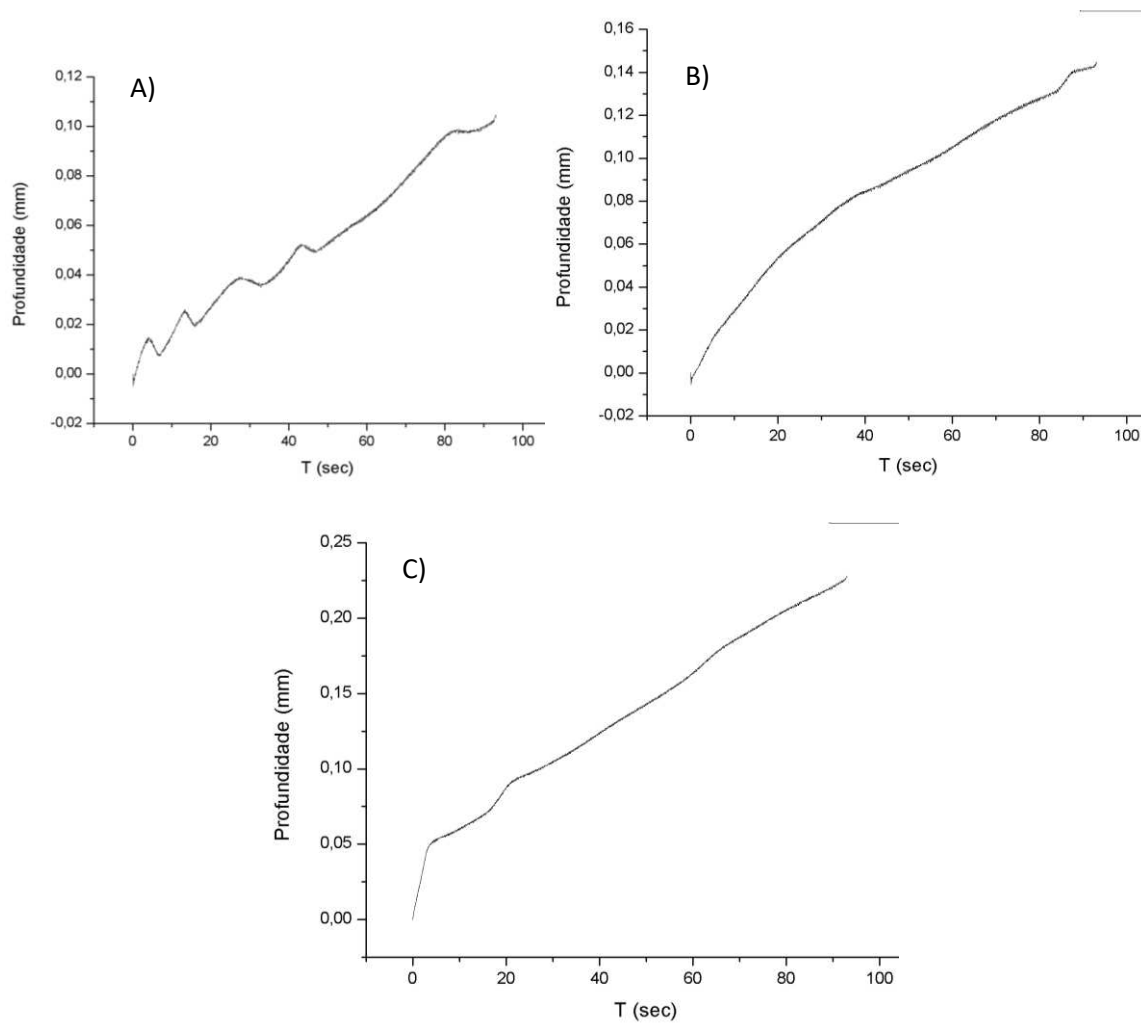
Fonte: Próprio autor

FIGURA 112: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% C38-1**A) Primeiro risco B) Segundo risco**

Fonte: Próprio autor


FIGURA 113: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% C38-2**A) Primeiro risco B) Segundo risco**

Fonte: Próprio autor

FIGURA 114: Profundidade do risco vs. distância para a amostra 4% C38-3**A) Primeiro risco B) Segundo risco C) Terceiro risco**

Fonte: Próprio autor


ANEXO I

FIGURA 115: Ficha técnica da *nanosílica-f* CAB-O-SIL® TS 720


FUMED METAL OXIDES

CAB-O-SIL® TS-720 FUMED SILICA

Product highlights
 CAB-O-SIL TS-720 fumed silica is a medium surface area fumed silica which has been surface treated with polydimethylsiloxane (PDMS). This surface treatment results in a hydrophobic silica with a very different performance than untreated silica.



CAB-O-SIL TS-720 fumed silica is characterized by:

- High purity
- Aggregated structure
- Submicron particle size
- Low bulk density
- Hydrophobic surface chemistry

Key applications
 CAB-O-SIL TS-720 fumed silica is used for rheology control in a wide variety of adhesives, composite and coatings applications.

This product provides the following performance advantages in medium to high polarity systems:

- Thickening efficiency
- Sag resistance or high film build
- Anti-settling of pigments and fillers
- Shear-thinning rheological behavior
- Stable rheological performance over time

Epoxy Adhesives and Coatings
 In epoxy adhesives and coatings, CAB-O-SIL TS-720 fumed silica provides good thickening efficiency, sag resistance (or film build) and anti-settling of pigments and fillers.

Polyurethane Adhesives and Coatings
 In polyurethane adhesives and coatings, CAB-O-SIL TS-720 fumed silica provides the same efficient, stable rheology control as in epoxy systems. In addition, the hydrophobic surface of CAB-O-SIL TS-720 fumed silica introduces very little moisture into these systems, retarding premature cross-linking of moisture cured systems.

Vinyl Ester Laminating Resins and Gel Coats
 While untreated silicas are effective thickeners of unsaturated polyester resins, CAB-O-SIL TS-720 fumed silica is a more efficient, stable rheology control additive for higher polarity systems like vinyl ester laminating resins and gel coats.

Fonte: CABOT

ANEXO II

FIGURA 116: Ficha técnica da *nanosílica* AEROSIL® 300

Product Information

▶ AEROSIL® 300

Hydrophilic Fumed Silica

AEROSIL® 300 is a hydrophilic fumed silica with a specific surface area of 300 m²/g.

Applications and Properties

Applications

- Paints and coatings
- HTV - and liquid silicone rubber (LSR)
- Cable compounds and unsaturated polyester resins
- Adhesives and sealants
- Printing inks

Properties

- Rheology and thixotropy control of liquids, binders, polymers, etc.
- Optimal dispersion yields best results in pronounced thickening and thixotropy
- Reinforcement of HTV- and liquid silicone rubber (LSR) at a high transparency level.
- Excellent transparency in unsaturated polyester resins.

Physico-chemical Data

Properties	Unit	Typical Value
Specific surface area (BET)	m ² /g	300 ± 30
Average primary particle size	nm	7
Tapped density (approx. value)* acc. to DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983	g/l	approx. 50
Moisture* 2 hours at 105°C	wt. %	≤ 1.5
Ignition loss 2 hours at 1000°C based on material dried for 2 hours at 105°C	wt. %	≤ 2.0
pH in 4% dispersion		3.7 - 4.7
SiO₂ - content based on ignited material	wt. %	≥ 99.8

* ex plant

The data represents typical values and not production parameters.

ANEXO III

FIGURA 117: Ficha técnica do ácido 1,2 – aminododecanóico

SIGMA-ALDRICH		sigma-aldrich.com
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA		
Website: www.sigmaaldrich.com		
Email USA: techserv@sigmaaldrich.com		
Outside USA: eurotechserv@sigmaaldrich.com		

Product Specification	
Product Name:	12-Aminododecanoic acid - 95%
Product Number:	159247
CAS Number:	693-57-2
MDL:	MFCD00008153
Formula:	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂
Formula Weight:	215.33 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	White to Off White
Appearance (Form)	Powder or Crystals
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Titration with HClO ₄	94.0 - 106.0 %
Purity (TLC)	≥ 95 %
Solubility (Turbidity)	Clear to Slightly Hazy
50mg/ml (5%), Acetic Acid	
Solubility (Color)	Colorless to Light Yellow

Specification: PRD 0.2Q5.10000085194

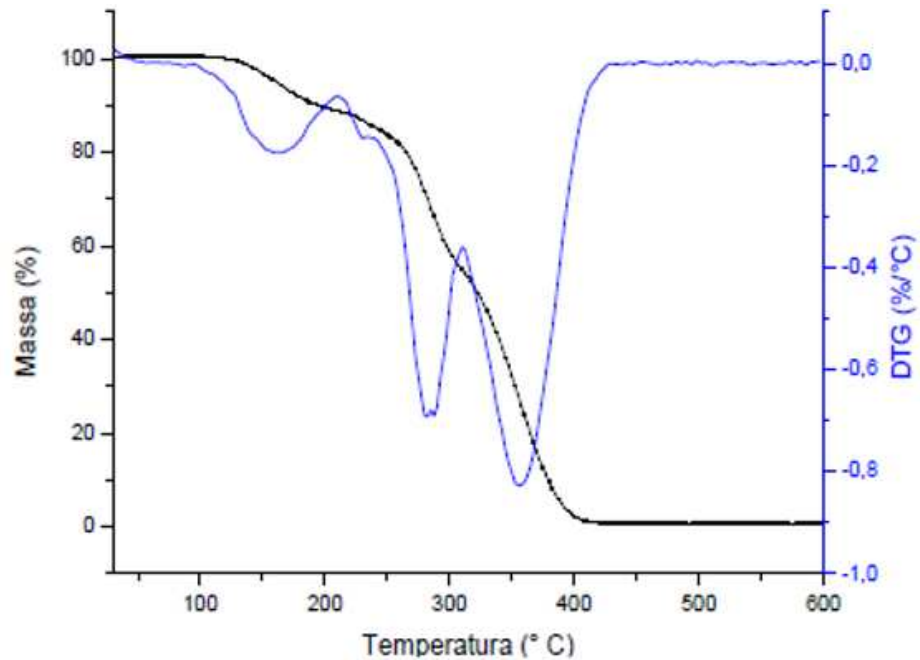
Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

Fonte: Sigma - Aldrich[®]

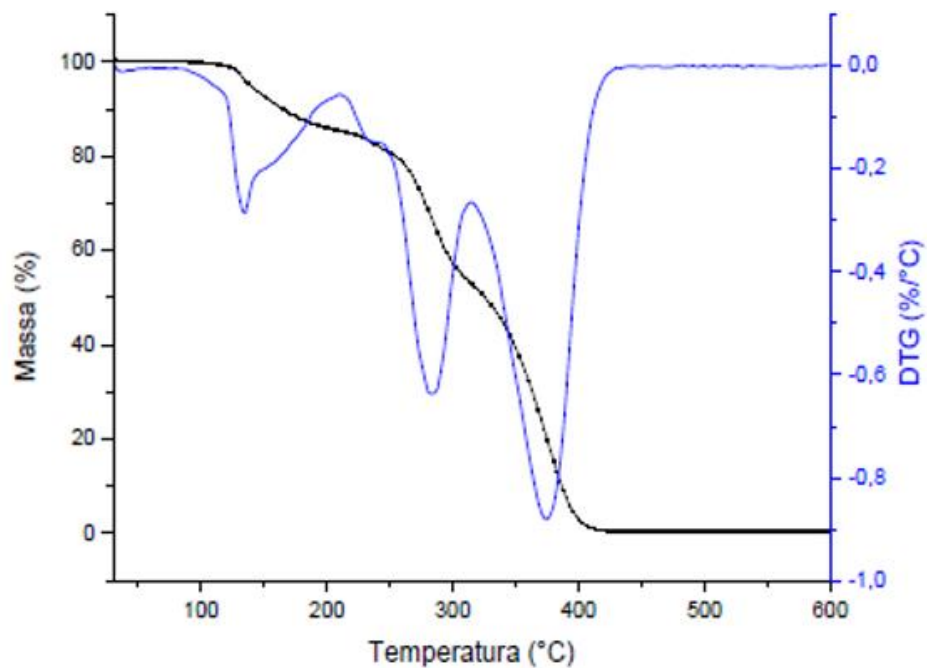
ANEXO IV

FIGURA 118: Termograma para a amostra de PMMA sem cargas sintetizado sem ultrassom



Fonte: BRESSANIN 2017

FIGURA 119: Termograma para a amostra de PMMA sem cargas sintetizado a 38% de amplitude de sonda



Fonte: BRESSANIN 2017

ANEXO V

TABELA 18: Resultados de massas molares obtidos por cromatografia por exclusão de tamanho para o PMMA sem ultrassom e com 38% de amplitude de ultrassom (SEC)

Amostra	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
PMMA 0	0,3821	15,1542	0,2220
PMMA 38%	0,3524	14,0407	0,2209

Fonte: BRESSANIN 2017