



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Dissertação de Mestrado

RESINAS HÍBRIDAS ORGANO-INORGÂNICAS BASEADAS EM
POLI(METACRILOXIPROPILSILSESQUIOXANO)
E POLI(METACRILATO DE METILA)

Candidato: Daniel Steve
Orientadora: Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida

Campinas, 24 de setembro de 2002.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

20030: 442

Nº CHAMADA T/UNICAMP
 St 46r
 V _____ EX
 TOMBO DE 52517
 PROC 124/03
 C _____ X
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 12/03/03
 Nº CPD _____

CM001B0479-9

BIB 15 294012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

St46r

Steve, Daniel

Resinas híbridas organo-inorgânicas baseadas em poli(metacriloxipropilsilsesquioxano) e poli(metacrilato de metila) / Daniel Steve. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientadora: Inez Valéria P. Yoshida.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Poli(metacrilato de metila). 2. Silsesquioxano. 3. Acrílico. 4. Silicona. I. Yoshida, Inez Valéria P. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela ventura de ser parte de sua obra. À Professora Inez Valéria, em quem a palavra “orientadora” encontra uma de suas mais completas expressões. Aos professores, da graduação e da pós, fonte sempre segura do conhecimento, e a meus companheiros de graduação, com quem dividi os primeiros anos na Unicamp. Aos colegas de república, de tão bom convívio: Leandro, Júlio, Haiduke, Paulo e o saudoso Fábio Garbujo. Ao pessoal do laboratório, do Organometálicos e do I-102, desde a Iniciação Científica, meus modelos, incentivadores e companheiros: Moisés, Maurício, Patrícia, Adriana, Luís, Cléber, Deuma, Alba, Silvana, Roseli, Simone, Cristina, Cristiane, Bete (Caio, Joana e Augusto) e tantos outros. Àqueles que interferiram diretamente neste trabalho: Eduardo e Ricardo (microscopia), Sérgio (iniciação científica), Vanessa e Aline (misturador), Valdiva (DMA e muito mais), Márcia (infravermelho), Cássia, Renata e Gustavo (TGA, DSC), Professora Izabel Felisberti (idéias e sugestões). Aos técnicos e funcionários do IQ, especialmente: Bel e André (CPG), Sebastião, Toninho, Rose, Ledenice (e todo o pessoal da biblioteca), Mané (zeladoria), Fontana (vidraria), Sônia e Paula (RMN). Aos colegas da Dow Corning, sempre generosos ao dividir seu conhecimento e experiência. Aos meus pais, Terezinha e Augusto, meus irmãos, Henrique e Valter, e toda minha família e amigos, pelo incentivo e pela força que me dão para vencer os obstáculos. À minha filha Juliana e ao meu filho que vai nascer, peço desculpas pelo tempo que lhes tomei e agradeço por me ensinarem, a cada dia, a difícil lição de amar e de se dedicar incondicionalmente, além da maravilhosa experiência de ser pai. À minha esposa, Ângela, pelos sonhos que sonhamos juntos, que são a realidade que construímos todos os dias: nossa felicidade.

Aos meus pais, que me fizeram existir.
Aos meus filhos, em quem continuarei a existir.
À Ângela, por quem eu existo.

RESUMO

Neste trabalho preparou-se a resina de poli(metacriloxipropilsil-sesquioxano), PMSO, por hidrólise e condensação do metacriloxipropil-trimetoxissilano, MPTS, utilizando-se como catalisador o dibutildiacetato de estanho, e tolueno como solvente. Mantendo-se o PMSO em solução, cadeias de poli(metacrilato de metila), PMMA, foram ancoradas em sua estrutura pela copolimerização radicalar do PMSO e metacrilato de metila, em presença de um iniciador radicalar, gerando a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO. A adição de poli(dimetilsiloxano), PDMS, contendo grupos dimetilsilanol em finais de cadeia, permitiu a obtenção da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS. Em seguida foram preparadas misturas poliméricas de PMMA e PMMA-PMSO, e de PMMA e PMMA-PMSO/PDMS, em diferentes composições, num misturador descontínuo, que permitiu a análise do torque e de temperatura durante o processamento. A análise estrutural dos materiais obtidos foi realizada por espectro IV-TF, monitorando-se a hidrólise dos grupos alcóxidos, a condensação dos silanóis, e a presença dos principais grupos funcionais nos materiais intermediários e finais. A estabilidade térmica das resinas obtidas e das misturas foi examinada por análise termogravimétrica. A temperatura de transição vítrea, T_g , das resinas e das misturas, foi determinada por calorimetria diferencial de varredura e análise dinâmico-mecânica. A morfologia das misturas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo. As análises térmicas e morfológicas evidenciaram que as misturas foram constituídas por uma matriz de PMMA contendo domínios dispersos das resinas copoliméricas híbridas.

ABSTRACT

In this work, poly(methacryloxypropylsilsesquioxane), PMSO, was prepared through hydrolysis and condensation of methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS, with dibutyltin diacetate as catalyst and toluene as a solvent. Keeping PMSO in solution, chains of poly(methylmethacrylate), PMMA, were anchored by means of radical copolymerization of PMSO and methylmethacrylate monomer, in the presence of a radical initiator, generating the PMMA-PMSO hybrid copolimeric resin. The addition of poly(dimethylsiloxane), PDMS, containing dimethylsilanol chain ends, led to the preparation of PMMA-PMSO/PDMS hybrid copolimeric resin. Polymeric blends of PMMA and PMMA-PMSO, as well as PMMA and PMMA-PMSO/PDMS, were prepared in several compositions in a discontinuous blender, which allowed torque and temperature analyses during processing. Structural analysis of all prepared materials was performed by FTIR, in order to evaluate the alkoxyde groups hydrolysis, the silanol condensation and the presence of main functional groups in the intermediate and final products. Thermal stability of the resins and blends was investigated by thermogravimetric analysis. The glass transition temperature, T_g , was determined for the resins and blends, through differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. The morphology of the blends was analyzed by field emission electron scanning microscopy. Thermal and morphological analyses showed that the blends were constituted by hybrid copolimeric resin domains dispersed in PMMA matrix.

SÚMULA CURRICULAR

Atuação Profissional

Desde 1996 – Dow Corning do Brasil. Profissional de serviços técnicos e desenvolvimento da área de recobrimentos de silicona.

Formação Acadêmica

2002 – Universidade Estadual de Campinas. Mestrado em Química, área de Química Inorgânica.

1996 – Universidade Estadual de Campinas. Bacharelado em Química.

1989 – Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado, ETECAP, Campinas. Técnico em Bioquímica.

Trabalhos apresentados

- XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, Natal, 2002.
- 19^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Poços de Caldas, 1996
- 3^o. Congresso Interno de Iniciação Científica, UNICAMP, Campinas, 1995.
- 18^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Caxambu, 1995.
- 17^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Caxambu, 1994.
- 2^o. Congresso Interno Iniciação Científica, UNICAMP, Campinas, 1994.

SUMÁRIO

Introdução	1
1.1. Polímeros de ésteres acrílicos	1
1.1.1. Metacrilato de metila	1
1.1.2. Polimerização radicalar do MMA	2
1.1.3. Propriedades do poli(metacrilato de metila)	3
1.2. Polissiloxanos	6
1.3. Polissilsesquioxanos	7
1.4. Polissilsesquioxanos e PMMA	10
 2. Objetivo	 12
 3. Parte Experimental	 13
3.1. Materiais utilizados	13
3.2. Preparação das resinas de poli(metacriloxipropilsilsesquioxano), PMSO e PMSO/PDMS	13
3.3. Preparação das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS	15
3.4. Preparação das misturas PMMA/PMMA-PMSO e PMMA/PMMA-PMSO/PDMS	16
3.5. Medidas físicas utilizadas na caracterização	17
3.5.1. Espectroscopia infravermelho – IV-TF	17
3.5.2. Análise termogravimétrica – TGA	17
3.5.3. Calorimetria diferencial de varredura – DSC	18
3.5.4. Análise dinâmico-mecânica – DMA	18
3.5.5. Microscopia eletrônica de varredura – FESEM	18
3.6. Resumo esquemático da parte experimental desenvolvida	19

4. Resultados e Discussões	20
4.1. Reações envolvidas	20
4.1.1. Hidrólise e condensação do MPTS	20
4.1.2. Polimerização do MMA	23
4.1.3. Incorporação do PMMA à rede de PMSO	25
4.2. Composição esperada das resinas copoliméricas híbridas e de suas misturas com PMMA comercial	26
4.3. Comportamento dos materiais processados no misturador descontínuo	27
4.4. Análise estrutural dos materiais obtidos	33
4.5. Análise térmica	39
4.5.1. Análise termogravimétrica – TGA	39
4.5.2. Calorimetria diferencial de varredura – DSC	49
4.5.3. Análise dinâmico-mecânica – DMA	53
4.6. Análise morfológica	59
5. Conclusões	63
6. Referências Bibliográficas	64

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Estruturas das unidades de repetição de um polissiloxano _____	6
2. Estruturas presentes em um polissilsesquioxano _____	10
3. Reação de copolimerização do MMA com MPTS _____	11
4. Hidrólise e condensação do MPTS em presença de umidade _____	21
5. Mecanismo de condensação do MPTS em presença do catalisador de estanho _____	22
6. Mecanismo de polimerização do PMMA _____	24
7. Reação de incorporação do PMMA à rede de PMSO _____	26
8. A – Esquema ilustrativo de um provável arranjo de cadeias de PMMA e do núcleo de polissilsesquioxano na resina PMMA-PMSO. B – Esquema ilustrativo da possível morfologia das misturas PMMA/PMMA-PMSO _____	28
9. Curvas de torque e temperatura processamento em função do tempo para o PMMA comercial e as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS _____	30
10. Curvas de torque e de temperatura de processamento em função do tempo para o PMMA comercial e suas misturas com a resina híbrida PMMA-PMSO _____	31
11. Curvas de torque e de temperatura de processamento em função do tempo para o PMMA comercial e suas misturas com a resina híbrida PMMA-PMSO/PDMS _____	31
12. Curvas de médias de torque no período de 5 a 10min de processamento no misturador descontínuo em função da concentração das resinas copoliméricas híbridas _____	32
13. Espectros IV-TF do MPTS e das resinas PMSO e PMSO/PDMS _____	33
14. Espectros IV-TF do PDMS e das resinas PMSO e PMSO/PDMS _____	35
15. Espectros IV-TF do PMMA comercial, das resinas PMSO e PMSO/PDMS e das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS _____	35
16. Espectros IV-TF das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS e de suas misturas com PMMA comercial _____	37

17. Curvas termogravimétricas do PMMA preparado e do PMMA comercial antes e após processamento no misturador descontínuo	40
18. Curvas de DTGA do PMMA preparado e do PMMA comercial antes e após processamento no misturador descontínuo	41
19. Curvas termogravimétricas do PMMA preparado e das resinas copoliméricas híbridas antes e após o processamento no misturador descontínuo	41
20. Curvas de DTGA do PMMA preparado e das resinas copoliméricas híbridas antes do processamento no misturador descontínuo	43
21. Curvas de DTGA do PMMA preparado e das resinas copoliméricas híbridas após processamento no misturador descontínuo	43
22. Curvas termogravimétricas da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO, do PMMA comercial e de suas misturas	45
23. Curvas de DTGA da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO, do PMMA comercial e de suas misturas	45
24. Curvas termogravimétricas da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS, do PMMA comercial e de suas misturas	46
25. Curvas de DTGA da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS, do PMMA comercial e de suas misturas	46
26. Curvas de médias da porcentagem de massa residual no intervalo de 600 a 900°C em função da concentração das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS	47
27. Curvas de DSC obtidas para o PMMA comercial e para as resinas híbridas antes e após processamento no misturador descontínuo	50
28. Curvas de DSC obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO	50
29. Curvas de DSC obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS	51
30. Curvas de módulo de armazenamento E' obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO	54

31. Curvas de módulo de armazenamento E' obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS	54
32. Curvas de módulo de perda E'' obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO	55
33. Curvas de módulo de perda E'' obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS	55
34. Curvas de $\tan \delta$ obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO	57
35. Curvas de $\tan \delta$ obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS	57
36. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA comercial	59
37. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA-PMSO	60
38. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA-PMSO/PDMS	60
39. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA/PMMA-PMSO (mistura a 40% de resina copolimérica híbrida)	61
40. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA/PMMA-PMSO/PDMS (mistura a 40% de resina copolimérica híbrida)	62

ÍNDICE DE TABELAS

1. Formulações utilizadas na síntese das resinas PMSO e PMSO/PDMS _____	14
2. Formulações utilizadas na síntese das resinas copoliméricas híbridas _____	15
3. Análise de não voláteis para as soluções das resinas PMSO e PMSO/PDMS _____	23
4. Composições prováveis das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS e de suas misturas com o PMMA comercial, segundo a proporção dos componentes _____	27
5. Atribuições das principais bandas de absorção no espectro infravermelho para o MPTS, PMMA comercial, PDMS e resinas PMSO e PMSO/PDMS _____	38
6. Temperaturas de velocidade máxima de decomposição das principais etapas de degradação identificadas para cada material, além de estimativa da % de massa envolvida em cada processo _____	48
7. Temperaturas de transição vítrea, T _g , e correspondentes valores de largura da transição obtidos por DSC para amostra de PMMA comercial e de suas misturas com as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS _____	52
8. Temperaturas de transição vítrea obtidas por DMA para amostra de PMMA comercial e suas misturas com as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS _____	58

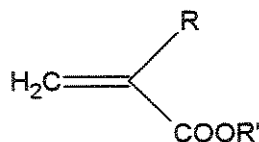
1. INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros de ésteres acrílicos

Os primeiros registros de polímeros de ésteres acrílicos datam de 1877, mas a potencialidade tecnológica desses materiais somente foi reconhecida em 1901, graças ao trabalho de Otto Rohm. A companhia Rohm & Haas iniciou a primeira linha de produção industrial de polímeros acrílicos em 1927, e em 1934 começou a ser produzido o “vidro orgânico” Plexiglas, através do processo de polimerização *cast* do metacrilato de metila. O volume de poli(metacrilato de metila) (PMMA), como homo ou copolímero, chega atualmente a exceder os volumes combinados de todos os demais ésteres poliacrílicos produzidos [1,2].

1.1.1. Metacrilato de metila

Os ésteres do ácido acrílico e metacrílico são etilenos assimetricamente substituídos, da seguinte fórmula:



Onde $\text{R}=\text{H}$ para acrilatos, e $\text{R}=\text{CH}_3$ para metacrilatos. No caso do metacrilato de metila (MMA), $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$.

A rota mais comum de síntese do MMA é através da reação de acetona-cianidrina com água e metanol, na presença de ácido sulfúrico concentrado. Outras rotas também podem ser utilizadas, principalmente em escala de laboratório, como alcoólise do cloreto de ácido metacrílico ou a esterificação direta do ácido metacrílico. A partir do MMA, pode-se chegar a outros monômeros metacrílicos através de reações de transesterificação [2].

1.1.2. Polimerização radicalar do MMA

A polimerização de monômeros acrílicos e metacrílicos pode ser classificada de acordo com o tipo de reações envolvidas. Destacam-se a polimerização aniônica viva, a polimerização por transferência de grupo e a polimerização por radicais livres, ou radicalar. O único método comercialmente relevante, porém, é o da polimerização radicalar [1-3].

A polimerização radicalar do MMA pode ser realizada em massa (*bulk*), em suspensão aquosa e não-aquosa (chamadas de polimerizações heterogêneas), em emulsão ou em solução. Em todos os casos, é essencial remover os inibidores normalmente presentes no monômero. Inibidores fenólicos como hidroquinona e 4-metóxi-fenol, ou ainda aminas aromáticas, podem ser removidos por extração ácida ou alcalina. A destilação dos monômeros à baixa pressão é usada para separá-los de alguns inibidores, como corantes (azul de metileno e fenotiazina) e compostos nitro-aromáticos ou à base de cobre. Para prevenir a inibição causada pelo oxigênio dissolvido, os monômeros acrílicos também devem ser deaerados (ou degasados) cuidadosamente [2].

O processo de polimerização radicalar em solução é utilizado comercialmente somente quando não é necessário remover o solvente, como na fabricação de recobrimentos protetores, de adesivos e de modificadores de viscosidade ou espessantes. Por outro lado, este método é bastante usual para a síntese em laboratório, apresentando várias vantagens em relação aos demais [2].

Entre as desvantagens normalmente observadas para a polimerização em massa estão a necessidade de remoção do calor de reação, gerado pelo efeito Trommsdorff, e a probabilidade de ocorrência de reações laterais, até mesmo com reticulação, quando os sistemas atingem alta viscosidade durante a polimerização [1-3]. Nas polimerizações em emulsão e em suspensão, a necessidade de adição de surfatantes e outros aditivos tende a dificultar a purificação para caracterização subsequente do polímero obtido.

Nos sistemas de polimerização em solução, de modo geral, a velocidade de reação e o grau de polimerização decrescem com a menor concentração do monômero. O tipo de solvente utilizado também é bastante importante, pois pode ter influência em reações de transferência de cadeia (diminuindo a massa molar do polímero), nos mecanismos de terminação e também na estereorregularidade, ou taticidade, do polímero formado [2-4].

1.1.3. Propriedades do poli(metacrilato de metila)

A temperatura de transição vítrea do PMMA depende de sua taticidade, que pode ser descrita como a repetibilidade do arranjo tridimensional de cada unidade, ou *mero*, na cadeia do polímero. Desse modo, quando o arranjo é o mesmo em três unidades seguidas, esse segmento é chamado de tríade isotática. Quando o arranjo é alternado, a

tríade é chamada sindiotática, e, quando não há ordem, a tríade é atática ou heterotática. A taticidade influencia diretamente no empacotamento das cadeias poliméricas, e, conseqüentemente, no volume livre do polímero. Deste modo, a taticidade afeta de forma marcante a temperatura de transição vítrea, T_g , do PMMA. A literatura apresenta valores de T_g para cada uma das configurações possíveis para o homopolímeros de PMMA, baseados nas tríades estereorregulares descritas acima [2]:

$$T_g (\text{PMMA isotático}) = 45^{\circ}\text{C};$$

$$T_g (\text{PMMA atático}) = 92^{\circ}\text{C}; \text{ e}$$

$$T_g (\text{PMMA sindiotático}) = 124^{\circ}\text{C}$$

A taticidade do PMMA, por sua vez, depende muito do processo pelo qual o polímero foi obtido. Cadeias de PMMA completamente isotáticas têm sido obtidas por polimerização viva aniônica [2-4]. Através da polimerização radicalar, porém, dado seu caráter aleatório, são obtidas cadeias com graus diferenciados de taticidade. Para um sistema de polimerização em solução, utilizando solvente tolueno e iniciador peróxido de benzoíla, à temperatura de 60°C , obtém-se um PMMA contendo 62% de tríades sindiotáticas, 35% de tríades atáticas e 3% de tríades isotáticas [2]. Valores semelhantes são também descritos para sistemas de polimerização radicalar em emulsão [1].

A temperatura de transição vítrea é a principal medida para definir a temperatura de trabalho do PMMA, embora existam parâmetros de medida mais práticos, como o obtido pelo teste de temperatura de amolecimento Vicat (temperatura em que ocorre penetração de um fuso especificado para cada tipo de material) e testes específicos de temperatura de uso contínuo, que consistem em preparar uma peça e medir sua deformação durante a

exposição às condições de temperatura de trabalho [1,5]. O PMMA disponível comercialmente de maior temperatura de trabalho, ou mais alta T_g , é o homopolímero com alto teor de componente sindiotático. Esse tipo de material tem aplicação típica na indústria automotiva, principalmente na confecção de peças colocadas próximas a fontes de calor, como lanternas e faróis [1].

Para aplicações em que a resistência ao calor não é tão importante, mas que há necessidade de que a fluidez seja adequada para preencher moldes bastante intrincados, por extrusão ou moldagem por injeção, outra propriedade comercialmente importante é a viscosidade da fase fundida (fluidez), medida através de testes de razão de fluxo [1]. Para a redução da viscosidade na fase fundida, normalmente se utilizam o acrilato de metila e o acrilato de etila em copolimerizações com o MMA, o que confere maior fluidez ao polímero fundido. Esse artifício, porém, também provoca a diminuição da T_g do copolímero final [1].

O PMMA apresenta alta resistência mecânica e estabilidade dimensional, com alto módulo de Young à temperatura ambiente, baixo alongamento na ruptura, além de alta resistência à abrasão. É considerado um dos termoplásticos mais duros. Entretanto, possui baixa resistência ao impacto [6]. Vários aditivos e comonômeros podem ser utilizados na síntese do PMMA, com o intuito de conferir as mais diferentes modificações em suas propriedades.

De modo geral, os modificadores são introduzidos de acordo com o uso final do material a ser produzido. Na literatura é descrita uma série de materiais à base de PMMA modificado. Além dos copolímeros aleatórios já citados, encontram-se os copolímeros em bloco [7], os copolímeros ramificados [8-17], copolímeros *core-shell* [18-19], as redes poliméricas

interpenetrantes [20-24], as misturas poliméricas [25-27], e os compósitos/híbridos organo-inorgânicos [29-35].

Em todos esses trabalhos, a idéia central é sempre poder combinar as boas propriedades mecânicas e ópticas do PMMA, na preparação de materiais com características diferenciadas para aplicações elétricas, ópticas, estruturais etc.

1.2. Polissiloxanos

Os polissiloxanos são materiais constituídos de silício, oxigênio e grupos orgânicos. Podem ser polímeros lineares, ramificados ou resinas altamente reticuladas, dependendo da distribuição de unidades mono (M), di (D), tri (T) ou tetra-funcionais (Q), cujo átomo principal é o silício [36,37], conforme ilustrado a seguir:

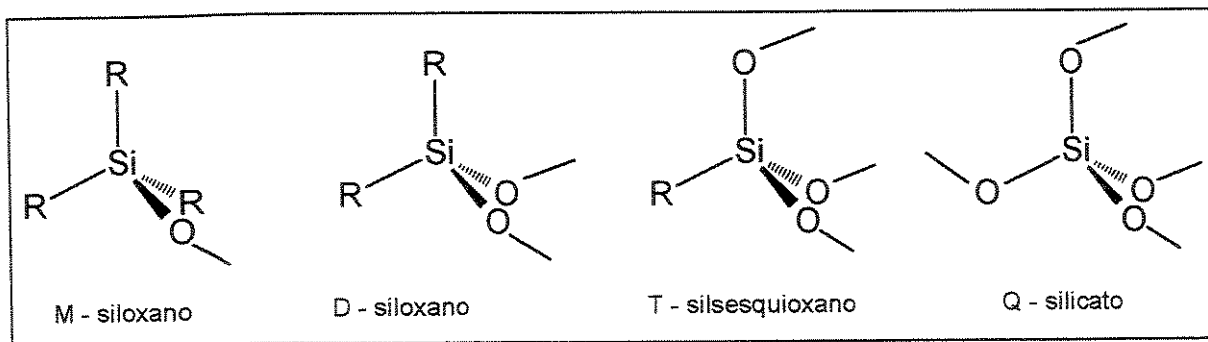


Figura 1: Estruturas das unidades de repetição dos polissiloxanos.

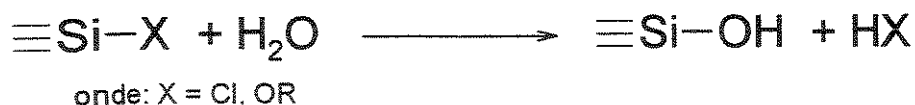
Polissiloxanos são obtidos a partir da hidrólise e condensação de clorossilanos ou alcóxissilanos. O número de átomos de cloro ou de grupos alcóxidos ligados ao átomo de silício é que determina sua funcionalidade. As unidades M são utilizadas como bloqueadores de cadeia de polissiloxanos. Os polissiloxanos lineares são obtidos pela condensação de unidades D.

Dentre eles, o poli(dimetilsiloxano), PDMS, é o mais produzido. Dependendo de sua massa molar, pode variar de viscosidades muito baixas a até milhões de centistokes, porém ainda conservando suas características de líquido. A condensação de unidades T de siloxanos leva à obtenção das estruturas chamadas de polissilsesquioxanos [36]. Unidades D ou T são geralmente utilizadas para introduzir alguma funcionalidade na cadeia de polissiloxano, através de um dos grupos orgânicos que possui ligado ao silício. Desse modo, podem ser obtidas diferentes propriedades no material formado. As unidades Q, quando totalmente hidrolisadas e condensadas, levam à formação de sílica, SiO_2 , ou silicatos em geral, que é a forma mais comum de encontrar-se o silício na natureza.

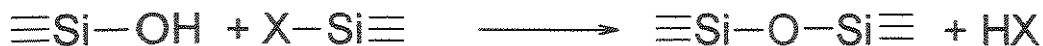
1.3. Polissilsesquioxanos

Os silanos usados especificamente como precursores dos poli(organossilsesquioxanos) são unidades T como os organotri-clorossilanos, RSiCl_3 , e os organotrialcóxissilanos, RSiX_3 . O grupo R pode ser H, metila (Me), fenila (Ph), ou outro grupo funcional ligado a um grupo propila, e o grupo X pode ser metóxido (OMe), etóxido (OEt), isopropóxido (OiPr) etc. Outra aplicação desses silanos, principalmente os trialcóxidos, é a sua utilização como agentes de interface, ou de acoplamento, nas mais diversas aplicações [38-41].

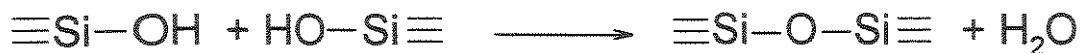
Os polissilsesquioxanos são obtidos pela hidrólise das ligações Si-Cl ou Si-OR, presentes nas unidades T descritas anteriormente, que geram intermediários silanóis, Si-OH:



Os silanóis gerados por hidrólise são imediatamente envolvidos na etapa de condensação, conforme as reações a seguir:



onde: $\text{HX} = \text{HCl}, \text{ROH}$



Deste modo, tem-se seguinte reação genérica de obtenção de um polissilsesquioxano:



O polissilsesquioxano obtido, usualmente, é constituído por uma combinação complexa de segmentos de siloxanos com diferentes estruturas. O termo silsesquioxano é derivado da fórmula genérica $\text{RSiO}_{3/2}$, onde cada átomo de silício (*sil*) está ligado em média a um átomo e meio (*sesqui*) de oxigênio (*ox*) e a um grupo orgânico (*ano*). Nestes polímeros, o número de oxigênios ligados ao átomo de silício é intermediário ao encontrado na sílica, $(\text{SiO}_2)_n$, e nas siliconas, $(\text{R}_2\text{SiO})_n$, o que torna os polissilsesquioxanos interessantes pelas propriedades físicas únicas que possuem [29-35,43-47].

Os silsesquioxanos são uma alternativa às siliconas em aplicações onde são necessárias resistência química e estabilidade térmica ainda maiores que as destas, além de melhor resistência mecânica [43,44]. Quando os monômeros de tricloro- ou de trialcoxissilanos são completamente condensados, o material resultante pode ser chamado de oligossilsesquioxano poliédrico (POSS), e é representado por $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ ou simplesmente por T_n . Os produtos mais usuais conhecidos por

polissilsesquioxanos apresentam estruturas parcialmente condensadas, cuja representação mais adequada é $[\text{RSiO}_{3/2-x}(\text{OH})_{2x}]_n$ ou $\text{T}_n(\text{OH})_m$.

Os POSS perfeitos, ou completamente condensados, principalmente o T_8 , são objeto de grande interesse atualmente, sendo conhecidos como nanoplateformas [43,45-53]. A incorporação de grupos orgânicos funcionais nos vértices desse octaedro tem sido bastante explorada para a obtenção de materiais com estrutura nanometricamente controlada. A partir desses pequenos centros rígidos e organizados, são “construídas” macromoléculas em vários formatos: estrela, pente, escada, dendrímeros, etc [54]. Além do uso como nanoplateformas de síntese, os POSS podem ser incorporados aleatoriamente em redes poliméricas complexas, de modo a agir como nanorreforço estrutural [33]. Uma desvantagem dos POSS está no controle de preparação e purificação dessas estruturas, baseada na manipulação de um grande número de variáveis empíricas de reação. A habilidade de preparar estes sistemas seletiva e racionalmente, de modo a se poder controlar estritamente estrutura, variedade e rendimento, está ainda além da capacidade dos métodos correntes. A hidrólise de RSiCl_3 pode ser realizada em reações que tomam de 3 a 6 meses (para $\text{R}=c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) ou 3 dias (para $\text{R}=c\text{-C}_5\text{H}_9$ ou $c\text{-C}_7\text{H}_{13}$) para obtenção de estruturas de POSS condensadas incompletamente. Esses são fatores que diminuem as potencialidades comerciais de seu uso [43].

Além dos poliedros perfeitos, as estruturas dos polissilsesquioxanos parcialmente condensadas podem variar entre estruturas policíclicas, polímeros tipo escada, estruturas abertas, polímeros lineares, além de todas as possíveis combinações das estruturas citadas [42,43]. Uma representação de algumas dessas estruturas pode ser vista na Figura 2.

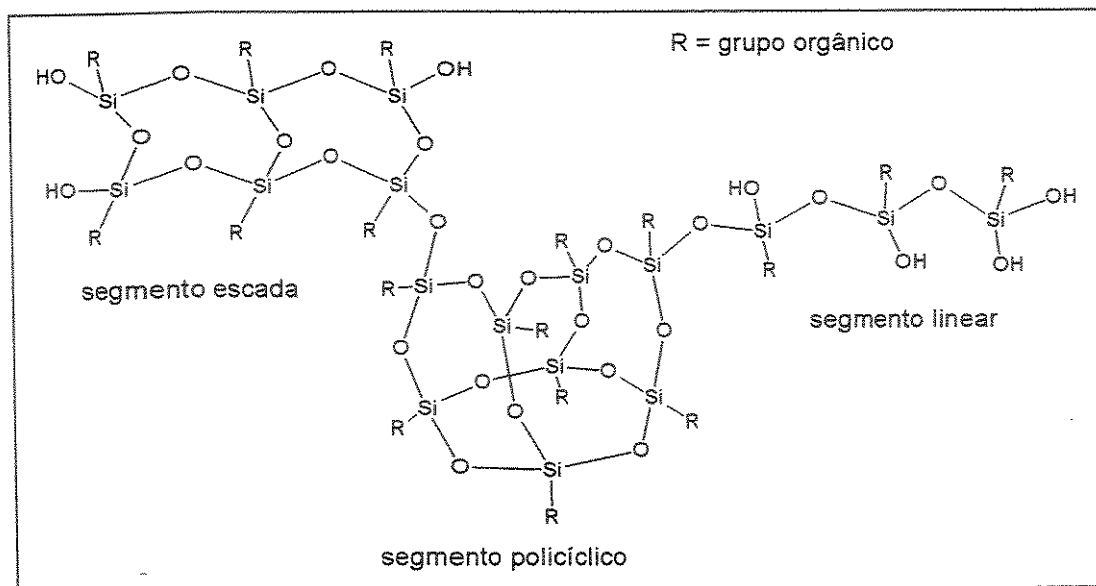


Figura 2. Estruturas presentes em um polissilsesquioxano [43].

Devido a sua natureza química, os polissilsesquioxanos podem ser facilmente incorporados em uma grande variedade de polímeros através da copolimerização ou mistura, sem alterar suas condições de processamento de forma significativa. Usualmente, a introdução de polissilsesquioxanos em polímeros orgânicos contribui para: aumento da temperatura de transição vítrea, T_g , aumento da temperatura de decomposição, redução da flamabilidade, melhora da resistência à oxidação e das propriedades mecânicas [5,46], etc., o que fez com que materiais obtidos de associações de polissilsesquioxanos e polímeros orgânicos tenham sido cada vez mais explorados nos últimos anos [29-35,43-49].

1.4. Polissilsesquioxanos e PMMA

Combinações do poli(metacriloxipropilsilsesquioxano), PMSO, com PMMA têm sido bastante abordadas na literatura [29-31,34,35]. A via mais explorada é a que utiliza a copolimerização do grupo orgânico reativo do

silano precursor, o metacriloxipropiltrimetoxissilano, MPTS, com os monômeros metacrilato de metila, conforme descrito a seguir:

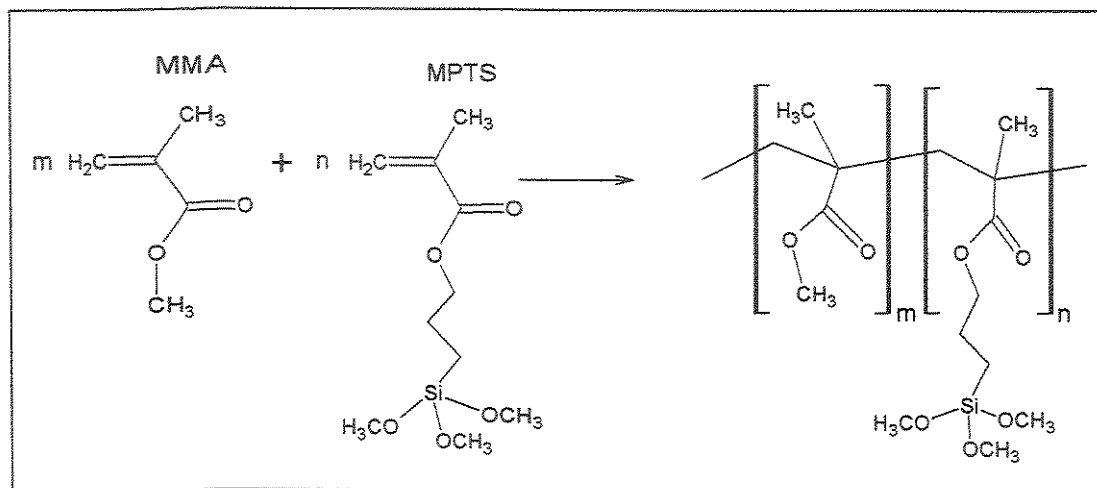


Figura 3. Reação de copolimerização do MMA com MPTS.

O copolímero resultante pode sofrer posterior hidrólise e condensação, com a vantagem de poder ser introduzido em preparações sol-gel com outros alcoxissilanos, como tetraetoxissilano (TEOS) [34,35], ou mesmo com titanatos [32].

Os híbridos organo-inorgânicos formados por polissilsesquioxanos-PMMA variam desde estruturas bastante definidas, tais como nanocompósitos termofixos [55], até materiais semi-cerâmicos (*ceramers* ou *ormosils*), que também apresentam interação em nível nanométrico entre as fases orgânica e inorgânica, porém com estruturas do silsesquioxano aleatoriamente formadas [5,26,27].

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de resinas copoliméricas híbridas de poli(metacriloxipropilsilsesquioxano), PMSO, contendo cadeias de PMMA, polimerizadas *in situ*, em sua estrutura.

Além disso, propôs-se analisar possíveis modificações decorrentes da introdução de poli(dimetilsiloxano), PDMS, nas resinas copoliméricas híbridas acima, principalmente em suas características de processamento.

Finalmente, pretendeu-se modificar as propriedades térmicas e morfológicas de uma amostra de PMMA comercial, através de misturas realizadas com as resinas copoliméricas híbridas preparadas.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais utilizados

Foram obtidos da Dow Corning o metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS – Dow Corning® Z-6030), com 97% de pureza, o catalisador dibutildiacetato de estanho (DBDAE – Dow Corning® 176 Catalyst), com 85% de pureza, e o poli(dimetilsiloxano) com grupos silanol em finais de cadeia (PDMS – Dow Corning® Q1-3563 Fluid), viscosidade de ~180cP.

Da Rohm & Haas foram obtidos o monômero metacrilato de metila (MMA) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA – Orogas® V811 uva3), com polidispersão de 1,8 e massa molar de 40.000 g/mol, determinadas por GPC.

O iniciador radicalar peróxido de benzoíla (POB), de pureza 98%, contendo 25% de umidade, foi obtido da Merck.

O solvente tolueno, de grau p.a., foi tratado com ácido sulfúrico concentrado e depois submetido a lavagens sucessivas com água destilada e solução de NaOH a 5%. Após secagem com CaCl₂, foi efetuada destilação sob atmosfera de argônio.

3.2. Preparação das resinas de poli(metacriloxipropilsilsesquioxano), PMSO e PMSO/PDMS

A resina de poli(metacriloxipropilsilsesquioxano), PMSO, foi preparada a partir da hidrólise e condensação do metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS), em presença de catalisador dibutildiacetato de estanho (DBDAE) e água destilada em quantidade estequiométrica, em

tolueno como solvente. A adição de poli(dimetilsiloxano), PDMS, com finais Si-OH a este sistema levou à obtenção da resina designada por PMSO/PDMS. A proporção molar utilizada de unidades T (oriundas do MPTS) para unidades D (oriundas do PDMS) foi de cerca de 1,2:1, de modo a se obter um material com propriedades intermediárias entre o silsesquioxano puro e a sílica pura. Na Tabela 1 estão ilustrados os materiais utilizados e suas quantidades percentuais em massa.

Tabela 1. Formulações utilizadas na síntese das resinas PMSO e PMSO/PDMS.

Componentes	PMSO % em massa	PMSO/PDMS % em massa
MPTS	10,0	8,0
DBDAE	0,1	0,1
Água	1,0	0,9
PDMS	-	2,0
Tolueno	88,9	89,0

Os materiais utilizados em cada formulação, juntamente com o solvente, foram colocados no balão de reação à temperatura de aproximadamente 65°C, durante 4 horas, tempo este suficiente para o desaparecimento da turvação inicial, e consumo da água adicionada para promover a hidrólise do alcoxissilano. As soluções obtidas foram reservadas para a etapa seguinte de preparação das resinas copoliméricas híbridas.

Parte dessas soluções foi separada para secagem, à temperatura ambiente, sob pressão reduzida, visando a posterior caracterização estrutural por espectro infravermelho. As soluções de PMSO e de PMSO/PDMS foram também submetidas à análise de conteúdo de não-voláteis, com a finalidade de avaliar o rendimento da hidrólise e condensação do alcoxissilano. Esses

resultados foram utilizados também para o cálculo de quantidades dessas soluções a serem utilizadas na etapa de preparação das resinas copoliméricas híbridas. A análise de não voláteis foi realizada por aquecimento das soluções em cápsulas de alumínio, em estufa a 150°C, por 1 hora, seguida de resfriamento em dessecador e pesagem do resíduo obtido.

3.3. Preparação das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS

Foram utilizados: monômero metacrilato de metila (MMA), previamente tratado com Al_2O_3 ativado para remoção de inibidor de reação; peróxido de benzoíla (POB), como iniciador radicalar da reação; e as soluções de resinas preparadas na etapa anterior.

Na Tabela 2 encontram-se as quantidades percentuais em massa utilizadas em cada preparação.

Além dessas formulações, foi também realizada a síntese de um homopolímero de PMMA, pela polimerização do MMA sob as mesmas condições utilizadas na preparação das resinas copoliméricas híbridas, para fins de comparação.

Tabela 2. Formulações utilizadas na síntese das resinas copoliméricas híbridas.

Componentes	PMMA-PMSO <i>partes em massa</i>	PMMA-PMSO/PDMS <i>partes em massa</i>
Solução de PMSO	75,0	-
Solução de PMSO/PDMS	-	75,0
MMA	25,0	25,0
POB	0,25	0,25

A remoção do gás oxigênio dissolvido nas soluções de resinas e no MMA foi realizada pelo borbulhamento prévio com argônio durante 5min. Após a adição de todos os componentes descritos na Tabela 2, ainda sob fluxo de argônio, iniciou-se a agitação, estabilizando a temperatura a 70°C. Ao final de 1,5h foi observada a gelatinização do meio reacional. Depois de um período de 5h, parte do material (2g) foi reservada para análise do conteúdo de não-voláteis, realizada do mesmo modo que descrito anteriormente, para a avaliação do rendimento reacional.

O solvente do restante do gel foi removido, inicialmente, sob pressão reduzida de $\sim 10^{-2}$ mmHg, em linha de vácuo, e depois em estufa a vácuo, também a $\sim 10^{-2}$ mmHg, à temperatura máxima de 50°C, durante 8 horas. O material obtido foi triturado em almofariz para caracterização e posterior processamento com o PMMA comercial.

3.4. Preparação das misturas PMMA/PMMA-PMSO e PMMA/PMMA-PMSO/PDMS

O poli(metacrilato de metila) comercial (PMMA), em pastilhas, foi processado com as resinas copoliméricas híbridas em um misturador descontínuo (Haake Rheomix 600). Foram preparadas quatro misturas para cada resina copolimérica híbrida, ou seja, o PMMA-PMSO ou o PMMA-PMSO/PDMS foi adicionado ao PMMA comercial nas concentrações de 5%, 10%, 25% e 40% em massa em relação à massa total da mistura.

As condições utilizadas no misturador descontínuo foram: temperatura de 200°C, rotação de 60 rpm e período de mistura de 10min. Durante o processamento, foram obtidos os valores de torque e de temperatura em função do tempo. As misturas obtidas foram posteriormente

trituras em moinho de facas (Marconi). Para fins de comparação, as resinas copolímeras híbridas puras e o PMMA comercial também foram processados isoladamente, nas mesmas condições. Posteriormente, todos os materiais obtidos foram prensados à temperatura de 130°C, em prensa hidráulica uniaxial (Marconi), com carga de 5ton, durante 3min, para a obtenção dos corpos de prova destinados às análises térmica e morfológica.

3.5. Medidas físicas utilizadas na caracterização

3.5.1. Espectroscopia infravermelho – IV-TF

A estrutura molecular dos produtos de partida e dos produtos obtidos foi analisada por espectro infravermelho, num equipamento Bomen MB Series. A técnica de amostragem empregada foi a de pastilhas de KBr, para amostras sólidas, ou de filmes, em caso de amostras solúveis, depositados por evaporação de solução de diclorometano sobre cela de NaCl, ou como sanduíche entre duas celas de NaCl. A resolução utilizada foi de 4cm⁻¹, sendo efetuadas 16 varreduras para o registro dos espectros.

3.5.2. Análise termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica foi efetuada numa termobalança TGA 2950 TA Instruments, à taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio, com amostras de cerca de 10mg.

3.5.3. Calorimetria diferencial de varredura – DSC

A calorimetria diferencial de varredura dos materiais preparados foi efetuada num equipamento TA Instruments modelo MDSC 2910, à taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio, com amostras de ~10mg. Foram utilizados 2 ciclos de aquecimento, sendo o primeiro para eliminar a história térmica do material. Inicialmente, cada amostra foi aquecida até 150°C, sendo em seguida resfriada a -50°C, e, finalmente, aquecida até 200°C. Esta última etapa de aquecimento foi utilizada para as medidas da temperatura de transição vítrea, T_g , e da largura desta transição.

3.5.4. Análise dinâmico-mecânica – DMA

A análise dinâmico-mecânica foi efetuada num equipamento DMTA V, Rheometric Scientific, utilizando-se frequência fixa de 1Hz, amplitude de 0,01% e taxa de aquecimento de 2 °C/min. Os corpos de prova foram preparados pela prensagem a 130°C das misturas previamente trituradas, utilizando-se prensa hidráulica uniaxial com carga de 5ton. Para atingir as dimensões desejadas de 10,0 x 7,0 x 0,9mm, os corpos de prova foram lixados com material abrasivo.

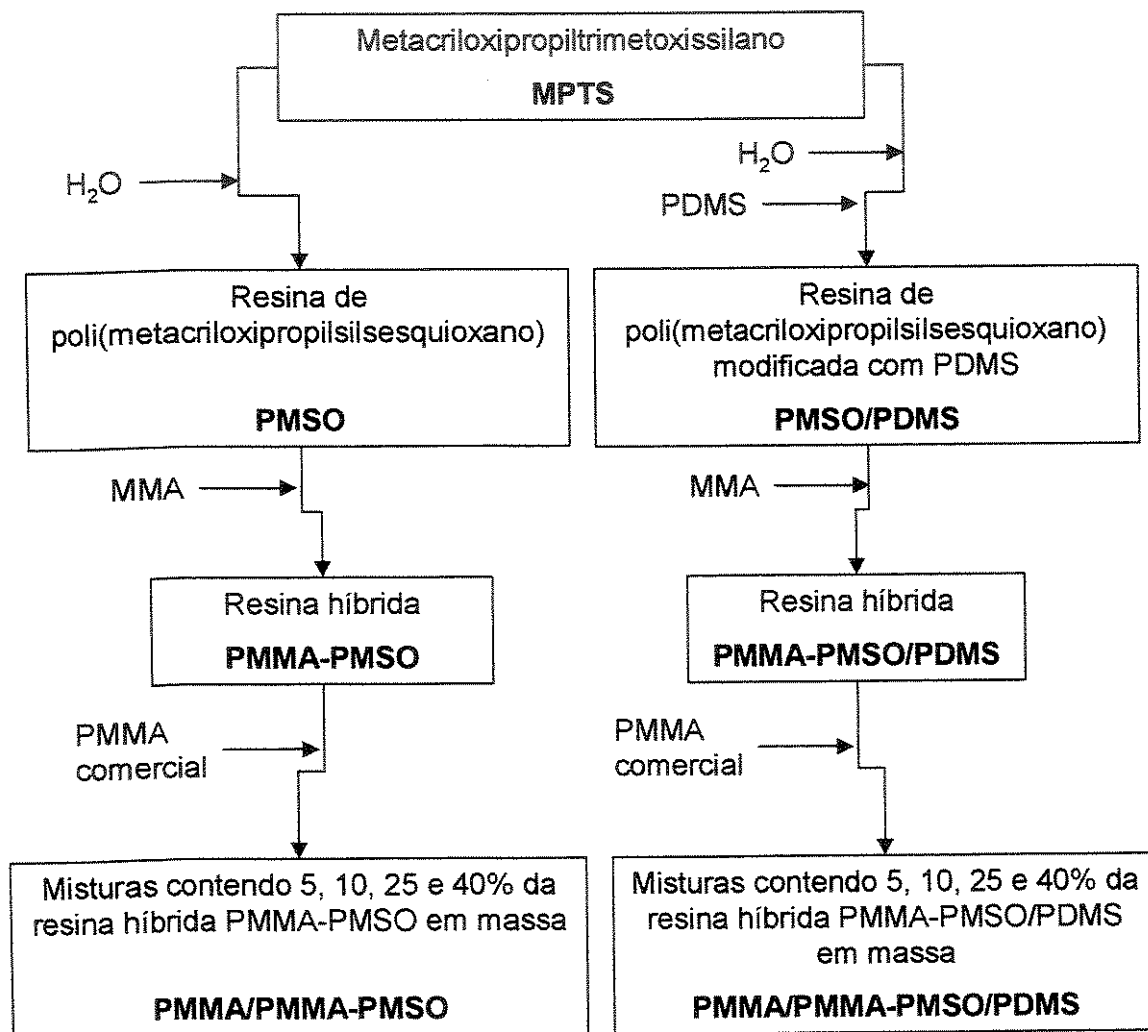
3.5.5. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo – FESEM

A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo, num microscópio JEOL, modelo JSM-6340F, operando a 5kV. A análise foi realizada na superfície das

fraturas obtidas sob nitrogênio líquido, dos corpos de prova preparados por prensagem a 130°C, em prensa hidráulica uniaxial, como descrito anteriormente.

3.6. Resumo esquemático da parte experimental desenvolvida

Com o objetivo de auxiliar o entendimento da parte experimental desenvolvida neste trabalho, foi elaborado o esquema a seguir, apresentando os materiais preparados associados às respectivas siglas:



Esquema 1. Etapas de obtenção dos materiais estudados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Reações envolvidas

4.1.1. Hidrólise e condensação do MPTS

A condensação de grupos silanóis para formar as ligações tipo siloxano é uma reação de grande importância na indústria das siliconas. A presença, porém, de mais de um grupo OH ligado ao mesmo átomo de silício, leva à condensação espontânea dessas espécies, o que dificulta seu controle. Porém, monômeros contendo grupos alcóxidos podem ter reações de hidrólise e condensação razoavelmente controladas. Na ausência de umidade, vários desses grupos ligados ao mesmo átomo de silício têm coexistência estável [36,37,56]. Quando expostos à umidade, os grupos alcóxidos hidrolisam espontaneamente, formando os silanóis que, por sua vez, sofrem condensação, resultando nas ligações siloxano. Quando o número de alcóxidos ligados ao silício no monômero é maior que 2, ocorre a formação de uma estrutura reticulada tridimensional. A Figura 4 apresenta as reações de hidrólise e condensação para um dos grupos metóxidos do MPTS. O dímero resultante (Fig. 4-I) apresenta ainda 4 grupos alcóxidos que continuam, de forma análoga, as etapas de hidrólise e condensação.

Para atingir velocidades maiores de condensação em sistemas envolvendo alcóxidos, geralmente são empregados catalisadores. Os mais comuns são os carboxilatos de estanho, embora possam ser também utilizados outros carboxilatos metálicos, como os de chumbo ou cobalto [56].

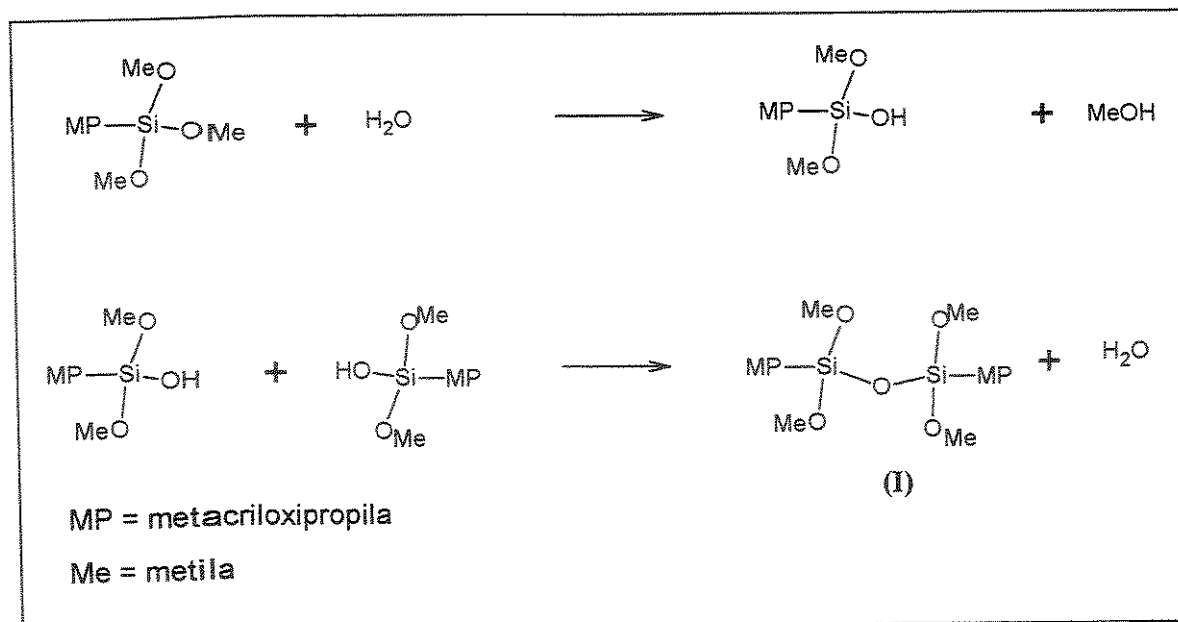


Figura 4. Hidrólise e condensação do MPTS em presença de umidade.

Alguns mecanismos têm sido propostos para elucidar a reação catalítica promovida especialmente por alguns compostos de estanho. Num deles, o início se dá com a formação de um complexo através de coordenação de um grupo silanol, resultante da hidrólise do alcóxido, ao átomo central de Sn, ou ainda um complexo com um grupo alcóxido ainda não hidrolisado [56]. Em outro mecanismo, admite-se a formação de um estanato de organo-silício no início do ciclo catalítico [56]. A proposta mais recente, e que tem sido mais aceita, indica que a umidade tem um papel chave, concorrendo para a hidrólise do carboxilato de estanho, formando assim uma espécie “ativada” do catalisador, que então atua sobre o alcoxissilano [56]. Este mecanismo é apresentado na Figura 5, que ilustra a reação de condensação do MPTS catalisada pelo DBDAE.

Nesse caso, o organoestanho hidrolisado ataca um grupo alcóxido do silano, formando uma espécie intermediária (Fig. 5-I). Quando esta espécie formada reage com o grupo silanol de outro silano parcialmente hidrolisado,

ocorre a formação da ligação siloxano (Fig. 5-II). O organoestanho hidrolisado é regenerado, ficando disponível para novo ciclo catalítico.

A incorporação do PDMS na resina PMSO/PDMS acontece através do mesmo mecanismo, já que o polímero utilizado dispunha de grupos silanóis nos finais de cadeia.

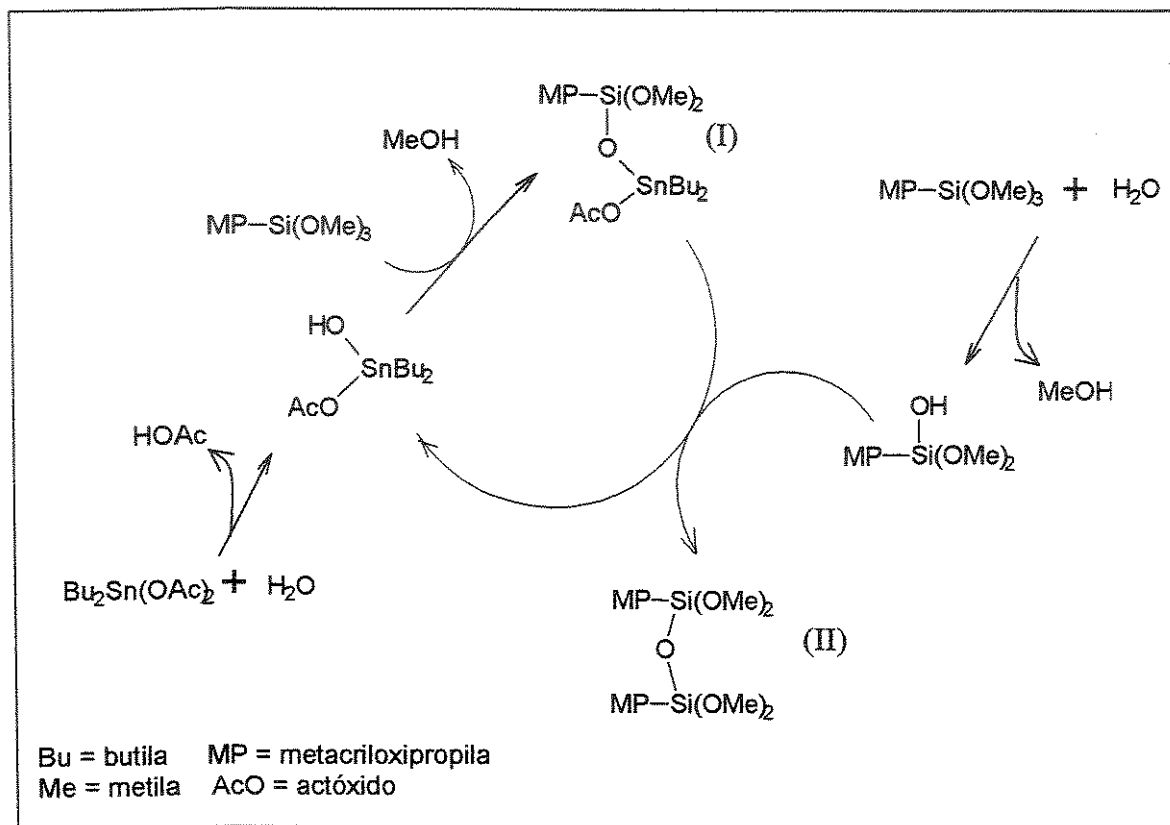


Figura 5. Mecanismo de condensação do MPTS em presença do catalisador de estanho [56].

Os resultados da análise de não voláteis na síntese das resinas PMSO e PMSO/PDMS, efetuada conforme procedimento descrito no item 3.2., encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3. Análise de não-voláteis para as soluções das resinas PMSO e PMSO/PDMS.

Soluções	% de material não-volátil esperada*	% de material não-volátil obtida
Solução de PMSO	7,2	6,3
Solução de PMSO/PDMS	7,8	7,9

*Valores calculados para 100% de hidrólise dos grupos metóxidos e total condensação dos silanóis formados.

4.1.2. Polimerização do MMA

O mecanismo de reação da polimerização radicalar do MMA segue três etapas principais: iniciação, propagação e terminação. Uma representação dessas etapas, em que a polimerização do MMA utiliza o peróxido de benzoíla como iniciador, é apresentada na Figura 6.

A etapa de iniciação consiste na termólise do composto peróxido. Na fase de propagação, acontece o ataque das espécies radicalares formadas aos monômeros. A cadeia polimérica contendo a espécie radical livre cresce pela subsequente adição de monômeros. A terminação pode ocorrer, além das reações de combinação e desproporcionamento, através de outras possibilidades de reação, como o mecanismo de transferência de cadeia. Neste caso, a cadeia em crescimento abstrai um próton de outra molécula, que pode ser do próprio monômero ou mesmo de uma molécula de solvente [1,8].

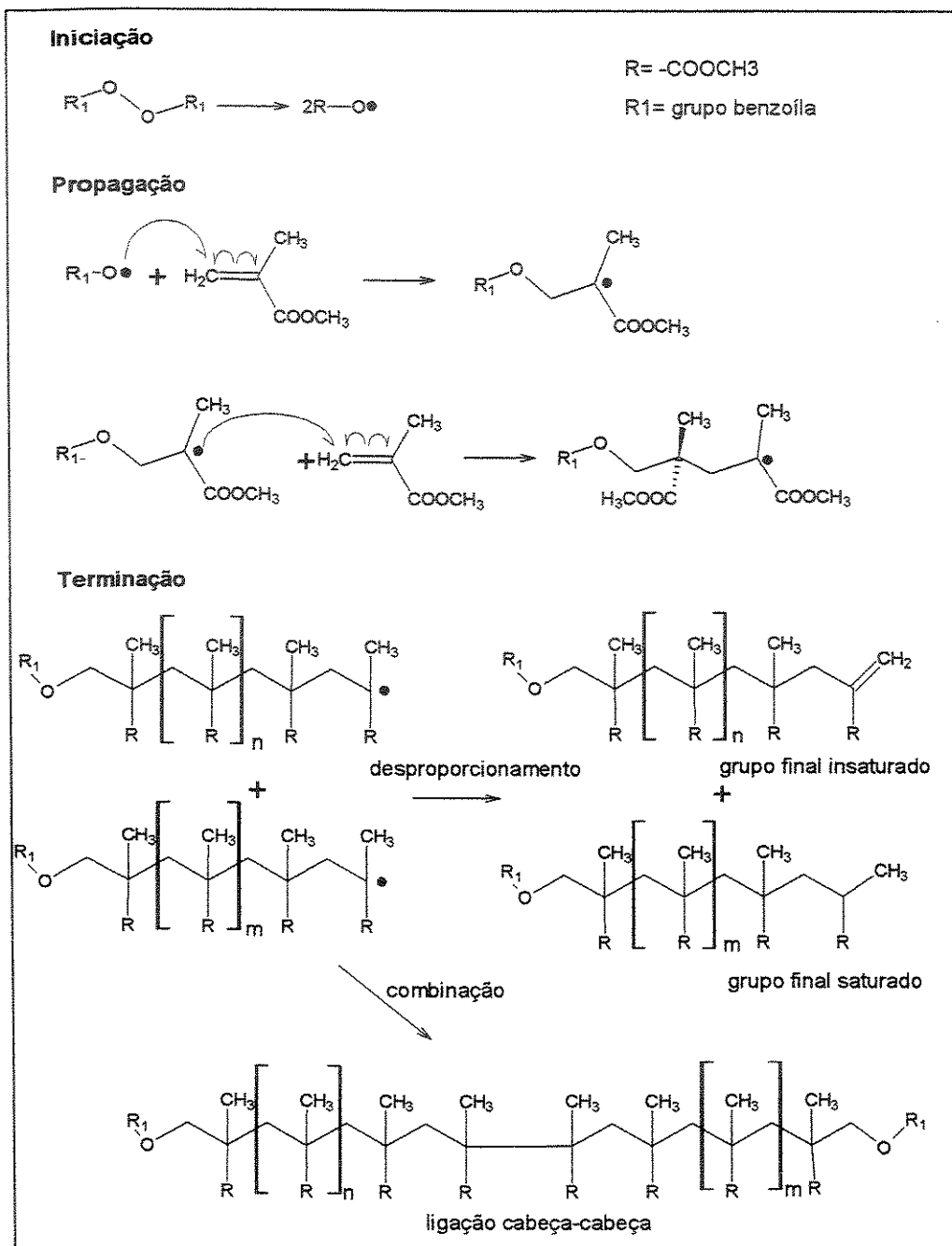


Figura 6. Mecanismo de polimerização do MMA.

4.1.3. Incorporação do PMMA à rede de PMSO

O meio de reação utilizado é muito importante para a eficiência da incorporação de um polímero à rede de polissilsesquioxano. O uso da mesma solução em que se processou a hidrólise e condensação parcial do MPTS para a obtenção do PMSO, na reação de incorporação do PMMA, assegurou o caráter homogêneo da reação efetuada. A secagem da rede de polissilsesquioxano, por remoção do solvente, leva à formação de um produto insolúvel em tolueno, devido à condensação subsequente dos silanóis residuais do PMSO, produzindo um material densamente reticulado.

Como pode ser observado na Figura 7, a incorporação do PMMA à rede do PMSO ocorre pelo ataque da cadeia radicalar em crescimento ao grupo metacriloxipropila ligado ao silício. O radical formado pode atacar outro grupo metacriloxipropila da rede de silsesquioxano ou outro monômero MMA disponível.

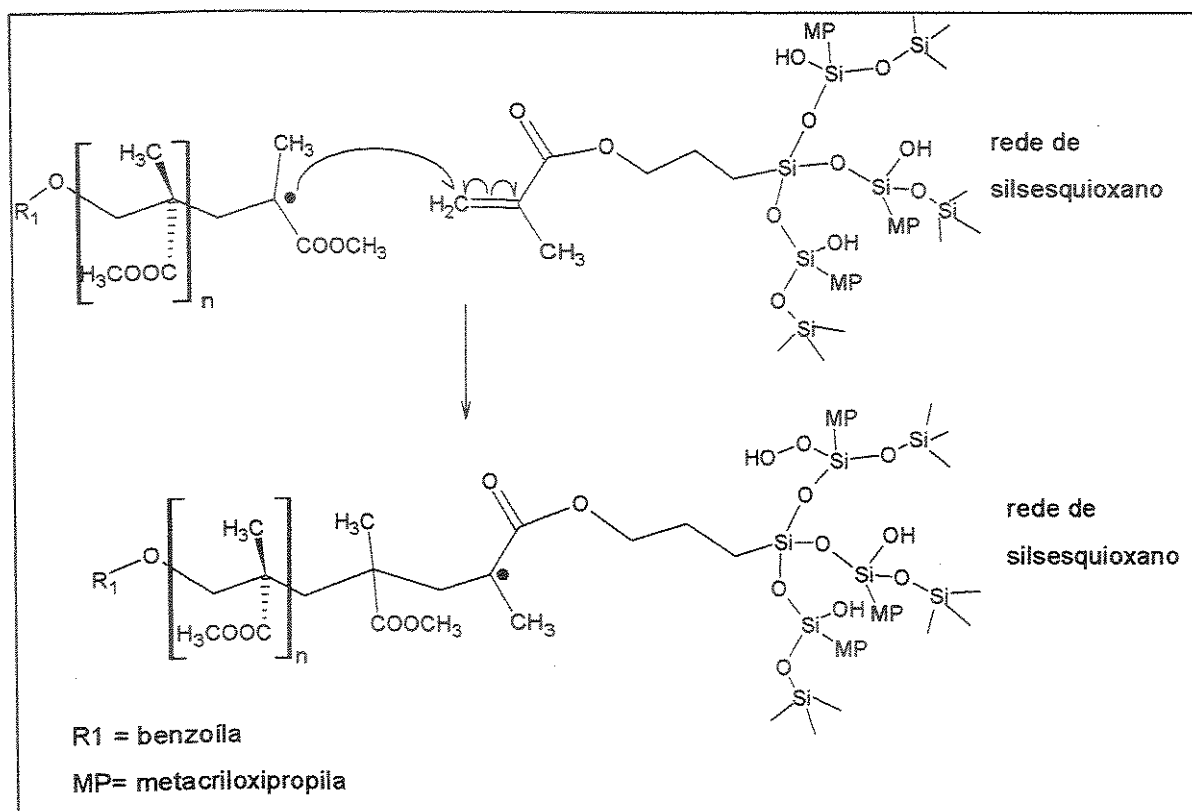


Figura 7. Reação de incorporação do PMMA à rede de PMSO.

4.2. Composição esperada das resinas copoliméricas híbridas e de suas misturas com PMMA comercial

Considerando-se as composições iniciais dos componentes empregados na obtenção das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS, e o conteúdo não-volátil determinado no final da reação de obtenção de cada uma destas resinas, foram estimadas suas prováveis composições. Do mesmo modo, foram estimadas as prováveis composições das misturas destas resinas com o PMMA comercial (desprezando-se possíveis perdas de massa ocorridas durante o processamento no misturador descontínuo), conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Composições prováveis das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS e de suas misturas com o PMMA comercial, segundo a proporção dos componentes.

Materiais	Componentes das resinas copoliméricas híbridas			PMMA comercial % em massa
	PMSO % em massa	PDMS % em massa	PMMA sintetizado % em massa	
PMMA-PMSO	15,9	-	84,1	-
Mistura 5%	0,8	-	4,2	95,0
Mistura 10%	1,6	-	8,4	90,0
Mistura 25%	4,0	-	21,0	75,0
Mistura 40%	6,3	-	33,7	60,0
PMMA-PMSO/PDMS	14,3	4,7	81,0	-
Mistura 5%	0,7	0,2	4,1	95,0
Mistura 10%	1,4	0,5	8,1	90,0
Mistura 25%	3,6	1,2	20,2	75,0
Mistura 40%	5,7	1,9	32,4	60,0

4.3. Comportamento dos materiais processados no misturador descontinuo

O processamento do PMMA comercial no misturador descontinuo levou à obtenção de um material que apresentou uma cor acinzentada clara. No caso das misturas, à medida que se aumentou a proporção das resinas copoliméricas híbridas, observou-se alteração na aparência dos materiais, com a diminuição de sua transparência, mas apresentando ainda a cor acinzentada. Entretanto, em todos os casos observou-se um comportamento viscoelástico das misturas ao serem retiradas do misturador. Após prensagem a quente, o PMMA comercial apresentou-se transparente, enquanto que os corpos de prova das misturas permaneceram opacos, sendo então um indício de separação de fases no sistema.

O processamento das resinas copoliméricas híbridas puras no misturador descontínuo evidenciou um comportamento distinto daquele verificado para suas misturas com PMMA comercial, nas quais houve a predominância das características do PMMA. No caso das resinas copoliméricas híbridas puras, ao término do processamento, verificou-se que estas não apresentaram o comportamento viscoelástico à temperatura de trabalho, mas apresentaram-se como pós muito finos. Considerando-se que na composição destas resinas de 81 a 84% correspondem ao PMMA enxertado na rede de siloxano, o fato de terem sido obtidas na forma de pó sugere que uma reticulação adicional deve ter ocorrido durante o processamento, provavelmente envolvendo grupos silanóis residuais do núcleo de polissilsesquioxano, e/ou ramificações múltiplas dos segmentos de cadeias de PMMA, principalmente na etapa de terminação da reação radicalar. Deste modo, a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO poderia ser entendida, de forma esquemática, como apresentado na Figura 8-A. Na Figura 8-B pode ser observada uma representação da possível morfologia das misturas de resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO com o PMMA comercial.

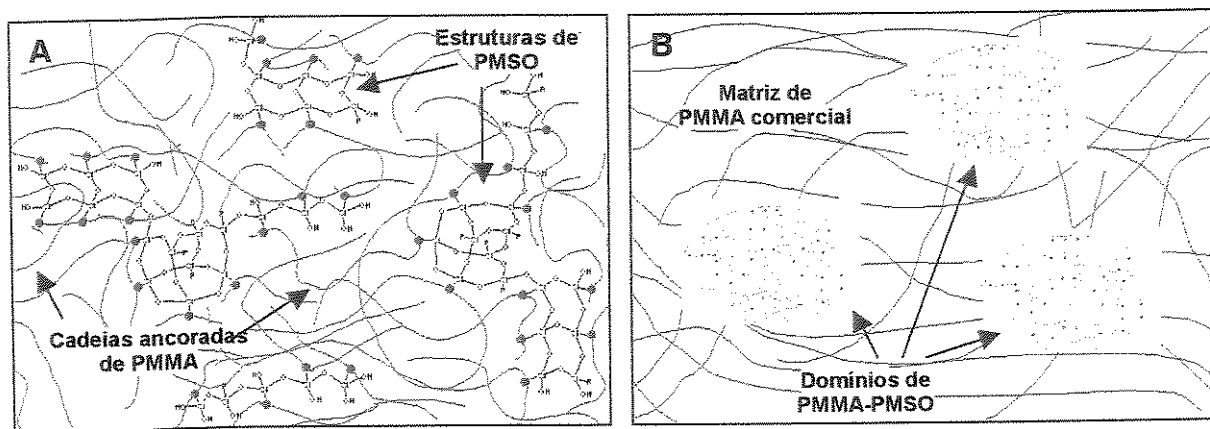


Figura 8. A – Esquema ilustrativo de um provável arranjo de cadeias de PMMA e do núcleo de polissilsesquioxano na resina PMMA-PMSO. B – Esquema ilustrativo da possível morfologia das misturas PMMA/PMMA-PMSO.

A introdução de PDMS na resina PMMA-PMSO/PDMS aumentou a fluidez do pó obtido no misturador, pois o pico inicial de torque foi quase inexistente, e os valores subseqüentes foram sempre inferiores aos da resina sem PDMS, como ilustrado na Figura 9. Esse comportamento é o esperado, pois as siliconas contribuem fortemente para a hidrofobização de sólidos [57], gerando um comportamento reológico caracterizado por uma maior fluidez das partículas hidrofobizadas, devido à menor interação entre elas.

O comportamento anômalo da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO pura, no período de 0 a 5min do processamento, pode também estar relacionado ao tempo de adição do material e a sua granulometria. O aumento de temperatura dessa resina verificado no mesmo período também é uma evidência da condensação de silanóis residuais, ou seja, de reticulação do núcleo de polissilsesquioxano. De fato, espera-se que esta resina tenha mais grupos Si-OH residuais que a resina PMMA-PMSO/PDMS, pois a introdução de PDMS nesta última ocorre por condensação com o Si-OH residual do núcleo de polissilsesquioxano.

O processamento de qualquer material no misturador descontínuo demanda um trabalho, que pode ser verificado através do torque. O valor do torque é diretamente proporcional à viscosidade da massa fundida, e seu comportamento durante o processamento pode evidenciar degradação (diminuição do torque) ou reticulação (aumento do torque) [25,27]. As curvas de torque e temperatura em função do tempo para todas as misturas são mostradas nas Figuras 10 e 11.

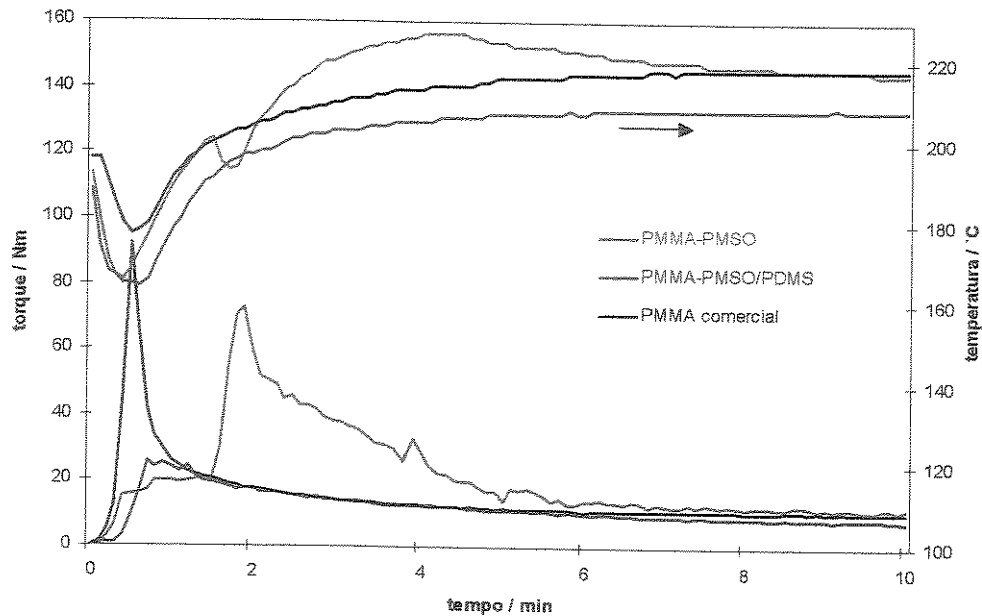


Figura 9. Curvas de torque e temperatura processamento em função do tempo para o PMMA comercial e as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS.

As resinas copoliméricas híbridas parecem atuar de forma similar à de uma carga inorgânica, cuja estrutura altamente reticulada concorre para aumento da viscosidade da mistura no estado fundido. A presença dos platôs observados nas curvas também indica que não ocorreu degradação significativa no sistema. Para ilustrar a proporcionalidade entre torque e concentração das resinas copoliméricas híbridas nas misturas processadas, foram construídas curvas relacionando esses valores no período de 5 a 10min para ambas as resinas utilizadas (Figura 12). Diferentemente do torque, a temperatura de processamento não mostrou comportamento dependente da natureza dos materiais, sendo praticamente constante nesse mesmo período.

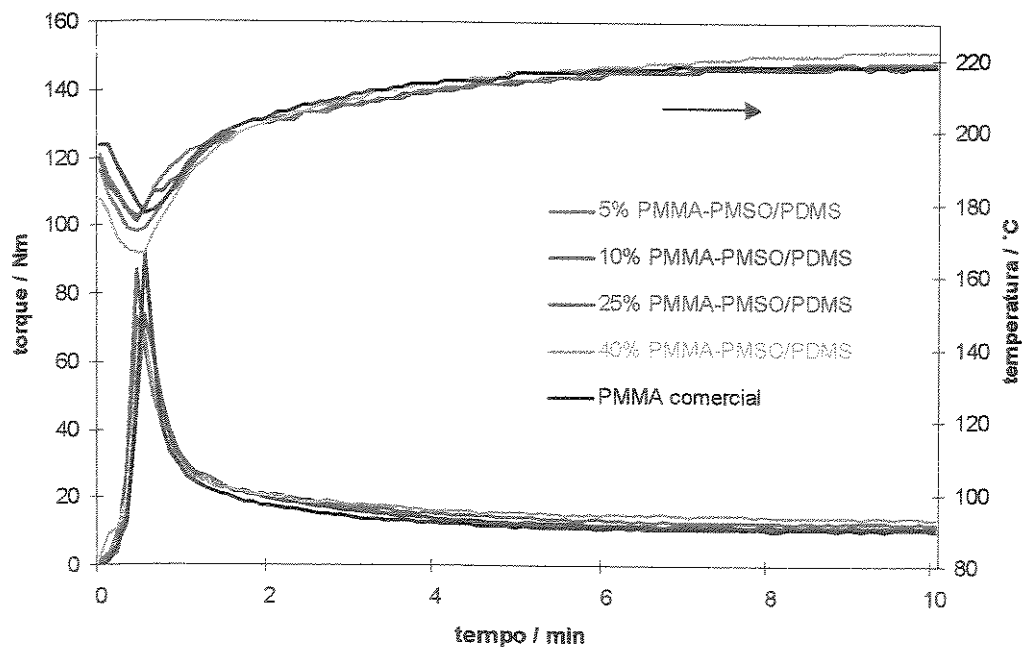


Figura 10. Curvas de torque e de temperatura de processamento em função do tempo para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO.

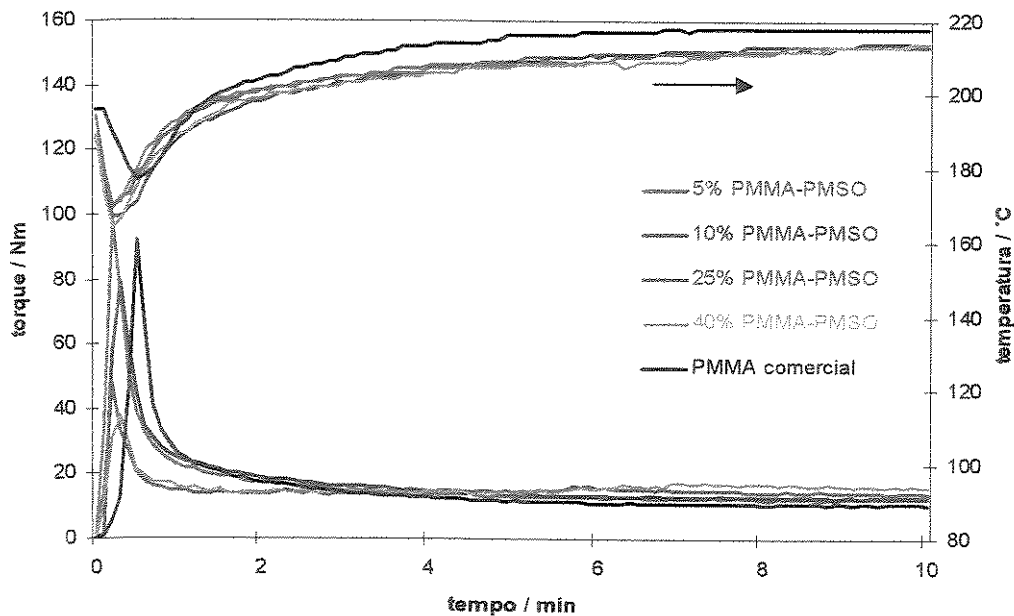


Figura 11. Curvas de torque e de temperatura de processamento em função do tempo para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS.

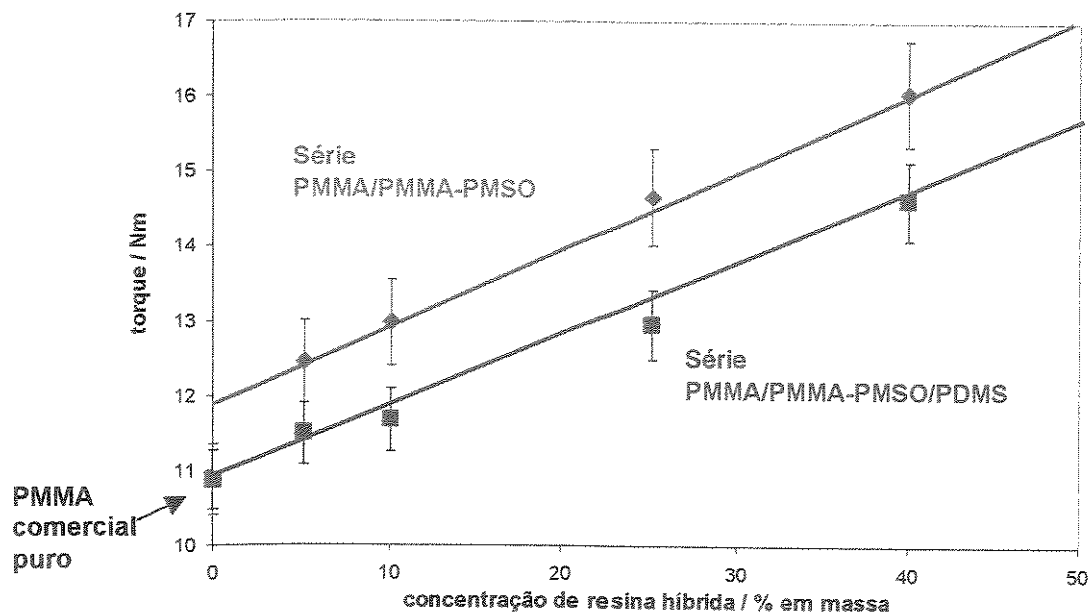


Figura 12. Curvas de médias de torque no período de 5 a 10min de processamento no misturador descontínuo em função da concentração das resinas copoliméricas híbridas. As barras de erro representam o maior desvio padrão calculado para cada série de dados.

Observou-se que a série de misturas PMMA/PMMA-PMSO apresentou um aumento brusco de viscosidade em relação ao PMMA comercial, desde a menor concentração de resina copolimérica híbrida adicionada, que neste caso se comportou como uma carga inorgânica. As misturas com maiores concentrações mantiveram um aumento proporcional da viscosidade. Por outro lado, a série de misturas com a resina copolimérica híbrida contendo PDMS, ou seja, PMMA/PMMA-PMSO/PDMS, apresentou valores de torque sempre menores que os correspondentes observados na série anterior, o que sugere que, mesmo em proporção menor que 2% em massa na mistura, a presença do PDMS na resina copolimérica híbrida contribuiu com um efeito lubrificante. Sistemas contendo polímeros termoplásticos e aditivos sólidos de sílica também apresentaram diminuição de torque em processamentos semelhantes ao do

misturador descontínuo utilizado neste trabalho [59]. Tais aditivos são utilizados comercialmente em concentrações finais de PDMS de 0,5 a 2% para melhorar a fluidez e o preenchimento de moldes, reduzir tempo de ciclos, diminuir o torque de extrusão, além de modificar superfícies [59].

4.4. Análise estrutural dos materiais obtidos

A análise estrutural das resinas de polissilsesquioxano, das resinas copoliméricas híbridas e das misturas destas com PMMA comercial foi efetuada por espectro IV-TF. Para facilitar este estudo, o silano MPTS e o PDMS utilizados na obtenção das resinas copoliméricas híbridas, além do PMMA comercial, foram analisados em comparação com os materiais obtidos. Na Figura 13 encontram-se os espectros das resinas preparadas de polissilsesquioxano, PMSO e PMSO/PDMS, em comparação com o espectro do silano MPTS.

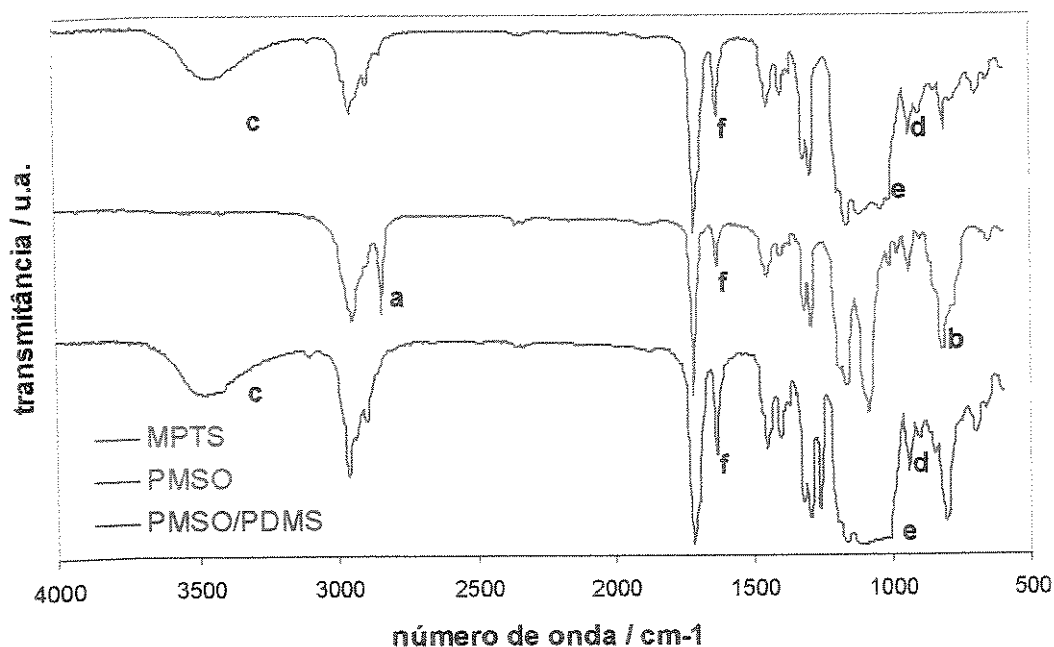


Figura 13. Espectros IV-TF do MPTS (obtido como filme entre janelas de NaCl), e das resinas PMSO e PMSO/PDMS (obtidos pela formação de filmes em janela de NaCl por evaporação de solvente).

Pôde-se constatar que a hidrólise dos grupos metóxidos foi relativamente bem sucedida, pela diminuição acentuada da intensidade relativa da banda fina característica de $\nu\text{C-H}$ do grupo Si-OCH_3 em 2840cm^{-1} (Fig. 13-a), no espectro das resinas PMSO e PMSO/PDMS, e pelo desaparecimento da banda em 820cm^{-1} (Fig. 13-b), relativa ao modo $\nu\text{Si-O-C}$ no espectro da resina PMSO. A presença de grupos silanóis resultantes dessa hidrólise foi observada nos espectros das resinas através das bandas de $\nu\text{O-H}$ na região de $3700\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ (Fig. 13-c) e de δSiOH em $940\text{-}910\text{cm}^{-1}$ (Fig. 13-d) [44]. Também nos espectros das resinas de polissilsesquioxano, a banda larga observada na região de $\sim 1200\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ (Fig. 13-e), corresponde principalmente à sobreposição de absorções associadas ao $\nu\text{C-O-C}$ do acrílico, e do $\nu\text{Si-O-Si}$ da rede de silsesquioxano das resinas, resultante da condensação de parte dos grupos silanóis. A dupla ligação do grupo acrílico permaneceu presente nas resinas, o que foi monitorado pela banda em 1640cm^{-1} (Fig. 13-f).

Na Figura 14 encontram-se os espectros das resinas de polissilsesquioxano, em comparação com o espectro do PDMS. A presença de PDMS na resina PMSO/PDMS pôde ser observada através das bandas referentes ao modo $\delta\text{C-H}$ em 1260cm^{-1} (Fig. 14-a) e ao ρCH_3 e $\nu\text{Si-C}$ em 810cm^{-1} (Fig. 14-b). A banda de $\nu\text{Si-O-Si}$ do PDMS ocorre na mesma região da absorção deste mesmo modo, na resina de silsesquioxano, a qual apresenta grupos siloxanos em ambientes químicos diversos como base de sua estrutura (Fig. 14-c.) [60-62].

A Figura 15 apresenta os espectros das resinas copoliméricas híbridas, resultado da polimerização do MMA na presença das resinas de polissilsesquioxano, juntamente com o espectro do PMMA comercial.

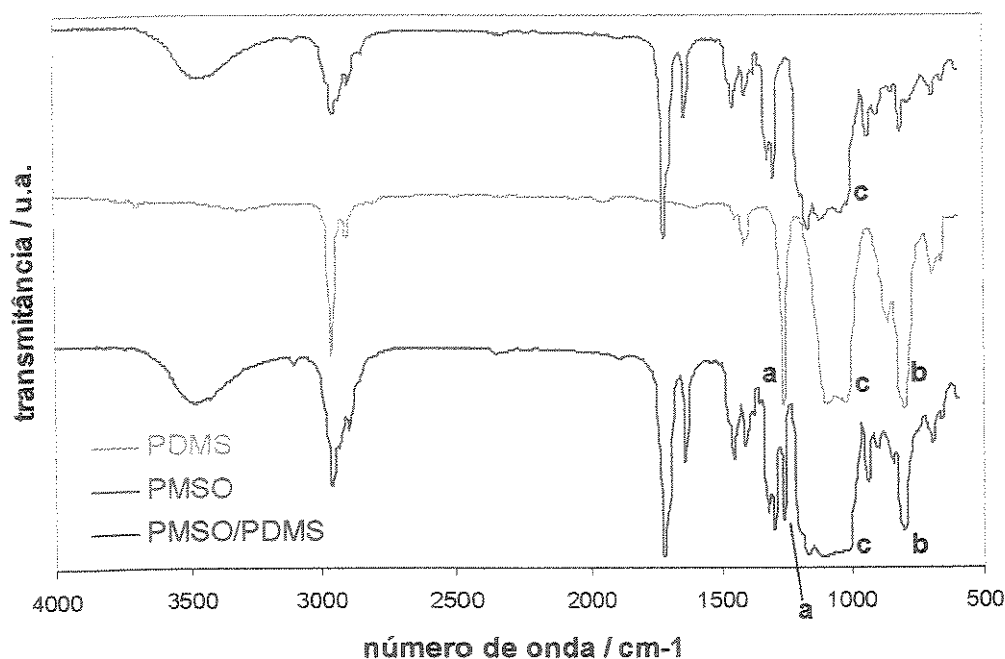


Figura 14. Espectros IV-TF do PDMS (obtido como filme entre janelas de NaCl) e das resinas PMSO e PMSO/PDMS (obtidos pela formação de filmes em janela de NaCl, por evaporação de solvente).

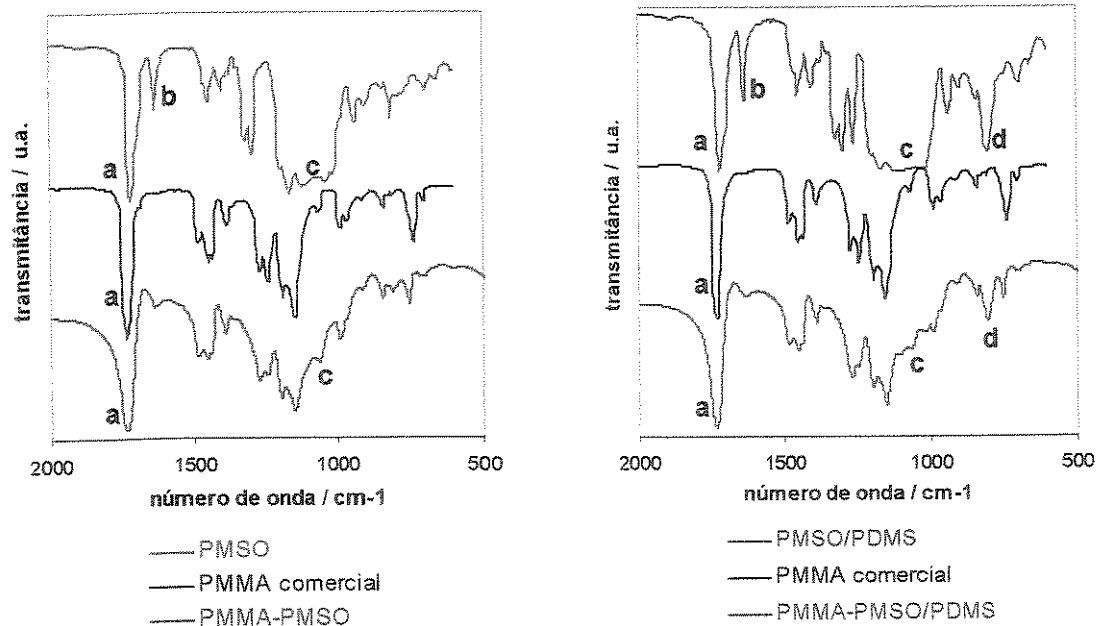


Figura 15. Espectros IV-TF do PMMA comercial, das resinas PMSO e PMSO/PDMS (obtidos pela formação de filme em janela de NaCl, por evaporação de solvente) e das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS (obtidos em pastilhas de KBr).

Para as resinas PMSO e PMSO/PDMS, assim como para o silano MPTS, observou-se o $\nu\text{C}=\text{O}$ em 1720cm^{-1} , enquanto que, na resina copolimérica híbrida e no PMMA comercial, este modo foi observado em 1730cm^{-1} (Fig. 15-a). Essa alteração para maior número de onda foi interpretada como a eliminação da deslocalização de elétrons, que ocorre entre a carbonila e a dupla ligação no grupo metacrílico presente no silano e na resina copolimérica híbrida PMSO. A existência de pontes de hidrogênio com a carbonila nas resinas também pode justificar o deslocamento observado a menores frequências, devido principalmente à presença de grupos SiOH residuais. Verificou-se ainda nas resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS uma banda muito fraca que pode ser atribuída ao $\nu\text{C}=\text{C}$, em 1640cm^{-1} (Fig 15-b), já que esse grupo é consumido durante a polimerização acrílica. Nesse caso, a análise mais precisa dessa região nos espectros das resinas copoliméricas híbridas foi prejudicada pela umidade presente nas pastilhas de KBr.

Na Figura 16 são apresentados os espectros das resinas copoliméricas híbridas e de suas misturas com o PMMA comercial. Conforme esperado, as intensidades das bandas foram proporcionais às correspondentes quantidades de seus constituintes. Na região de 1080cm^{-1} , a intensidade relativa da absorção relacionada a $\nu\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (Fig 16-a) aumentou com a porcentagem de resina copolimérica híbrida incorporada, comparando-se com as bandas do grupo acrílico, conforme esperado. Para a série de misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS, a intensidade relativa da banda característica de ρCH_3 e $\nu\text{Si}-\text{C}$ em 810cm^{-1} , característica do PDMS, (Fig. 16-b) também revelou essa mesma proporcionalidade.

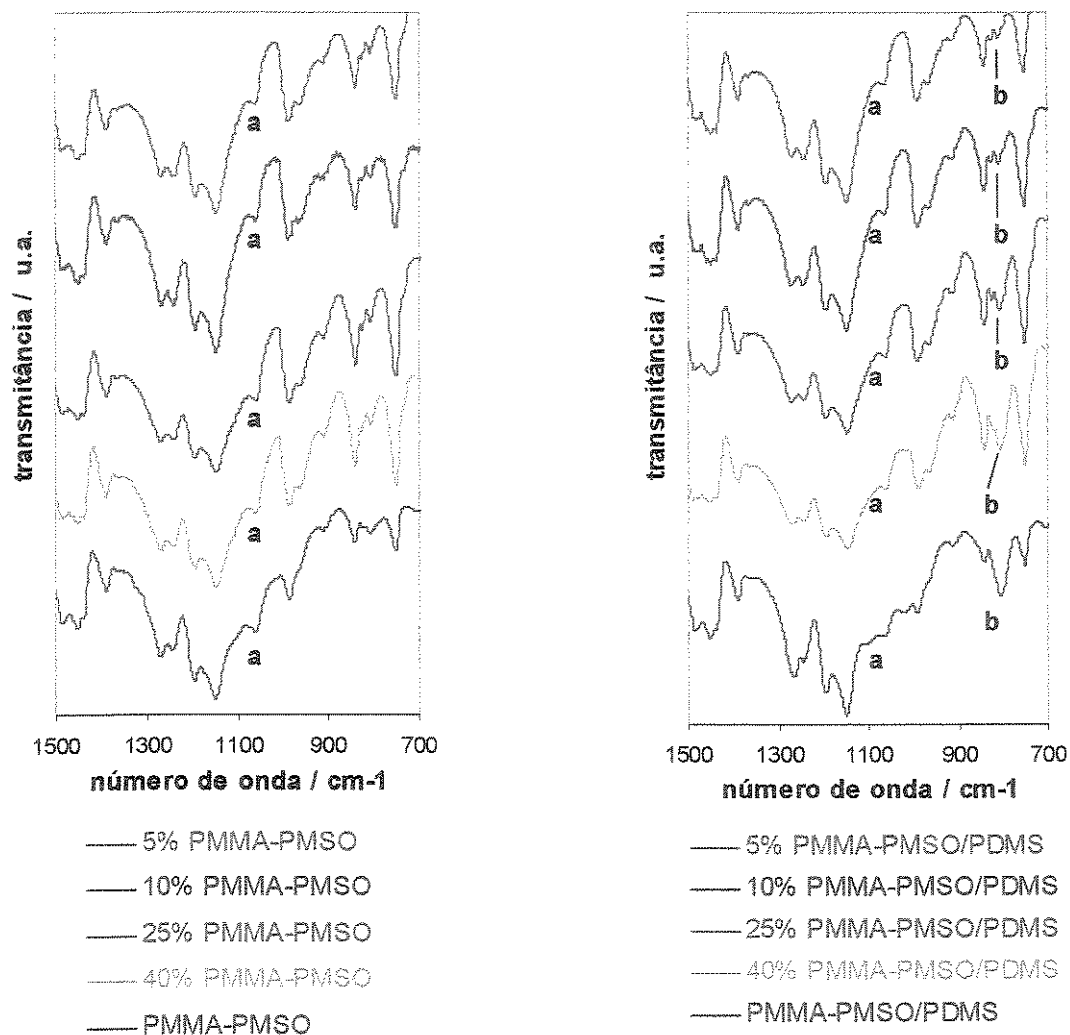


Figura 16. Espectros IV-TF das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS e de suas misturas com PMMA comercial (obtidos em pastilhas de KBr).

Na Tabela 5 encontra-se um resumo das atribuições discutidas anteriormente para as principais bandas de absorção do MPTS, PDMS, PMMA comercial e das resinas de polissilsesquioxano PMSO e PMSO/PDMS.

As bandas de absorção encontradas foram características dos grupos presentes em cada espécie, embora a classificação tenha sido mais difícil para algumas delas devido a sobreposições das absorções.

Tabela 5. Atribuições das principais bandas de absorção no espectro infravermelho para o MPTS, PMMA comercial, PDMS e resinas PMSO e PMSO/PDMS.

Principais Bandas Número de onda / cm^{-1}					Atribuição [60]
MPTS	PMMA comercial	PDMS	PMSO	PMSO/PDMS	
3070-2840			3700-3200	3700-3200	ν O-H (SiOH, H_2O)
			3070-2840	3070-2840	ν C-H (vinil, CH_2 , CH_3)
	2995-2840	2960-2890			ν C-H (CH_2 , CH_3)
1720	1730		1720	1720	ν C=O
1640			1640	1640	ν C=C
1455-1340	1500-1355	1410	1455-1410	1455-1410	δ C-H (CH_2 , CH_3)
1325-1295			1325-1300	1325-1300	ν C-O (éster de ácido α,β -insaturado)
		1260		1260	δ C-H ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
1185-1165	1270-1240 e 1195-1150		1200-1165	1200-1165	ν C-O-C
1090					ν Si-O-C ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)
		1080-1020			ν Si-O-Si
			1130-1020	1130-1020	ν Si-O-Si, ν Si-O-C
			940-910	940-910	δ Si-OH
		860		850	ρ CH_3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
820					ν Si-O-C ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)
		800		810	ρ CH_3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) + ν Si-C ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)

ν - estiramento; δ - deformação; ρ - "rocking"

4.5. Análise térmica

4.5.1. Análise termogravimétrica

A degradação do PMMA em atmosfera inerte depende principalmente da presença de grupos termicamente lábeis [8,9,24]. Esses grupos são formados em maior ou menor quantidade, de acordo com o tipo de polimerização utilizada. Na polimerização por radicais livres, como a utilizada na preparação das resinas copoliméricas híbridas, a etapa de terminação da polimerização leva à formação dessas estruturas termicamente lábeis, como os grupos insaturados originados por desproporcionamento, ou as ligações estericamente impedidas, chamadas de ligações cabeça-cabeça [8,63], como pode ser observado nas reações do mecanismo de polimerização na Figura 6, item 4.1.2. A presença de grupos finais insaturados leva a uma etapa de degradação com início em 225°C, enquanto que a degradação das ligações cabeça-cabeça tem início em 175°C. A principal etapa de degradação do PMMA, porém, ocorre acima de 300°C, e se dá pela ruptura aleatória de ligações, regenerando os monômeros iniciais, que são volatilizados [8,9,24].

As curvas de perda de massa em função da temperatura para o PMMA preparado nas mesmas condições usadas para as resinas copoliméricas híbridas, em comparação com o PMMA comercial (antes e após o processamento) encontram-se na Figura 17. Através das correspondentes curvas da primeira derivada da perda de massa em função da temperatura, ou curvas de DTGA, verificou-se que o início do processo de degradação do homopolímero de PMMA preparado nas mesmas condições que as resinas

copoliméricas híbridas ocorreu a cerca de 215°C , sugerindo que esta amostra apresenta uma quantidade relativamente grande de grupos lábeis, provavelmente formada por insaturações em finais de cadeia. O processo de degradação total apresentou praticamente três etapas distintas, com máximos de velocidade de perda de massa a $\sim 250^{\circ}\text{C}$, $\sim 300^{\circ}\text{C}$ e 396°C , conforme pode ser observado em a, b, c, respectivamente, na Figura 18.

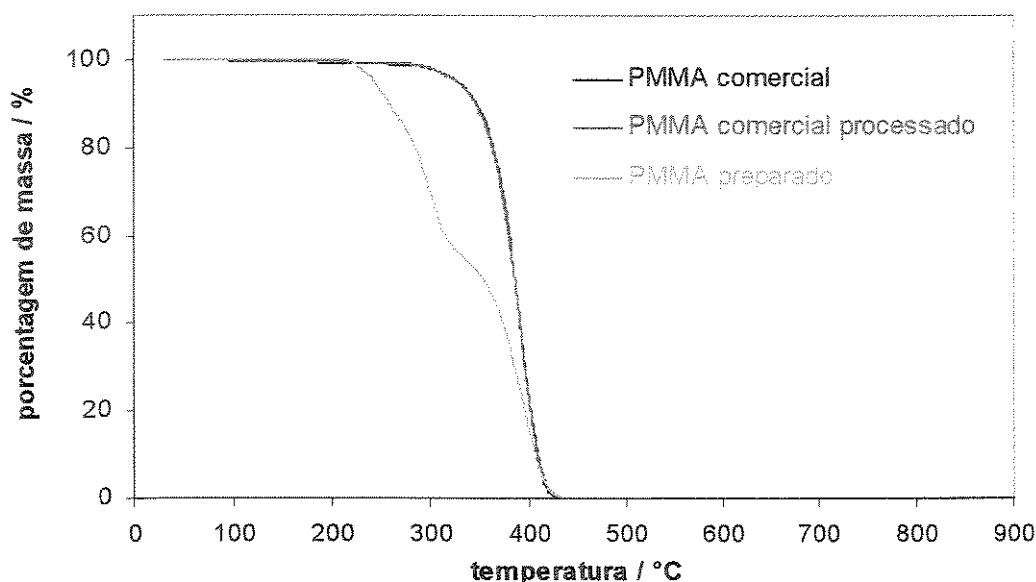


Figura 17. Curvas termogravimétricas do PMMA preparado e do PMMA comercial antes e após processamento no misturador descontínuo.

Além da provável presença dos grupos finais insaturados citados acima, a distribuição de massas molares do PMMA preparado neste trabalho pode concorrer para diferenciar seu comportamento térmico daquele da amostra de PMMA comercial. Verificou-se, para o PMMA comercial, um processo de degradação envolvendo uma única etapa, com velocidade máxima de perda de massa a 390°C , conservando ainda 97,5% da massa inicial à temperatura de 300°C . A análise do PMMA comercial, após ser processado no misturador descontínuo, mostrou que a estabilidade térmica do material não apresentou variação significativa com o processamento.

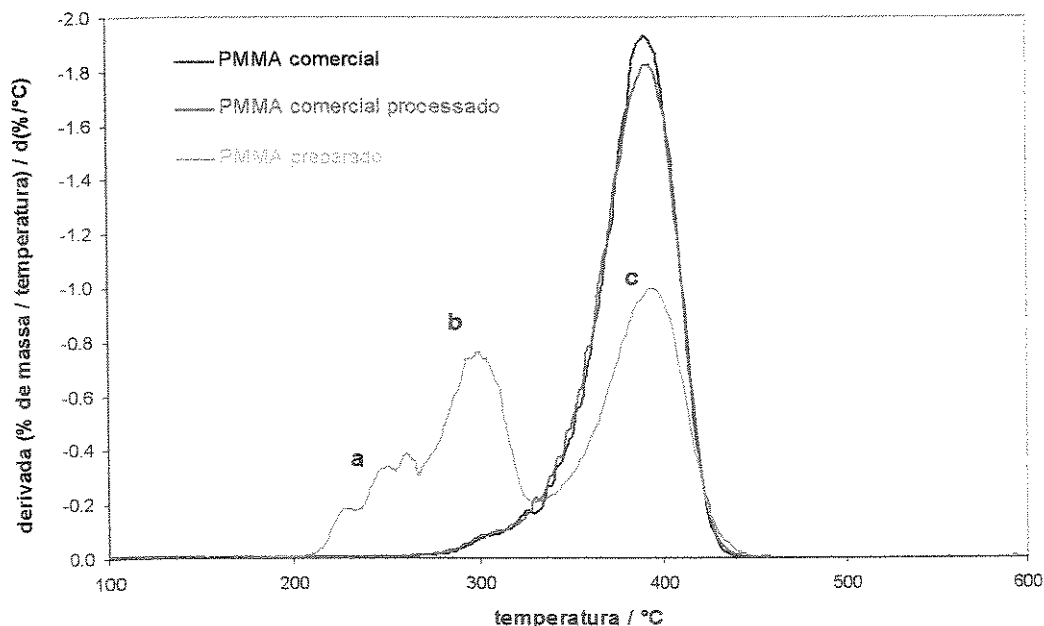


Figura 18. Curvas de DTGA do PMMA preparado e do PMMA comercial antes e após processamento no misturador descontínuo.

A Figura 19 apresenta as curvas termogravimétricas das resinas copoliméricas híbridas, antes e após o processamento, em comparação com o PMMA preparado.

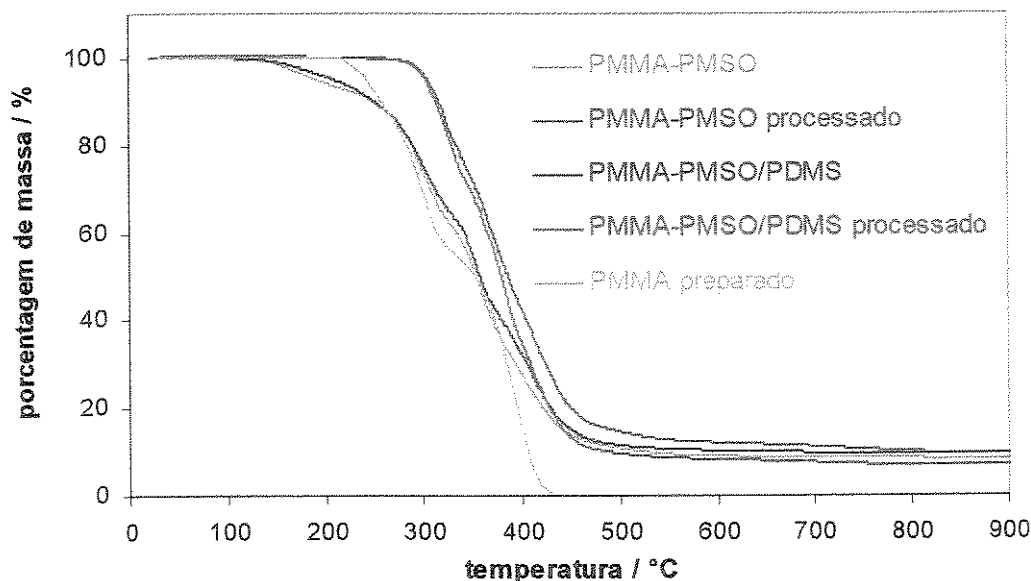


Figura 19. Curvas termogravimétricas do PMMA preparado e das resinas copoliméricas híbridas antes e após o processamento no misturador descontínuo.

O efeito do processamento no misturador descontínuo nas etapas iniciais de degradação pôde ser observado pela comparação das Figuras 20 e 21, que apresentam a primeira derivada da curva termogravimétrica do PMMA preparado, em comparação com as das resinas copoliméricas híbridas antes e após o processamento no misturador, respectivamente.

Nestes casos, observou-se o desaparecimento das etapas iniciais de degradação das resinas copoliméricas híbridas, com máximos em 180°C e 250°C (Fig. 20-a e 20-b). Essas etapas de degradação foram interpretadas como volatilização de resíduos de oligômeros de PMMA, uma vez que sua secagem sob baixa pressão foi realizada sob temperatura inferior à utilizada na reação de polimerização. Além disso, podem ocorrer perdas provenientes da volatilização de H₂O, gerada como subproduto da condensação de grupos Si-OH residuais, o que é comumente observado nestes sistemas [64].

As etapas seguintes de degradação nas amostras de resinas copoliméricas híbridas não processadas ocorreram a temperaturas de máximo de velocidade de perda de massa ao redor de 300°C e 350°C (Fig. 20-c e 20-d), o primeiro máximo coincidente com uma das etapas do PMMA preparado, e o segundo a uma temperatura menor que o correspondente deste polímero. Nas curvas das resinas copoliméricas híbridas obtidas após o processamento no misturador descontínuo, observou-se o deslocamento dessas etapas de degradação a máximos de velocidade a aproximadamente 325°C e 370-380°C (Fig. 21-c e 21-d), respectivamente. As quantidades relativas de massa envolvidas nessas etapas (obtidas pelo tratamento matemático das curvas de primeira derivada) tiveram pequena alteração com o deslocamento a maiores temperaturas, principalmente para a amostra de PMMA-PMSO.

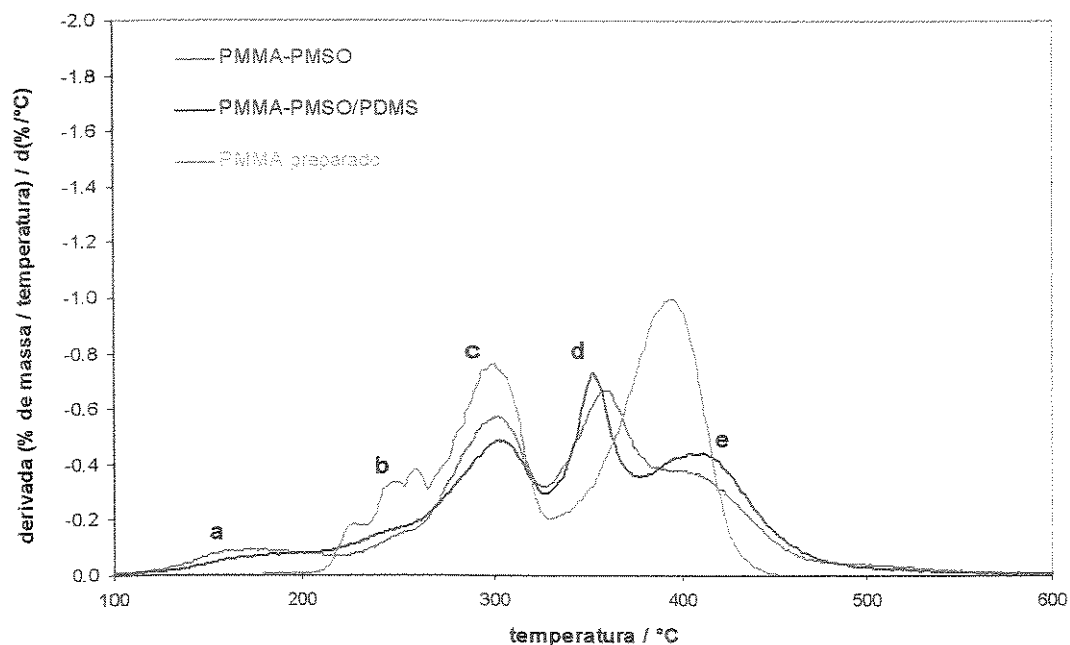


Figura 20. Curvas de DTGA do PMMA preparado e das resinas copoliméricas híbridas antes do processamento no misturador descontinuo.

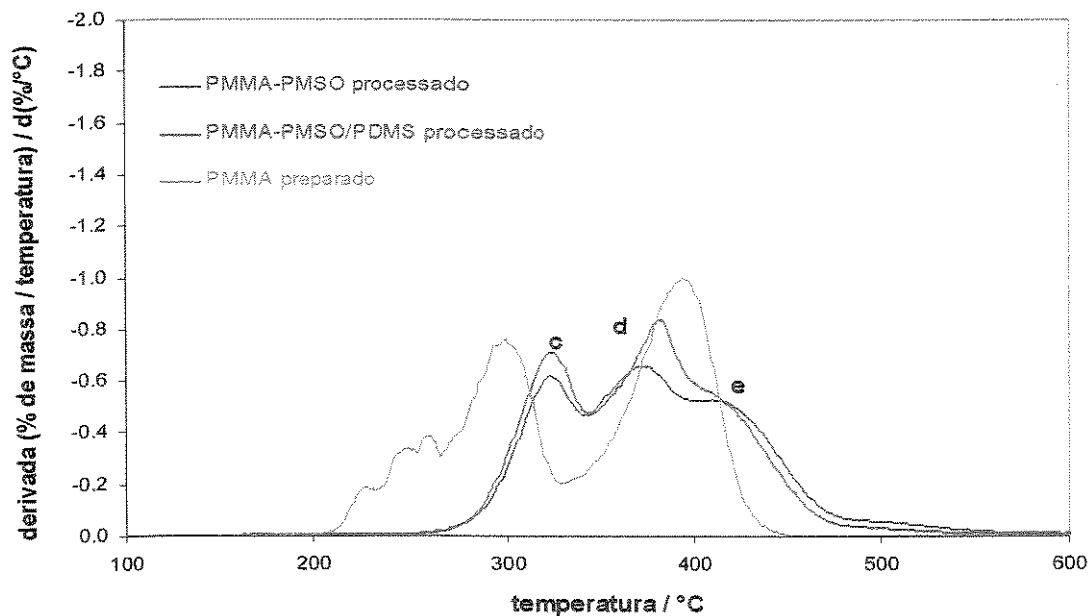


Figura 21. Curvas de DTGA do PMMA preparado e das resinas copoliméricas híbridas após processamento no misturador descontinuo.

A última etapa do processo de degradação, cuja temperatura de máximo de perda de massa permaneceu praticamente inalterada a 410°C (Fig. 20-e e Fig. 21-e), está provavelmente relacionada à degradação de segmentos PMMA fortemente reticulados pela rede silsesquioxano, juntamente com os grupos propila ligados ao silício, com eventual contribuição de perdas de segmentos provenientes da própria rede de silsesquioxano. A introdução de PDMS não apresentou efeito perceptível no comportamento térmico das resinas copoliméricas híbridas, possivelmente pelo efeito da pequena quantidade deste componente introduzido no material (<2% em massa).

No caso da misturas, cujas curvas termogravimétricas e respectivas curvas de primeira derivada encontram-se nas Figuras 22 a 25, pôde-se observar que a intensidade do pico de velocidade máxima de degradação em ~325°C (Figura 23-a e 25-a) apresentou a tendência a um aumento com a quantidade de resina incorporada à mistura, provavelmente relacionado ao PMMA de baixa massa molar incorporado na resina copolimérica híbrida. Além disso, houve um aumento na temperatura de velocidade máxima de degradação da principal etapa do processo para todas as misturas (Figura 23-b e 25-b), que engloba a última etapa do processo de degradação das resinas copoliméricas híbridas juntamente com o processo de degradação observado para o PMMA comercial.

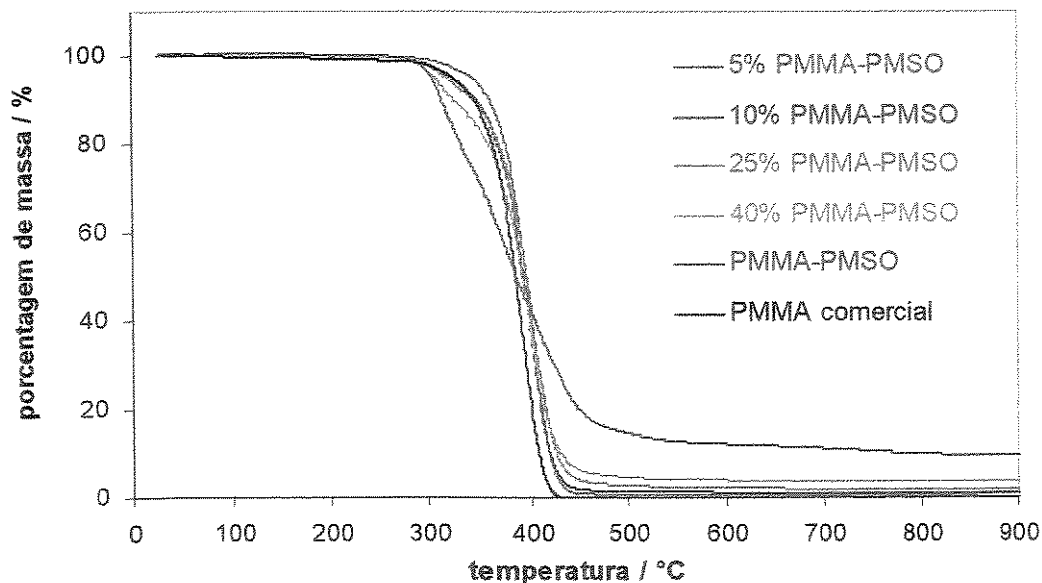


Figura 22. Curvas termogravimétricas da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO, do PMMA comercial e de suas misturas.

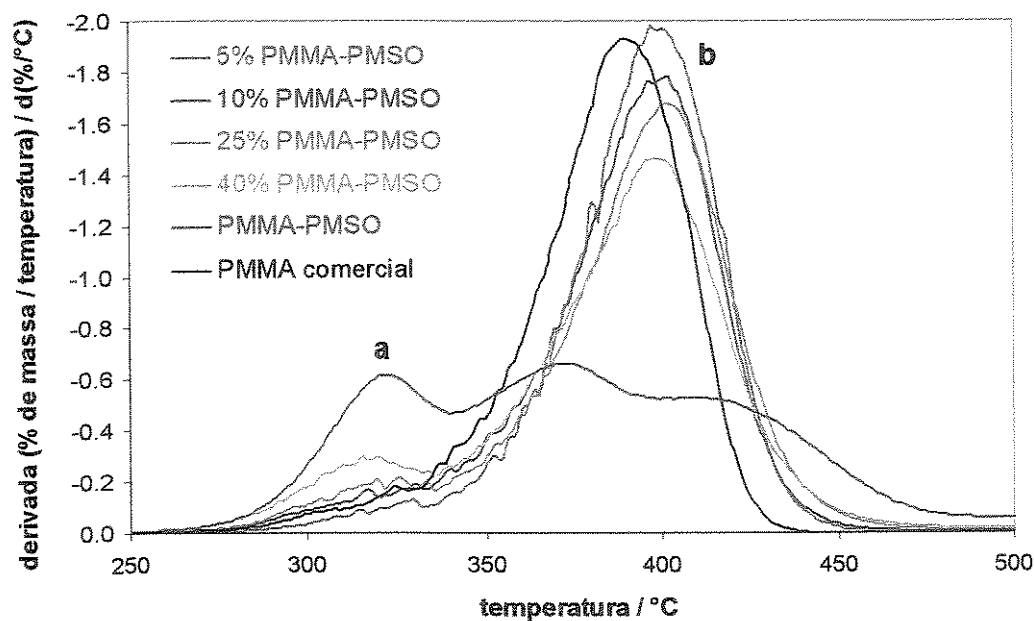


Figura 23. Curvas de DTGA da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO, do PMMA comercial e de suas misturas.

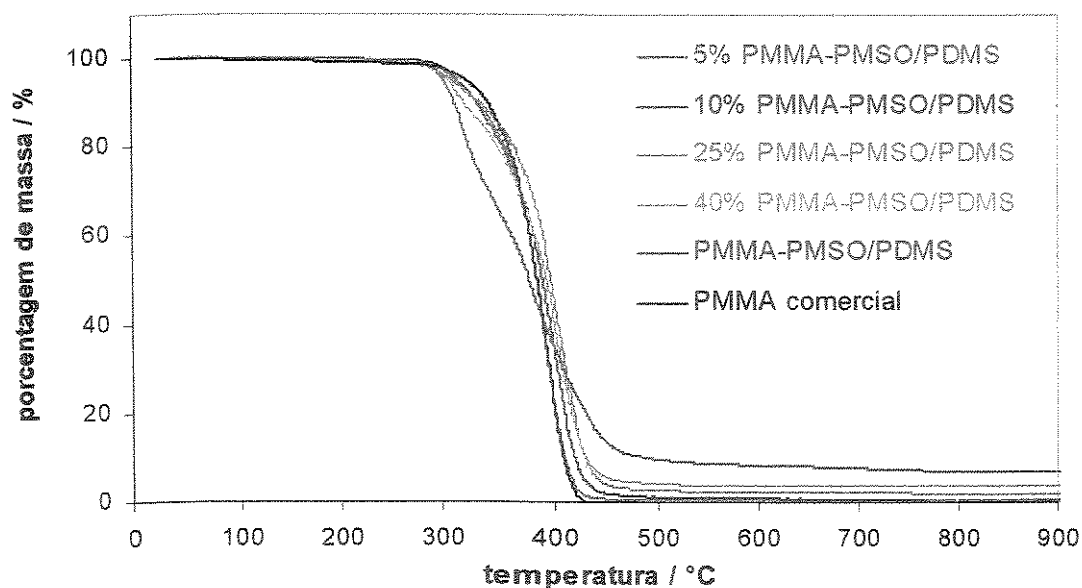


Figura 24. Curvas termogravimétricas da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS, do PMMA comercial e de suas misturas.

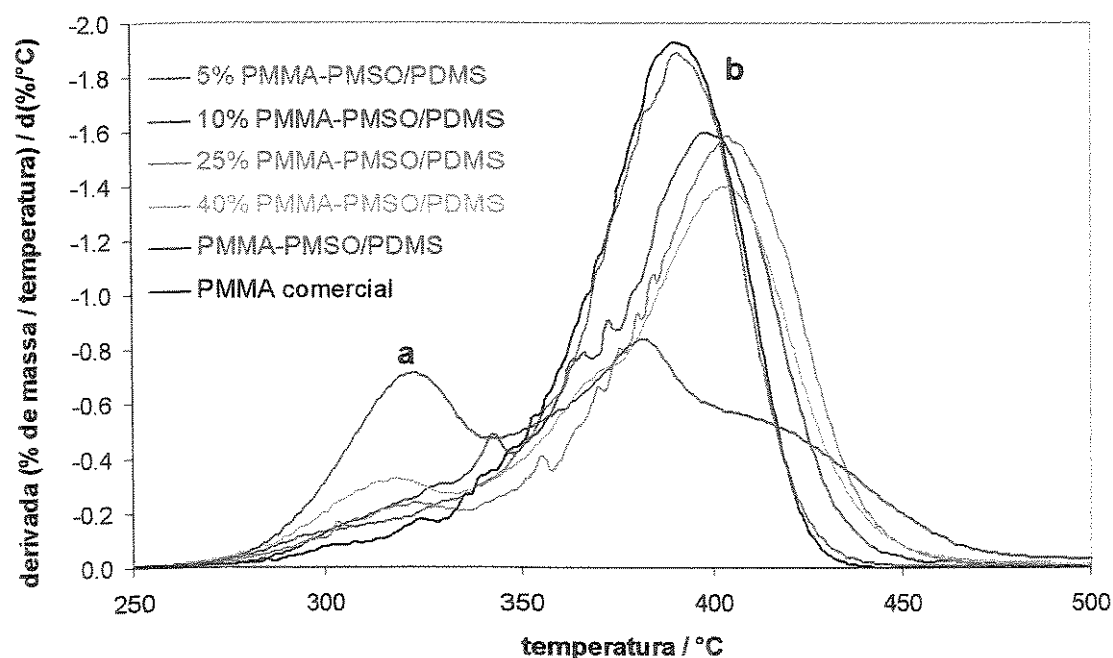


Figura 25. Curvas de DTGA da resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS, do PMMA comercial e de suas misturas.

A análise dos resíduos observados nas curvas termogravimétricas das misturas mostrou que existe uma correlação com a quantidade de polissilsesquioxano incorporado. As médias das quantidades de resíduo no intervalo de 600 a 900°C foram plotadas em função da concentração das resinas copoliméricas híbridas nas misturas, como mostra a Figura 26. Observou-se, para ambas as resinas copoliméricas híbridas, um aumento da quantidade de resíduo com o aumento da porcentagem de resina incorporada às misturas, devido à contribuição do material inorgânico do núcleo de silsesquioxano. A diferença observada na quantidade de massa residual para as resinas puras (100%), é atribuída à degradação do PDMS, que por ser linear e por estar presente em ambientes ricos em Si-OH, sofre degradação gerando espécies oligoméricas voláteis [66].

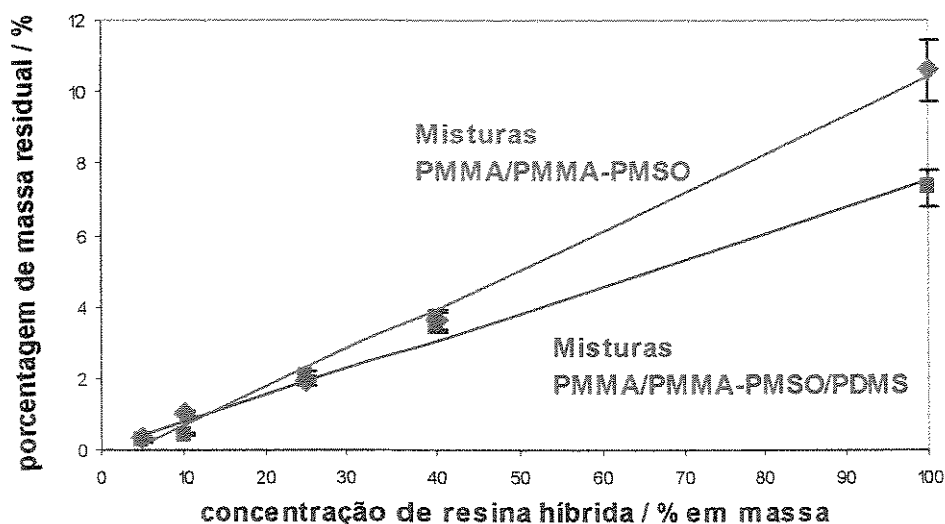


Figura 26. Curvas de médias da porcentagem de massa residual no intervalo de 600 a 900°C em função da concentração das resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS. As barras de erro representam o maior desvio padrão calculado para cada série de dados.

Na Tabela 6 encontram-se as temperaturas de velocidade máxima de cada etapa dos processos de decomposição identificados para os materiais obtidos, além da estimativa da porcentagem de massa envolvida em cada processo para algumas amostras, obtida pelo tratamento matemático das curvas de primeira derivada de seus termogramas.

Tabela 6. Temperaturas de velocidade máxima de decomposição das principais etapas de degradação identificadas para cada material, além de estimativa da porcentagem de massa envolvida em cada processo, entre parênteses.

Material	Temperatura de velocidade máxima de perda de massa das etapas de decomposição/ °C				
	Oligômeros de PMMA + ligações cabeça-cabeça e finais insaturados + H ₂ O da condensação de SiOH		Despolimerização PMMA de cadeias menores		Despolimerização PMMA + rede de siloxano e propilas ligadas ao silício
PMMA-PMSO	180 (8%)	250 (6%)	301 (29%)	358 (19%)	410 (48%)
PMMA-PMSO processado			325 (29%)	372 (20%)	410 (51%)
Mistura 5%					397
Mistura 10%					400
Mistura 25%			325		403
Mistura 40%			325		404
PMMA-PMSO/PDMS	180 (7%)	250 (8%)	301 (27%)	351 (16%)	410 (42%)
PMMA-PMSO/PDMS processado			326 (35%)	380 (28%)	410 (37%)
Mistura 5%					389
Mistura 10%					395
Mistura 25%			325		402
Mistura 40%			325		402
PMMA comercial					390
PMMA comercial processado					390
PMMA preparado em solução		250 (12%)	300 (35%)		390 (53%)

4.5.2. Calorimetria diferencial de varredura

As curvas de DSC obtidas para as resinas copoliméricas híbridas, antes e após o processamento, juntamente com as curvas do PMMA comercial e do PMMA preparado, encontram-se na Figura 27.

A leitura dos valores de T_g para todas as amostras foi efetuada na inflexão da curva. Para o PMMA comercial, observou-se uma T_g bem definida em 115°C, com largura de transição de 15°C. No caso das resinas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS, observou-se T_g em 127 e 128°C, com larguras de transição de 51 e 38°C, respectivamente. O aparente aumento da T_g nas resinas pode ser entendido pela provável reticulação imposta no material pelo núcleo de silsesquioxano e pelos segmentos de cadeias de PMMA enxertado neste núcleo. Entretanto, deve-se observar que esta relaxação ocorreu num intervalo de temperatura maior, sugerindo uma maior heterogeneidade de ambientes das cadeias de PMMA nas resinas, em comparação com o PMMA comercial. Nas resinas processadas, em ambos os casos, observou-se um pequeno aumento da T_g em relação às não processadas, promovido provavelmente pela reticulação extra imposta pela condensação de grupos Si-OH residuais do núcleo de silsesquioxano. A largura desta transição, em ambos os casos, foi maior que a do PMMA comercial.

Já as curvas das misturas não apresentaram alterações significativas em relação às características do PMMA comercial, o que está concordante com a formação de um sistema heterogêneo, com separação de fases entre o PMMA comercial e as resinas copoliméricas híbridas, conforme observado nas Figuras 28 e 29.

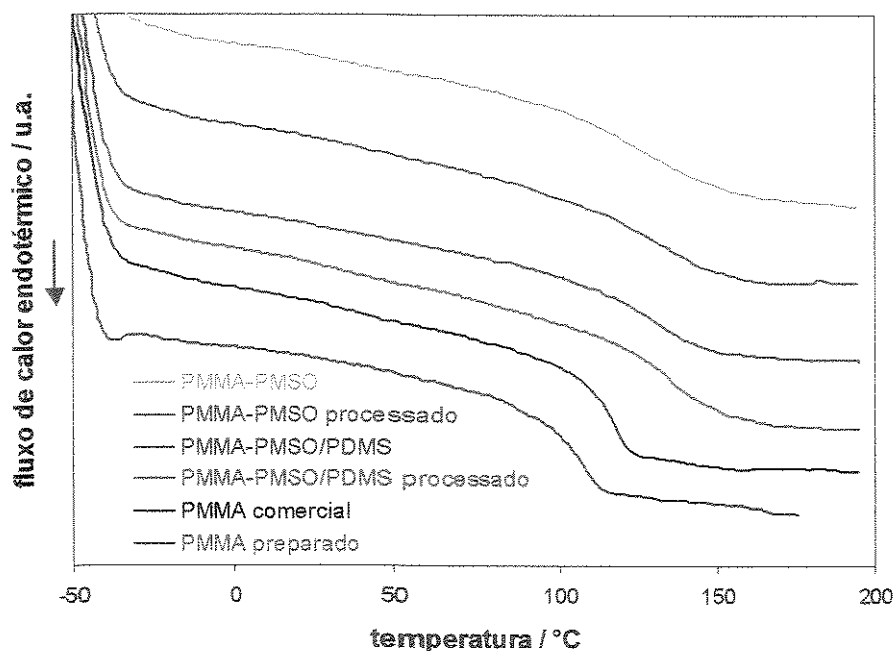


Figura 27. Curvas de DSC obtidas para o PMMA comercial e para as resinas copoliméricas híbridas antes e após processamento no misturador descontínuo.

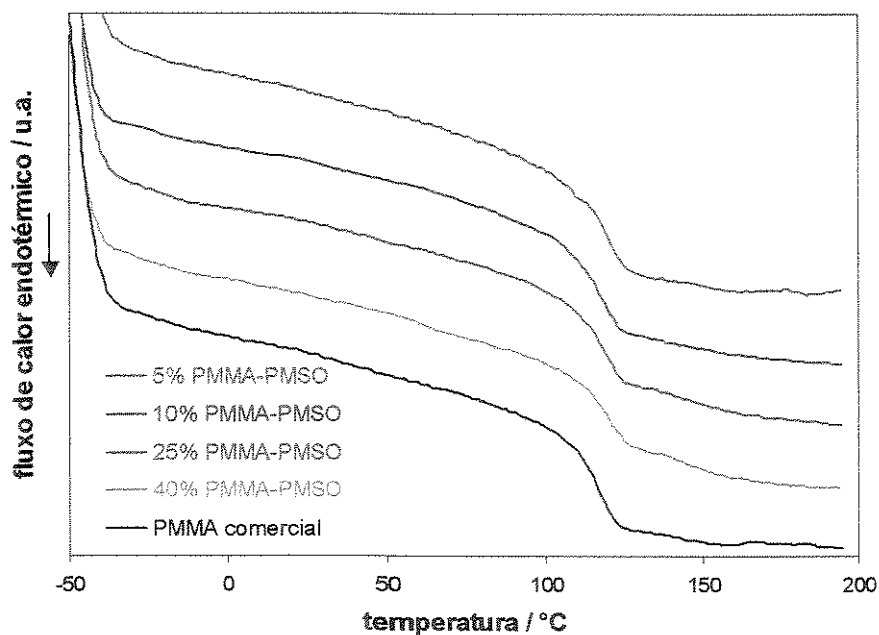


Figura 28. Curvas de DSC obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO.

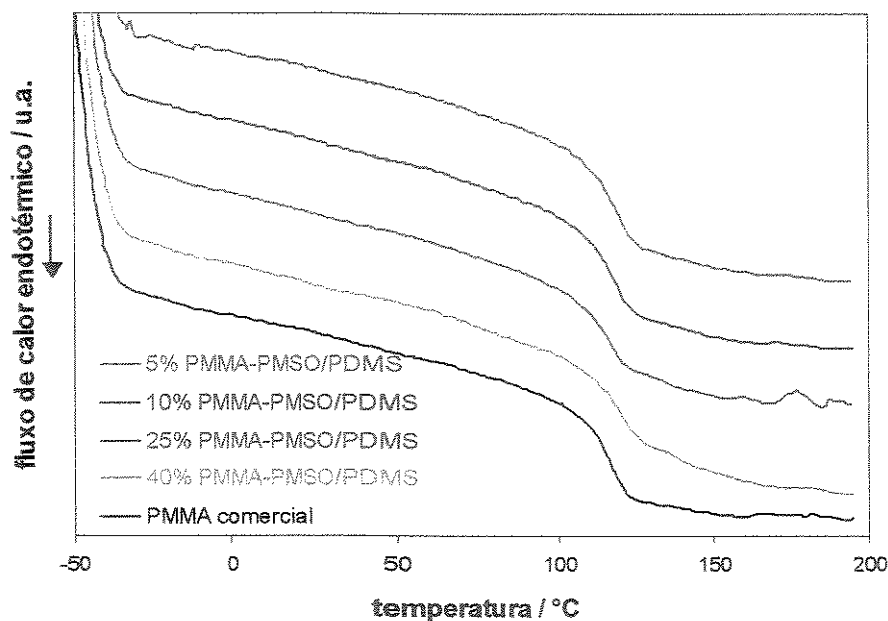


Figura 29. Curvas de DSC obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS.

Na Tabela 7 estão relacionados os valores de T_g , assim como os correspondentes valores de largura dessa transição, em °C, obtidos das curvas das resinas copoliméricas híbridas, do PMMA comercial e de suas misturas. As repetições indicadas foram resultados de análises realizadas com novas porções de amostra, mantendo-se o mesmo ciclo de aquecimento e resfriamento. Os resultados das repetições destas análises foram razoavelmente concordantes.

Tabela 7. Temperaturas de transição vítrea, T_g, e correspondentes valores de largura da transição obtidos por DSC para amostra de PMMA comercial e de suas misturas com as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS.

Materiais	T _g °C		Largura da transição °C	
	Ensaio		Ensaio	
	1	2	1	2
PMMA-PMSO	127	-	51	-
PMMA-PMSO processado	132	-	46	-
Mistura 5%	119	114	17	14
Mistura 10%	116	112	19	16
Mistura 25%	116	114	14	19
Mistura 40%	119	117	18	13
PMMA-PMSO/PDMS	128	-	38	-
PMMA-PMSO/PDMS processado	135	-	33	-
Mistura 5%	118	113	16	14
Mistura 10%	117	115	19	13
Mistura 25%	114	113	20	22
Mistura 40%	120	116	19	21
PMMA comercial	115	115	15	14
PMMA comercial processado	117	-	18	-
PMMA preparado	94	100	19	18

4.5.3. Análise dinâmico-mecânica

Os ensaios de DMA realizados para o PMMA comercial e para suas misturas com as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS resultaram nas curvas de módulo de armazenamento, E' , ilustradas nas Figuras 30 e 31. A variação deste módulo da região vítrea à viscoelástica ocorreu no intervalo compreendido entre 100°C e 110°C, comportamento este característico da T_g do PMMA [65,66], próximo do valor de T_g observado por DSC. O valor do módulo de armazenamento no início da região viscoelástica apresentou uma tendência a um pequeno aumento com a concentração de resina copolimérica híbrida nos dois conjuntos de misturas.

Pelas curvas de módulo de perda, E'' , observou-se a presença de relaxações secundárias entre -65 e 60°C, relacionadas à rotação do grupo éster da cadeia lateral do PMMA [65]. As Figuras 32 e 33 apresentam as curvas de E'' obtidas para as séries de misturas do PMMA comercial com as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS, respectivamente.

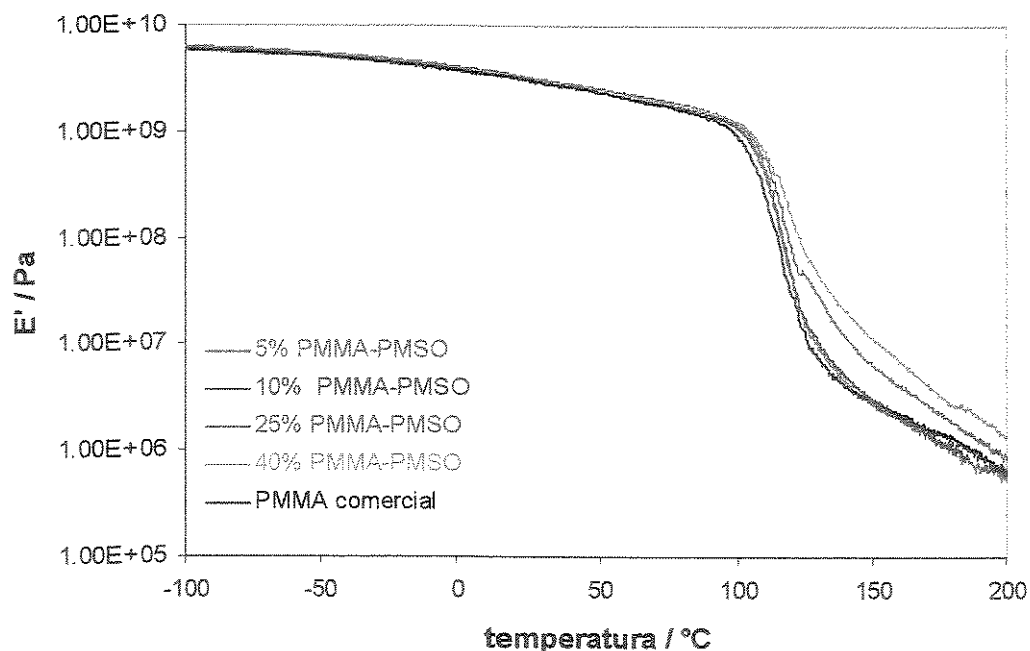


Figura 30. Curvas de módulo de armazenamento E' obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMO.

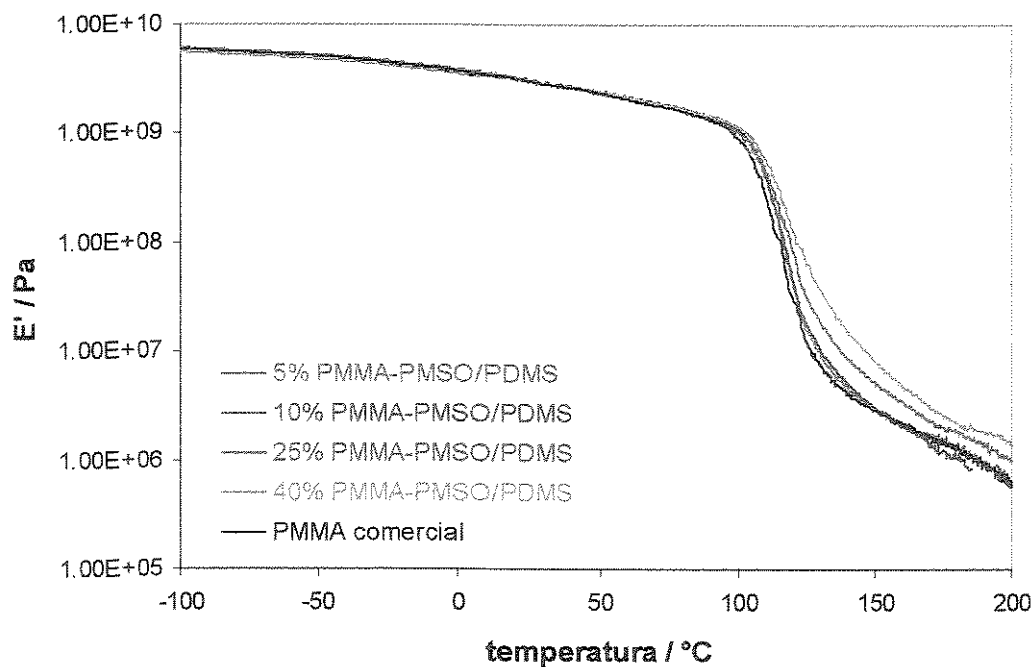


Figura 31. Curvas de módulo de armazenamento E' obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMO/PDMS.

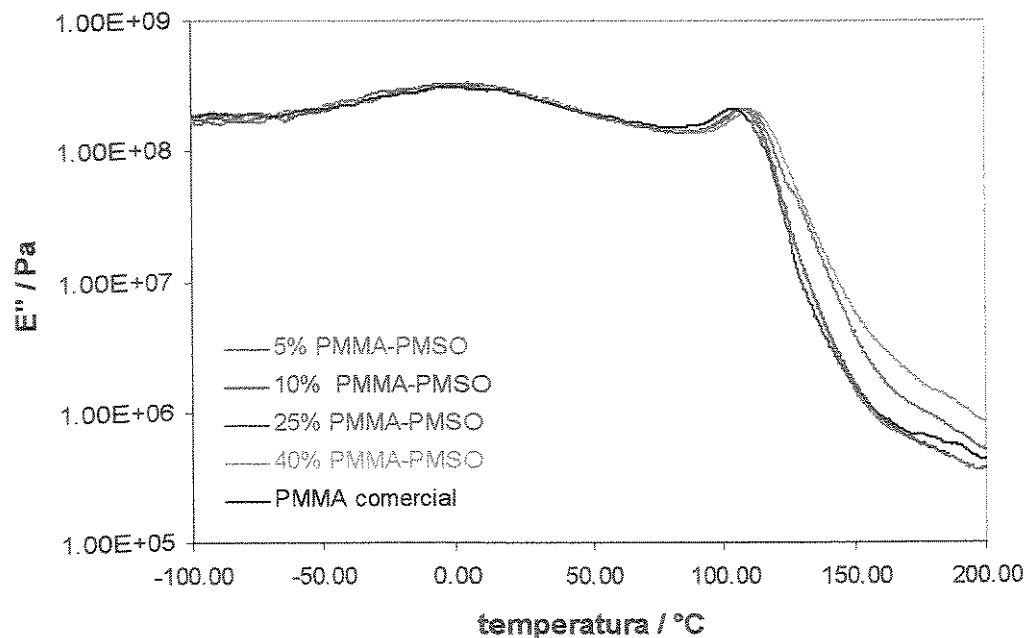


Figura 32. Curvas de módulo de perda E'' obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO.

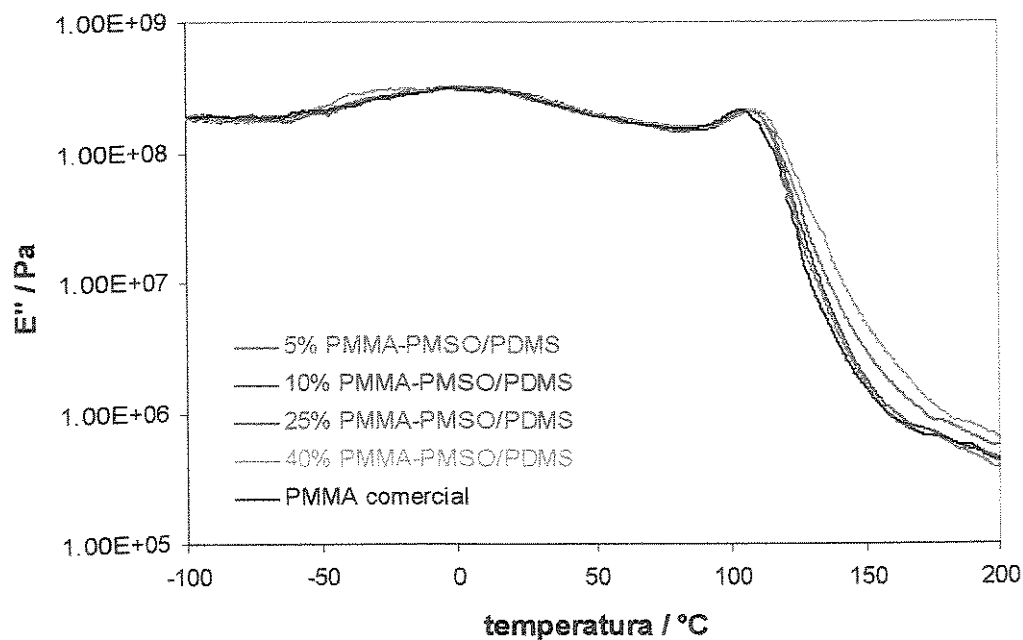


Figura 33. Curvas de módulo de perda E'' obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS.

Observando as curvas de $\tan \delta$ para as misturas de PMMA comercial com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO, apresentadas na Figura 34, pôde-se também confirmar um pequeno deslocamento da T_g para maiores temperaturas com a introdução das resinas copoliméricas híbridas no PMMA. A introdução da rede de polissilsesquioxano ligada covalentemente aos segmentos de PMMA deve promover restrições ao movimento das cadeias poliméricas, fazendo surgir picos menos intensos e mais largos de $\tan \delta$, quanto maior a concentração das resinas copoliméricas híbridas nas misturas.

Efeitos similares têm sido descritos em sistemas PMMA-SiO₂, obtidos pelo processo sol-gel, onde a fase de SiO₂ é gerada pela hidrólise e condensação de Si(OEt)₄ [30,31,34].

A série de misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS apresentou comportamento muito similar em relação às curvas de $\tan \delta$, como pode ser observado na Figura 35.

Todos os valores de T_g das misturas, cujas leituras foram efetuadas nos máximos das curvas de E'' e de $\tan \delta$, estão apresentados na Tabela 8. Verificou-se uma diferença entre os valores obtidos, em média cerca de 17°C menores quando tomados das curvas de E'' em relação àqueles obtidos das curvas de $\tan \delta$, tanto para o PMMA comercial como para todas as misturas. A reprodutibilidade dessa diferença pode ser uma evidência de uma separação de fases bem definida entre os microdomínios das resinas copoliméricas híbridas e a matriz representada pelo PMMA.

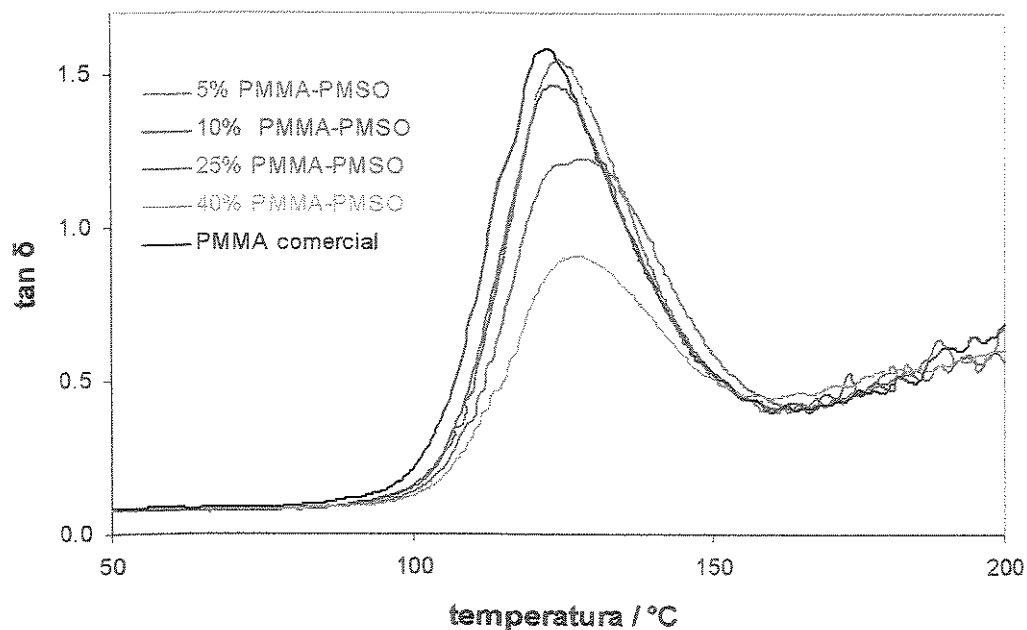


Figura 34. Curvas de $\tan \delta$ obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO.

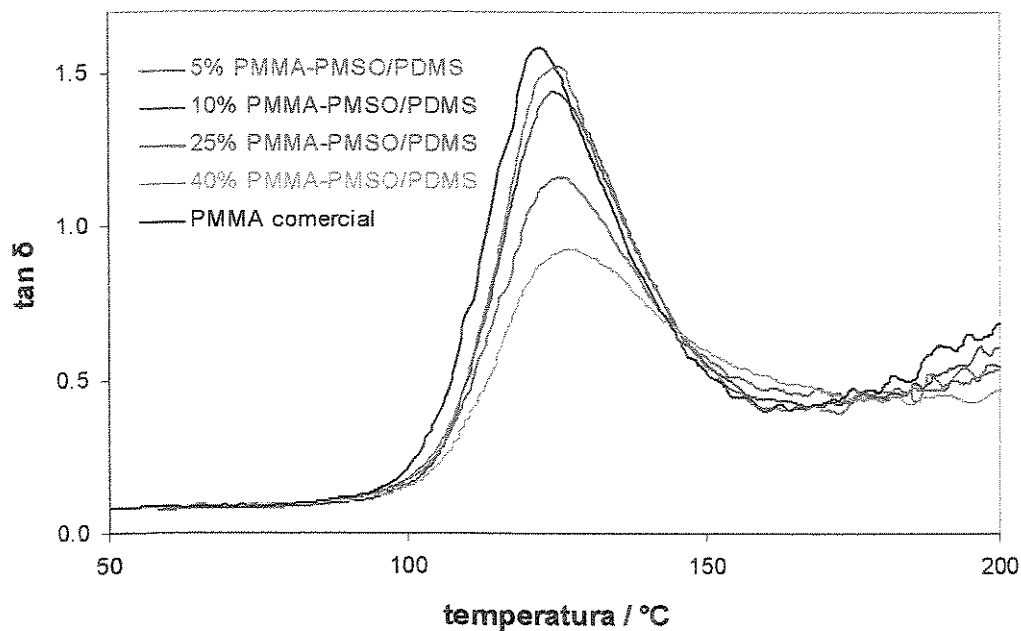


Figura 35. Curvas de $\tan \delta$ obtidas para o PMMA comercial e suas misturas com a resina copolimérica híbrida PMMA-PMSO/PDMS.

Tabela 8. Temperaturas de transição vítrea obtidas por DMA para amostra de PMMA comercial e suas misturas com as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS.

Material	Concentração das resinas híbridas nas misturas com PMMA comercial % em massa	Tg obtida de E'' °C	Tg obtida de tan δ °C
Misturas do PMMA comercial com PMMA-PMSO	5	109	123
	10	108	123
	25	111	127
	40	110	127
Misturas do PMMA comercial com PMMA-PMSO/PDMS	5	109	125
	10	108	125
	25	108	125
	40	109	127
PMMA comercial	-	104	121

4.6. Análise morfológica

A análise morfológica dos materiais estudados foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura, com fonte de emissão de campo. Na micrografia da Figura 36 pode-se observar o caráter “rugoso” da superfície da fratura de um corpo constituído pelo PMMA comercial.

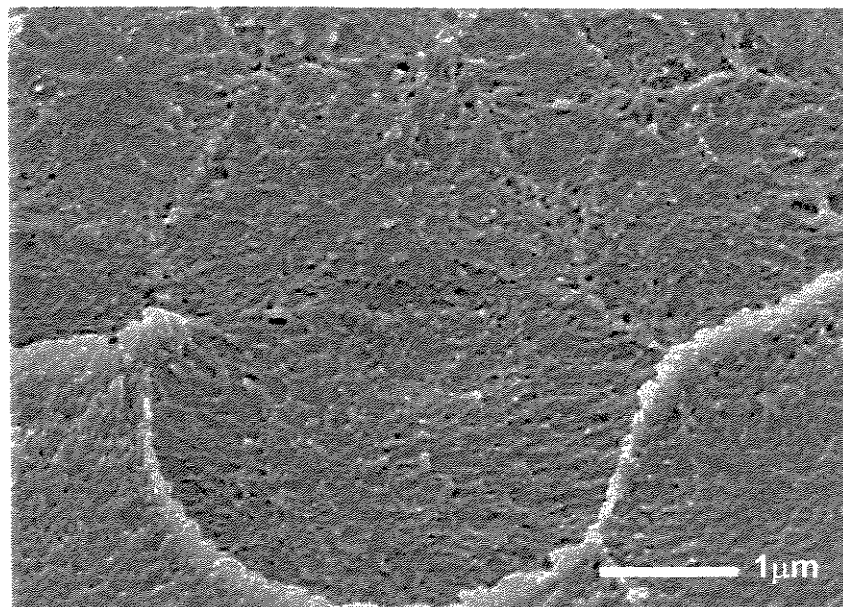


Figura 36. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA comercial. Aumento de 20.000 vezes.

Como já mencionado, as resinas copoliméricas híbridas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS foram obtidas na forma de um pó muito fino após o processamento. Para a análise da superfície de fratura dessas amostras, os corpos de prova obtidos após prensagem a quente consistiram na verdade desses pós fortemente compactados. O resultado, observado nas Figuras 37 e 38, evidenciou uma superfície bem mais lisa que a do PMMA comercial, o que é característica de polissiloxanos [67]. Para a resina híbrida contendo PDMS esse efeito foi mais marcante. A predominância dessa característica sugere que a incorporação do PMMA ao núcleo de

silsesquioxano foi bastante homogênea. A presença de apenas 16% em massa de PMSO no PMMA-PMSO, e de 19% de PMSO/PDMS no PMMA-PMSO/PDMS, foi suficiente para promover uma alteração significativa da textura da superfície de fratura desses materiais.

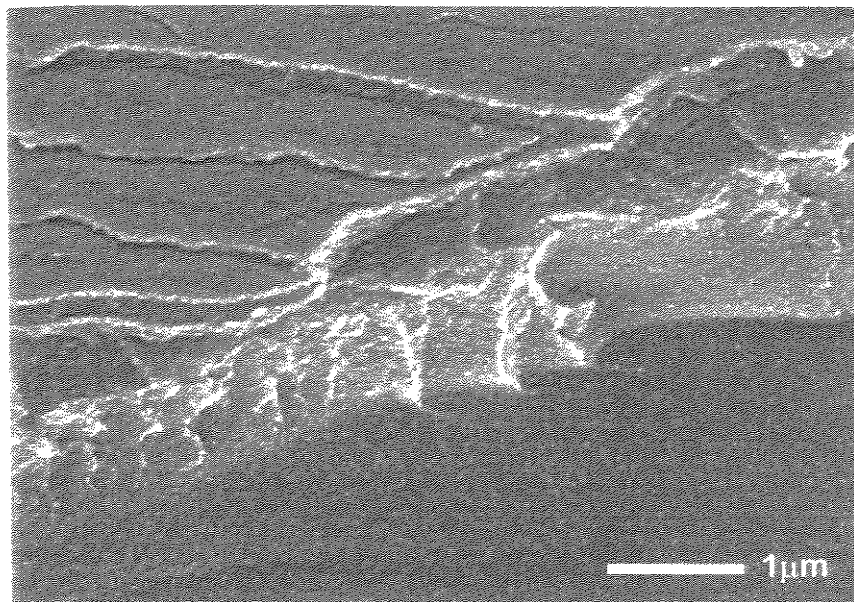


Figura 37. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA-PMSO. Aumento de 20.000 vezes.

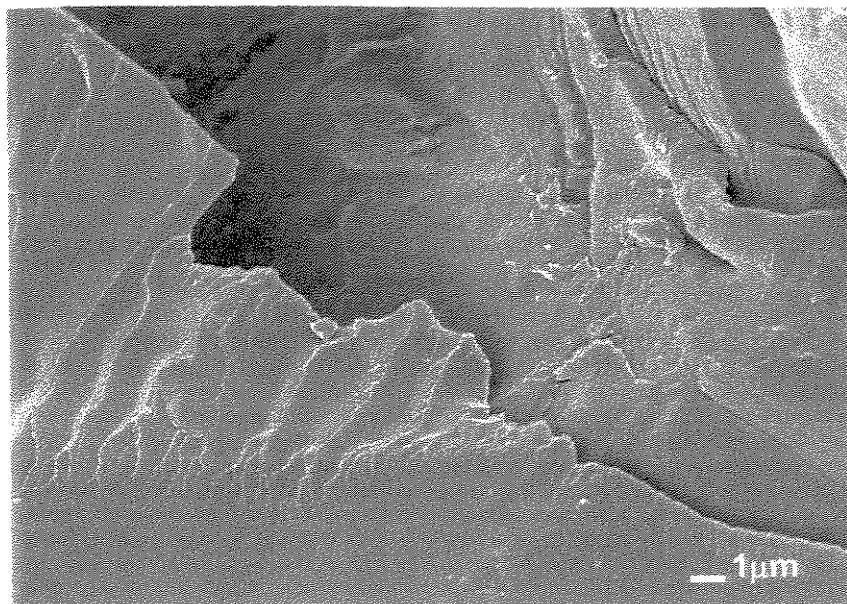


Figura 38. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA-PMSO/PDMS. Aumento de 5.000 vezes.

No caso das misturas das resinas copoliméricas híbridas com o PMMA comercial, observou-se separação de fases, conforme evidenciado nas micrografias das Figuras 39 e 40. Nesse caso, o PMMA comercial se constitui na fase contínua do sistema, encerrando microdomínios das resinas copoliméricas híbridas, destacadas nas micrografias inferiores. A obtenção de curvas de DSC e DMA para as misturas, similares às do PMMA, foram outra evidência dessa morfologia.

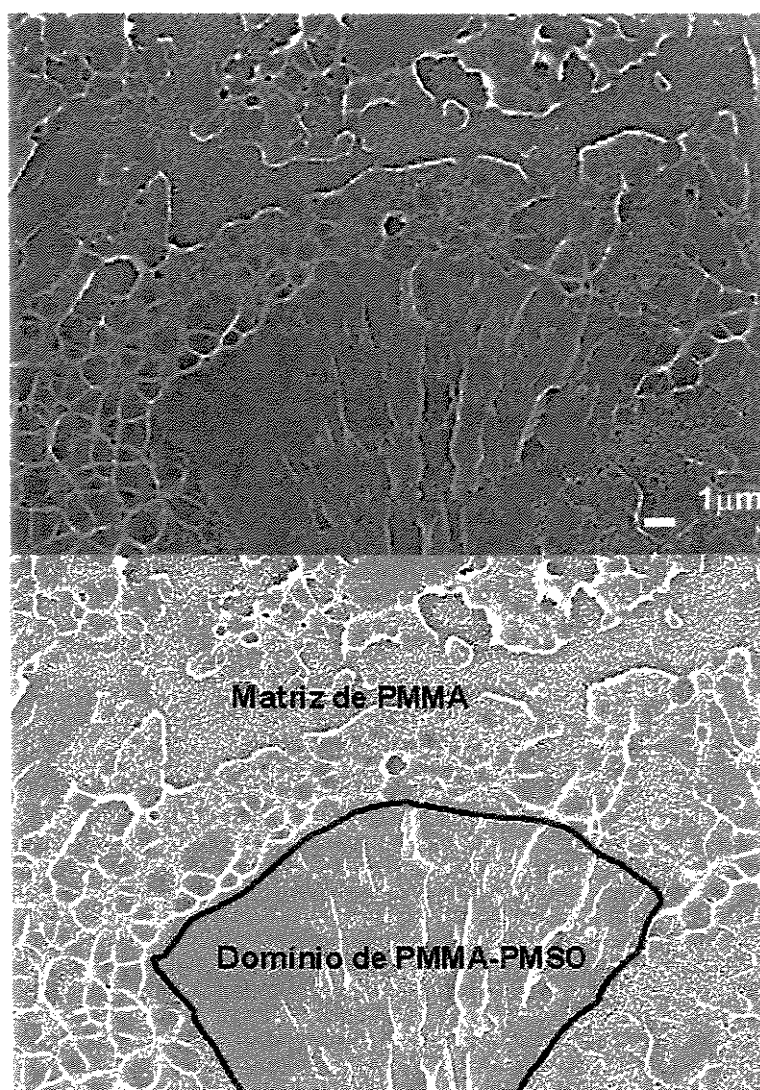


Figura 39. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA/PMMA-PMSO (mistura a 40% de resina copolimérica híbrida). Aumento de 5.000 vezes.

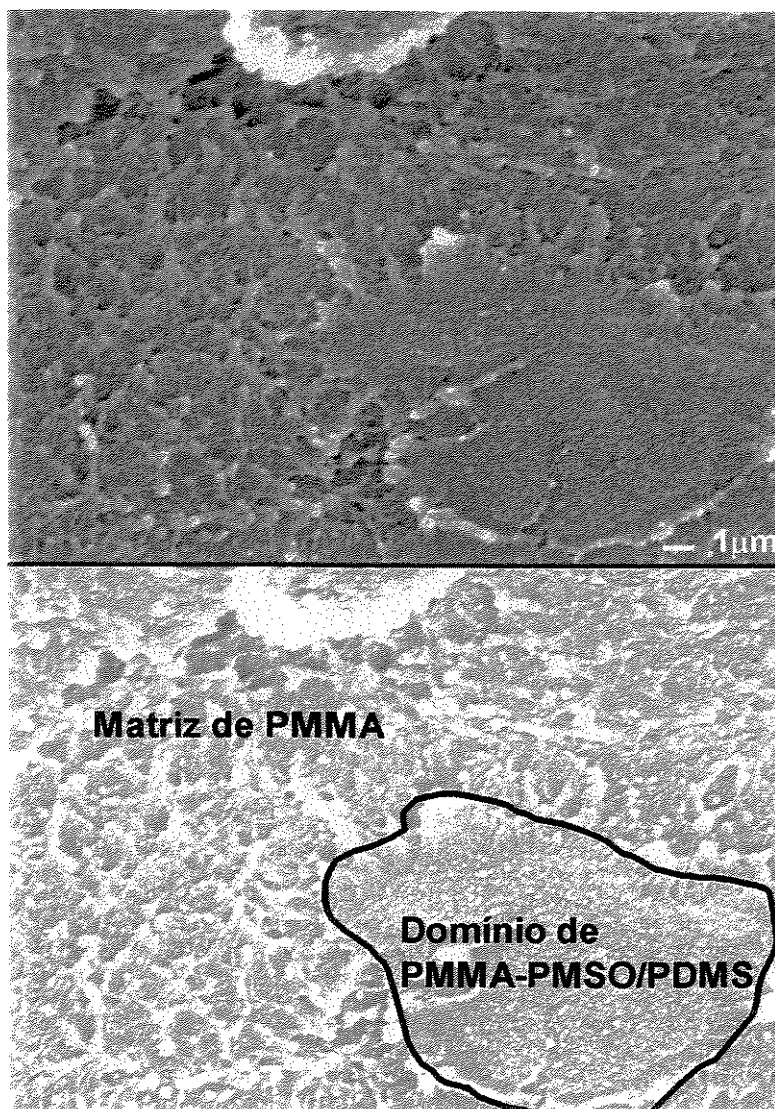


Figura 40. Micrografia FESEM da superfície de fratura do PMMA/PMMA-PMSO/PDMS (mistura a 5% de resina copolimérica híbrida). Aumento de 40.000 vezes.

5. CONCLUSÕES

A obtenção de resinas híbridas organo-inorgânicas, constituídas de um núcleo de polissilsesquioxano, no qual foram enxertadas cadeias de PMMA, foi possível pela copolimerização radicalar de MMA e poli(metacriloxipropilsilsesquioxano), PMSO, em meio homogêneo.

A análise estrutural do PMSO realizada por IV-TF revelou que a hidrólise do silano foi bastante efetiva nas condições reacionais empregadas.

A condensação posterior de silanóis residuais presentes nas resinas de PMMA-PMSO e de PMMA-PMSO/PDMS, e o conseqüente aumento da reticulação destas durante o processamento das misturas com PMMA comercial no misturador descontínuo, foram evidenciados pela análise termogravimétrica. Observou-se também um aumento discreto da temperatura de velocidade máxima da principal etapa de degradação do PMMA, com o aumento da quantidade de resinas incorporadas a este polímero.

A introdução das resinas copoliméricas híbridas no PMMA comercial promoveu um pequeno aumento no valor de T_g e um alargamento desta transição, bem como diminuição de sua intensidade.

A análise das resinas PMMA-PMSO e PMMA-PMSO/PDMS por FESEM evidenciou uma morfologia característica de sistemas constituídos por componentes uniformemente distribuídos a nível nanométrico. No caso das misturas com PMMA comercial, observaram-se domínios dispersos das resinas copoliméricas híbridas na matriz do PMMA.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cholod, M.S. e Parker, H.-Y.; *Poly(methyl methacrylate) (Overview)*, in "The Polymeric Materials Encyclopedia", Salamone, J.C. (Ed.), CRC Press, Inc.© (1996).
2. Nuyken, O. e Lattermenn, G.; *Polymers of Acrylic Acid, Methacrylic Acid, Maleic Acid, and Their Derivates*, in Kricheldorf, H.R. (Ed.), Marcel Dekker, "Handbook of Polymer Synthesis"- Part A, Inc.© (1992).
3. Sandler, S.R.; *Polymerization of Acrylate and Methacrylate Esters*, in "Polymer Syntheses", Academic Press, vol. I (1974).
4. Hatada, K. e Kitayama, T.; *Stereoregular Polymethacrylates*, in Salamone, J.C. (Ed.), "The Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press, Inc.© (1996).
5. ASTM D-1525.
6. <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PMMA.html>
7. Chang, T.C.; Chen, H.B.; Chen, Y.C. e Ho, S.Y.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.*, **34**, 2613 (1996).
8. Smith, S.D.; Long, T.E. e McGrath, J.E., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1747 (1994).
9. Chang, T.C.; Liao, C.L.; Wu, K.H. e Chiu, Y.S., *Polym. Degrad. and Stab.*, **64**, 227 (1999).
10. Rajatapiti, P.; Dimonie, V.L. e El-Aasser, M.S.; *J.M.S.- Pure Appl. Chem.*, **A32**, 1445 (1995).
11. Schunk, T.C. e Long, T.E.; *J. Chrom. A*, **692**, 221 (1995).
12. Schulz, G.O. e Milkovich, R.; *J. of App. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1633 (1984).
13. Mrkvicková, L.; *Macromolecules*, **30**, 5175 (1997).

14. DeSimone, J.M.; Hellstern, A.M.; Ward, T.C. e McGrath, J.E.; *Polym. Prep.*, **29**, 116 (1988).
15. Miyata, T.; Takagi, T. e Uragami, T.; *Macromolecules*, **29**, 7787 (1996).
16. Smith, S.D.; DeSimone, J.M.; Huang, H.; York, G.; Dwight, D.W.; Wilkes, G.L. e McGrath, J.E.; *Macromolecules*, **25**, 2575 (1992).
17. Cangialosi, D.; Lindsay, C.; McGrail, P.T. e Spadaro, G.; *Eur. Polym. J.*, **37**, 535 (2001).
18. He, W.-D.; Cao, C.-T. e Pan, C.-Y.; *J. App. Polym. Sci.*, **61**, 383 (1996).
19. Dong, L.; Tong Y.; An, Y.; Tang, H.; Zhuang, Y. e Feng, Z.; *Eur. Polym. J.*, **33**, 501 (1997).
20. Hou, S.-S. e Kuo, P.-L.; *Polymer*, **42**, 9505 (2001).
21. Brachais, L.; Lauprêtre, F.; Caille, J.-R.; Teyssié, D. e Boileau, S.; *Polymer*, **43**, 1829 (2002).
22. Sperling, L.H.; *Macromolecules Rev.*, **12**, 141 (1977).
23. He, X.W.; Widmaier, J.M.; Herz, J.E. e Meyer, G.C.; *Polymer*, **33**, 866 (1992).
24. Chang, T.C.; Liao, C.L.; Wu, K.H., Chen, H.B. e Yang, J.C.; *Polym. Deg. and Stab.*, **66**, 127 (1999).
25. Cho, K.; Yang, J.H. e Park, C.E.; *Polymer*, **38**, 5161 (1997).
26. Ayre, D.S. e Bucknall, C.B.; *Polymer*, **39** (1998) 4785.
27. Cabral, L.C.; Tese de Doutorado, Unicamp 2001.
28. Wen, J. e Wilkes, G.L.; *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).
29. Novak, B.; *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
30. Wei, Y.; Jin, D.; Yang, C.; Kels, M.C. e Qiu, K.-Y.; *Mater. Sci. and Eng. C*, **6**, 91 (1998).

31. Coltrain, B.K.; Landry, C.J.T.; O'Reilly, J.M.; Chamberlain, A.M.; Rakes, G.A.; Sedita, J.S.; Kelts, L.W.; Landry, M.R. e Long, V.K., *Chem. Mater.*, **5**, 1445 (1993).
32. Lee, L.-H. e Chen, W.-C.; *Chem. Mater.*, **13**, 1137 (2001).
33. Fu, B.X.; Hsiao, B.S.; Pagola, S.; Stephens, P.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Mather, P.T.; Jeon, H.G.; Phillips, S.; Lichtenhan, J. e Schwab, J., *Polymer*, **42**, 599 (2001).
34. Landry, C.J.T. e Coltrain, B.K.; *Polymer*, **33**, 1486 (1992).
35. Donescu, D.; Teodorescu, M.; Serban, S.; Fusulan, L. e Petcu, C.; *Eur. Polym. J.*, **35**, 1679 (1999).
36. Patai, S. and Rappoport, Z. (Eds.), "The Chemistry of Organic Silicon Compounds – Part 1", John Wiley & Sons Ltd., New York, (1989).
37. Mark, J.E. "Silicon based polymer science, a comprehensive resource" in Ziegler, J.M. e Fordon, F.W. (eds.) *Adv. Chem. Ser.* 224, Washington DC: American Chemical Society, 1990.
38. Marciniak, B.; Urbaniak, W. e Maciejewski, H., *Int. Polym. Sci. and Technol.* **20** (6), T/53, (1993).
39. Gamble, L.; Jung, L.S. e Campbell, C.T., *Langmuir*, **11**, 4505 (1995).
40. Youe, C.Y. e Quek, M.Y.; *J. Mater. Sci.*, **29**, 2487 (1994).
41. Piana, K. e Schubert, U.; *Chem. Mater.*, **6**, 1504 (1994).
42. Eisenberg, P.; Erra-Balsells, R.; Ishikawa, Y.; Lucas, J.C.; Mauri, A.N.; Nonami, H.; Riccardi, C.C. e Williams, R.J.J.; *Macromolecules*, **33**, 1940 (2000).
43. Lichtenan, J.D.; *Silsesquioxane-Based Polymers*, in Salamone, J.C. (Ed.), "The Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press, Inc.© (1996).
44. Wallace, W.E.; Guttman, C.M. e Antonucci, J.M.; *Polymer*, **41**, 2219 (2000).

45. Sellinger, A. e Laine, R.M.; *Macromolecules*, **29**, 2327 (1996).
46. Lee, A. e Lichtenhan, J. D.; *Macromolecules*, **31**, 4970 (1998).
47. Laine, R.M.; Zhang, C.; Sellinger, A. e Viculis, L.; *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 715 (1998).
48. Li, C. e Wilkes, G.L.; *Chem. Mater.*, **13**, 3663 (2001).
49. Kim, K.-M.; Adachi, K. e Chujo, Y.; *Polymer*, **43**, 1171 (2002).
50. Pyun, J. e Matyjaszewski, K.; *Macromolecules*, **33**, 217 (2000).
51. Mantz, R.A.; Jones, P.F.; Chafee, K.P.; Lichtenhan, J.D. e Gilman, J.W.; *Chem. Mater.*, **8**, 1250 (1996).
52. Bharadwaj, R.K.; Berry, R.J. e Farmer, B.L.; *Polymer*, **41**, 7209 (2000).
53. Shockey, E.G.; Bolf, A.G.; Jones, P.F.; Schwab, J.J.; Chafee, K.P.; Haddadd, T.S. e Lichtenhan, J.D.; *Appl. Organometal. Chem.*, **13**, 311 (1999).
54. Costa, R.O.R. e Vasconcelos, W.L.; *Macromolecules*, Published on Web, May (2001).
55. Zhang, C. e Laine, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6979 (2000).
56. Thomas, D.R.; *Crosslinking of Polydimethylsiloxanes*, in Clarson, J.S. e Semlyen, J.A., "Siloxane Polymers", PTR Prentice Hall Inc., New Jersey, (1993).
57. Dow Corning® 1107 Fluid. Folha de informações do produto. Ref. 22-1064G-01. Disponível em www.dowcorning.com.
58. Muñoz, P.M.P.; Werlang, M.M.; Yoshida, I.V.P. e Mauler, R.S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2347 (2002).
59. Pape, P.G.; Furukawa, H. e Romenesko, D.J.; New Silicone Additives for Thermoplastic Resins: Effect on Processing and Physical Properties. Dow Corning Corporation, literatura técnica disponível em www.dowcorning.com.

60. Bellamy, L.J., "The Infrared of Complex Molecules", John Wiley & Sons, New York (1957).
61. Hummel, D.O. e Scholl, F.; "Atlas of Polymer and Plastic Analysis" vol. 2, Carl Hanser Verlag, Munich (1988).
62. Lipp, E.D. e Smith, A.L.; *Infrared, Raman, Near-Infrared, and Ultraviolet Spectroscopy*, in Smith, A.L. (Ed.), "The Analytical Chemistry of Silicones", John Wiley & Sons, Inc., New York (1991).
63. Giannetti, E.; Mazzocchi, R.; Fiore, L. e Visani, F.; *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **24**, 2517 (1986).
64. Prado, L.A.S.; Radovanovic, E.; Pastore, H.O.; Yoshida, I.V.P. e Torriani, I.L.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1580 (2000).
65. Schmidt-Rohr, K.; Kulik, A.S.; Beckham, H.W.; Ohlemacher, A.; Pawelzik, U.; Boeffel, C. e Spiess, H.W., *Macromolecules*, **27**, 4733 (1994).
66. Bartenev, G.M.; Lomovskoi, V.A.; Ovchinnikov, E.Yu.; Karandashova, N.Y. e Tulinova, V.V., *Polym. Sci. (transl. Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Ser. A.)*, **35**, 1659 (1993).
67. Redondo, S.U.A.; Radovanovic, E.; Torriani, I.L. e Yoshida, I.V.P., *Polymer*, **42**, 1319 (2001).