

Frederico Schmitz¹, Otávio Bianchi^{1*}, Leonardo B. Canto², Raquel S. Mauler¹, Ricardo V. B. Oliveira¹

^{1*} Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Polímeros Avançados (LPA), Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brasil otavio.bianchi@ufrgs.br; ricardo.oliveira@iq.ufrgs.br

² Universidade Federal de São Carlos, departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, Brasil.

INTRODUÇÃO

Materiais híbridos contendo partículas em escala nanométricas têm recebido grande atenção nos últimos anos. Dentro desse panorama, encontram-se os nanocompósitos poliméricos que podem ter suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas modificadas através do uso de nanopartículas. A modificação de tais propriedades permite muitas vezes que esses materiais passem a ser aplicados em dispositivos microeletrônicos e outros de alta tecnologia.

Os poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) têm despertado grande interesse, pois podem apresentar combinações sinérgicas quando utilizados em matrizes poliméricas. O POSS combina característica híbrida inorgânica-orgânica, ou seja, apresenta características intermediárias a polímeros e cerâmicas. Uma molécula típica de POSS pode ser definida através da fórmula $P_nR_7Si_8O_{12}$. Esta espécie é constituída por um núcleo (inorgânico, Si_8O_{12}) e em seu entorno ligado por oito espécies químicas (P_nR_7). As espécies R normalmente são compostas por radicais fenílicos, isobutílicos ou outros e são responsáveis pela solubilidade deste em solventes e monômeros. A espécie P normalmente é composta por um grupo polimerizável, ou com reatividade maior que as demais sete espécies que entornam do núcleo.

Por apresentar boa solubilidade em resinas termoplásticas e termorrígidas o POSS pode ser empregado na sua modificação de polímeros. Uma técnica muito empregada na modificação de polímeros é o processamento reativo. Nesse tipo de processamento, uma espécie monomérica é adicionada em conjunto com um iniciador reacional, onde ao final do processo obtém um novo material. O processamento reativo não necessita a adição de solvente, pois o polímero fluido é o próprio meio reacional, portanto trata-se de um processo que agride menos o meio ambiente e pode ser feito em equipamentos convencionais de processamento de polímeros.

Este trabalho tem como objetivo estudar o processamento reativo em reômetro de torque de poliestireno atático (PS) e POSS através de reações no estado fundido. A influência das velocidades dos rotores durante na conversão de reação e massa molares foi estudada.

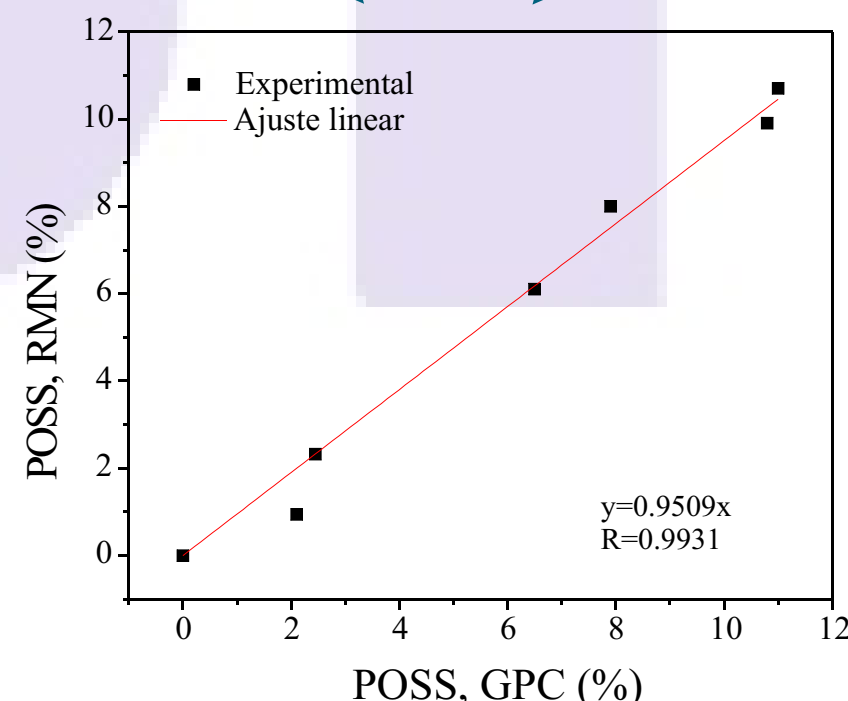
EXPERIMENTAL

Os nanocompósitos híbridos PS/POSS (100/0, 99,5/0,5, 99/1, 98/2 e 95/5) foram processados em uma câmara de mistura (69cm³) a qual foi acoplado um reômetro de torque da Haake. Os processamentos foram realizados utilizando três velocidades (100, 150 e 200rpm) utilizando rotores do tipo roller. A concentração iniciador foi mantida constante (DCP/POSS=0,05).

Processamento em reômetro de torque (15 min., 190°C, 100, 150 e 200rpm)

GPC (Triple detector)

¹H RMN



$$a_{POSS}(\%) = \frac{POSS_i - POSS_f}{POSS_i}$$

Conversão (α)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

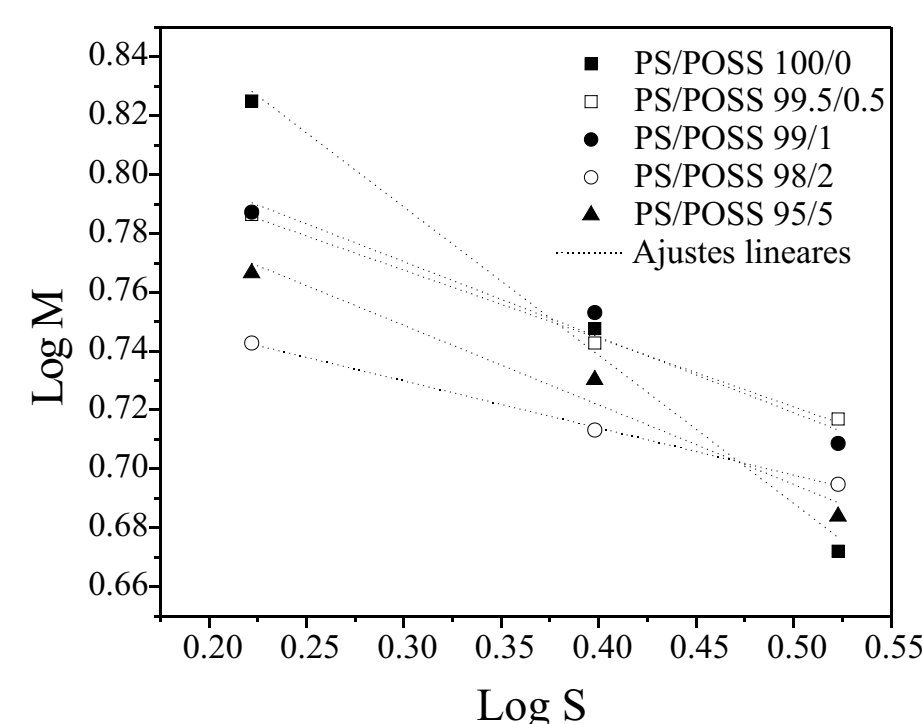


Fig. 4- Log torque (M) vs. Log velocidade dos rotores (S)

$$M = C_n S^n$$

Table 1- Constantes reológicas.

PS/POSS	C_n	n	r
100/0	64,4	-0,50	0,9834
99,5/0,5	6,8	-0,23	0,9951
99/1	7,0	-0,25	0,9403
98/2	6,0	-0,16	0,9975
95/5	6,7	-0,27	0,9441

A adição de POSS não modifica o comportamento reológica do sistema, ou seja, o polímero apresenta pseudoplaticidade.

Tabela 2- Conversão de reação para amostras de PS/POSS processadas a 100, 150 e 200rpm.

PS/POSS	Rotação (rpm)	POSS, ¹ H RMN (%)	POSS, SEC (%)	Conversão, α_{POSS} (%)
100/0	-	-	-	-
99,5/0,5	100	-	0,30	-
99/1	100	0,74	0,70	10,8
98/2	100	1,41	1,30	12,7
95/5	100	4,26	3,40	24,1
100/0	-	-	-	-
99,5/0,5	150	-	0,30	-
99/1	150	0,75	0,60	20,0
98/2	150	1,42	1,20	19,7
95/5	150	4,07	3,20	25,3
100/0	-	-	-	-
99,5/0,5	200	-	0,30	-
99/1	200	0,75	0,60	25,0
98/2	200	1,67	1,30	26,3
95/5	200	4,34	3,30	27,8

A conversão aumenta na velocidade de processamento mais alta. Este fato está relacionado a maior deformação mecânica imposta ao sistema e surgimento de maior quantidade de macrorradicais, oriundos de processos de degradação termomecânicos.

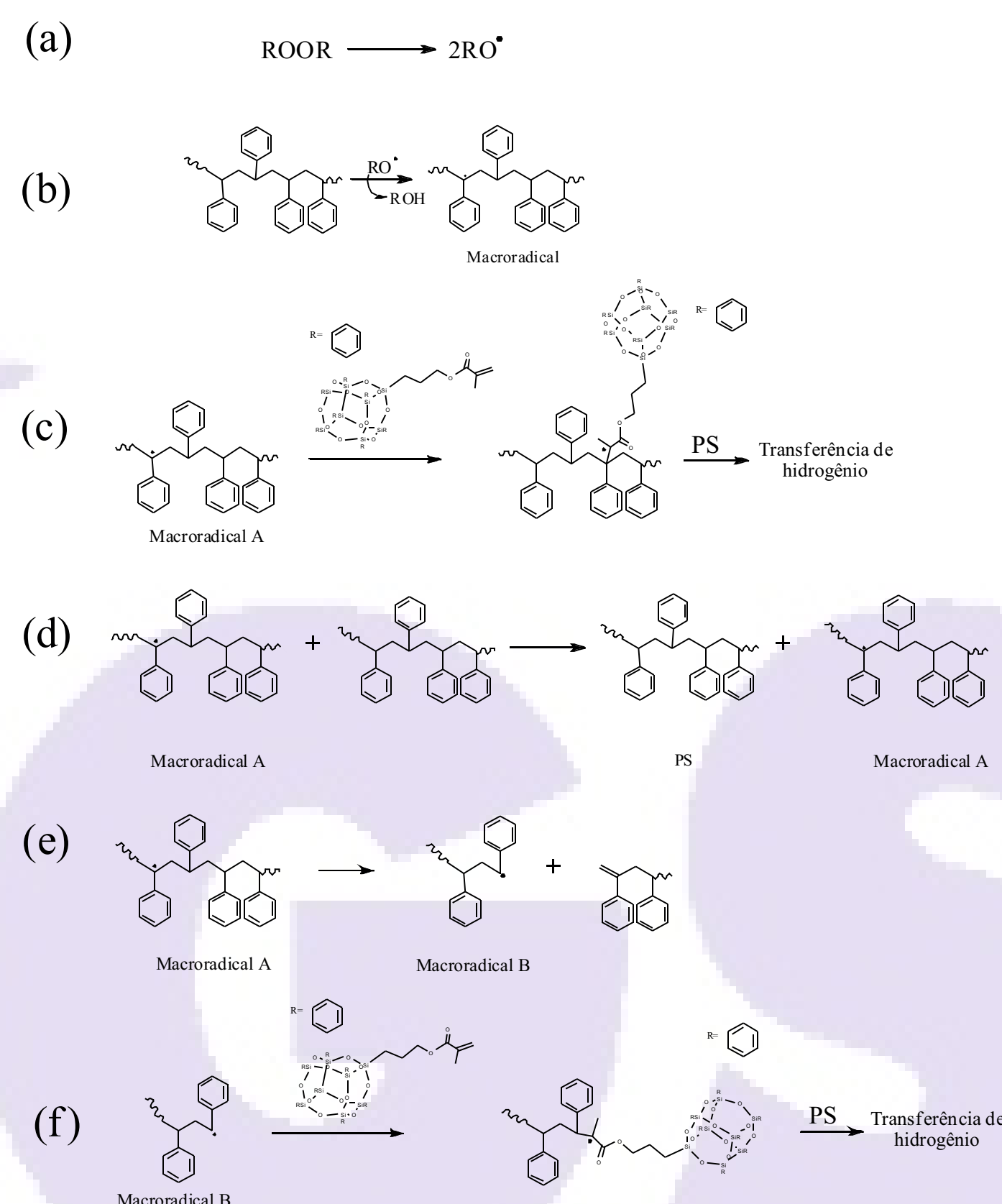


Fig. 5- Esquema de reação do sistema PS/POSS.

CONCLUSÕES

A adição de POSS não altera as características reológicas do fluido (mantém pseudoplaticidade); Fica evidente que há uma competição entre cisão de cadeia e reação de enxertia;

As reações de conversão foram determinadas através do uso de uma inter-relação entre resultados de ¹H RMN e GPC visto que o PS/POSS não podem ser separados por técnicas convencionais.

A conversão de reação teve um ligeiro aumento com aumento de velocidade de processamento, entretanto a maior quantidade de energia mecânica fornecida ao sistema resulta em aumento de cisão e redução de massa molar.