

conversão de enxertia e morfologia

Gustavo B. Repenning^{1*}, Otávio Bianchi¹, Leonardo B. Canto²,
Raquel S. Mauler¹, Ricardo V. B. Oliveira¹

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Laboratório de Polímeros Avançados (LPA), UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul – RS
2 - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), São Carlos – SP
*gustavorepenning@hotmail.com

Introdução

Materiais híbridos com base em materiais poliméricos contendo cargas nanométricas inorgânicas estão se tornando cada vez mais importante na engenharia convencional e para diversas aplicações de alta tecnologia.

Neste trabalho, utilizamos estruturas em forma de poliedros, conhecidas como poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS). Nanocompósitos híbridos de poliestireno (PS) e POSS – PS/PS-graft-POSS/POSS – com diferentes graus de enxertia foram preparados por processamento reativo no estado fundido utilizando-se peróxido de dicumila (DCP) como iniciador, na presença ou não de estireno como agente de transferência de radical.

Este trabalho tem como objetivo determinar a conversão da reação de enxertia do POSS nas cadeias de PS e como as moléculas enxertadas se encontram distribuídas no nanocompósito.

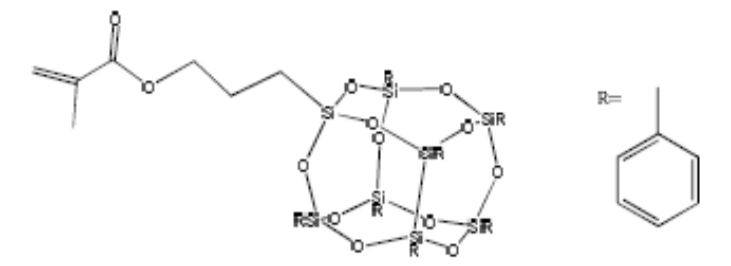


Figura I - Estrutura do metacrilato de 3-(heptafenil-POSS)-propil.

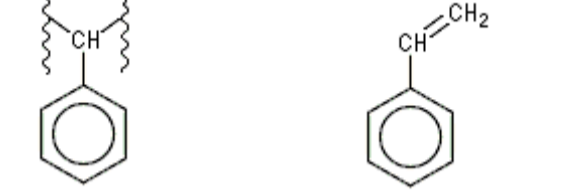


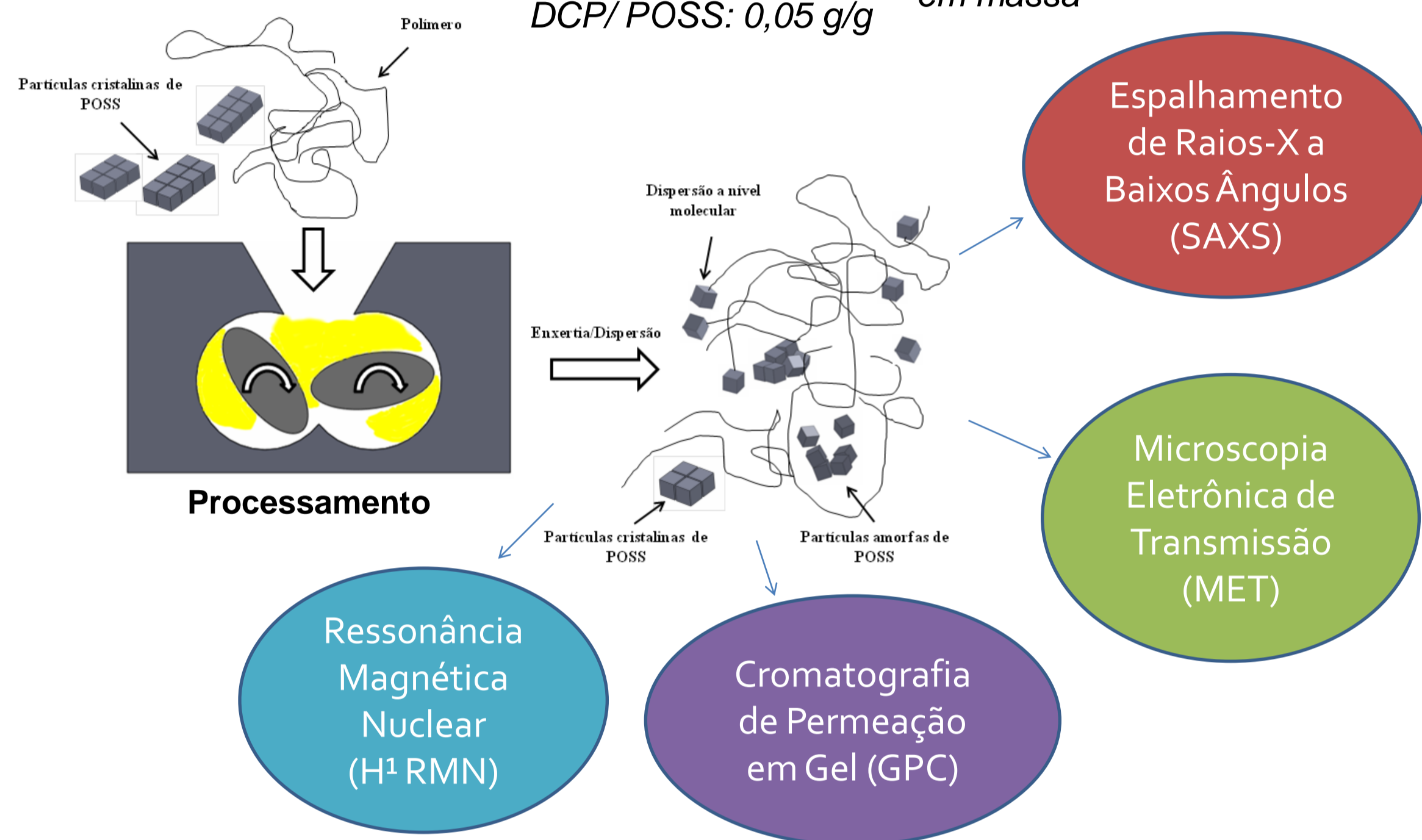
Figura II - Poliestireno e o seu monômero estireno.

Experimental

PS/POSS: 100/0; 99,5/0,5; 99/1; 98/2; 95/5

DCP/ POSS: 0,05 g/g

Com e sem estireno: 2% em massa



Amostras com estireno – Aumento de Mw e diminuição de polidispersão (Mw/Mn) em relação ao PS puro (figura IV).

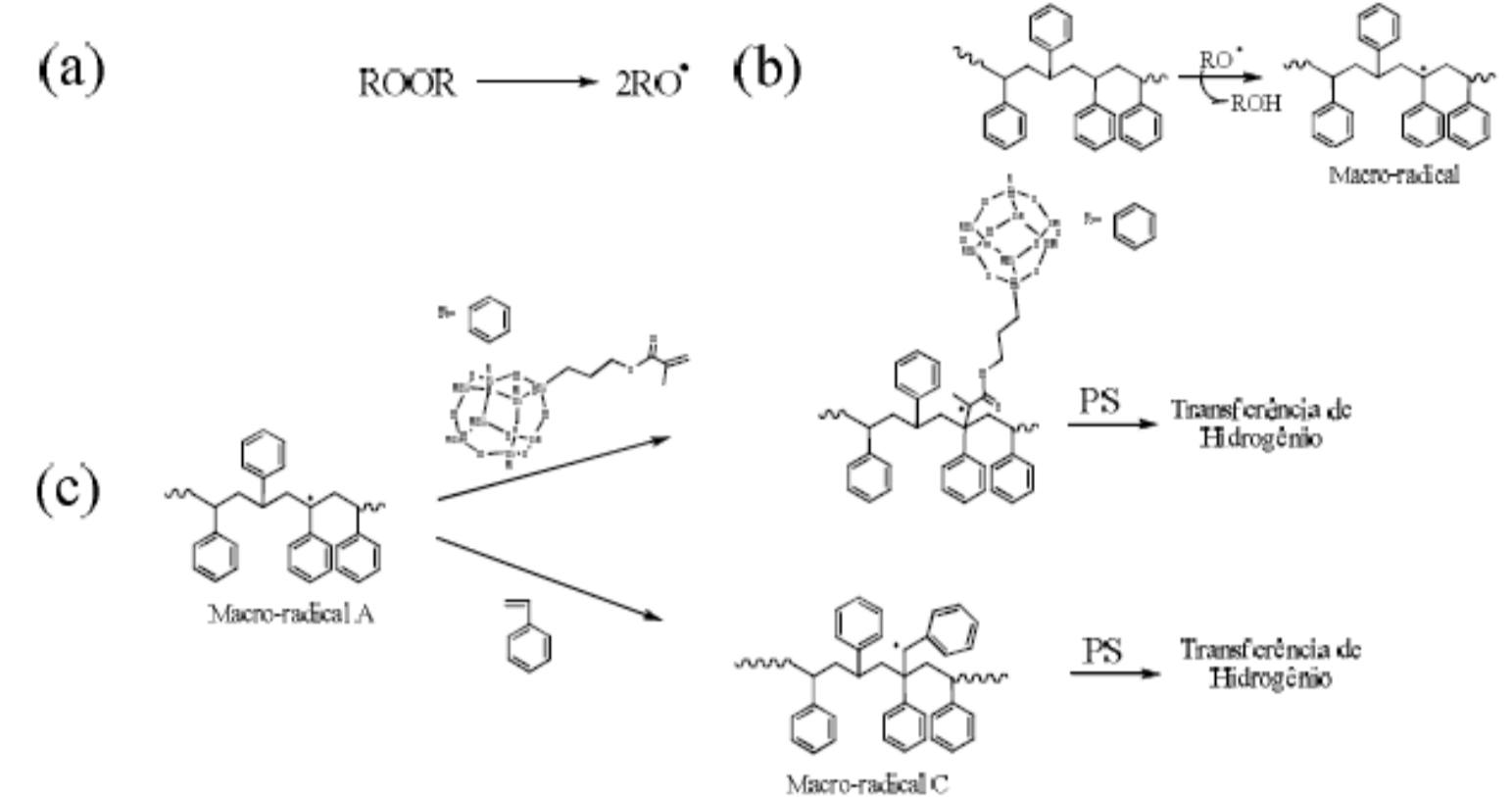


Figura IV – Reações radiculares e de enxertia.

Amostras sem estireno – Menor conversão da reação de enxertia, diminuição de Mw e aumento de polidispersão em relação ao PS puro, o que pode ser atribuído à cisão β (figura V), que sobrepuja o processo de enxertia c); isso pode levar à diferentes morfologias e degradações termo-mecânicas.

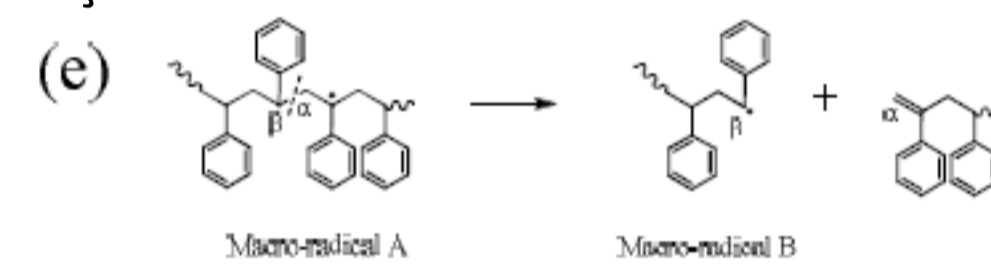


Figura V – Cisão β

Resultados e Discussão

Determinação do grau de conversão da reação

O grau de conversão da reação de enxertia do POSS em PS (PS-graft-POSS) foi quantificado através de experimentos de RMN ¹H e GPC, empregando-se uma curva de calibração produzida a partir de análises de padrões PS/POSS.

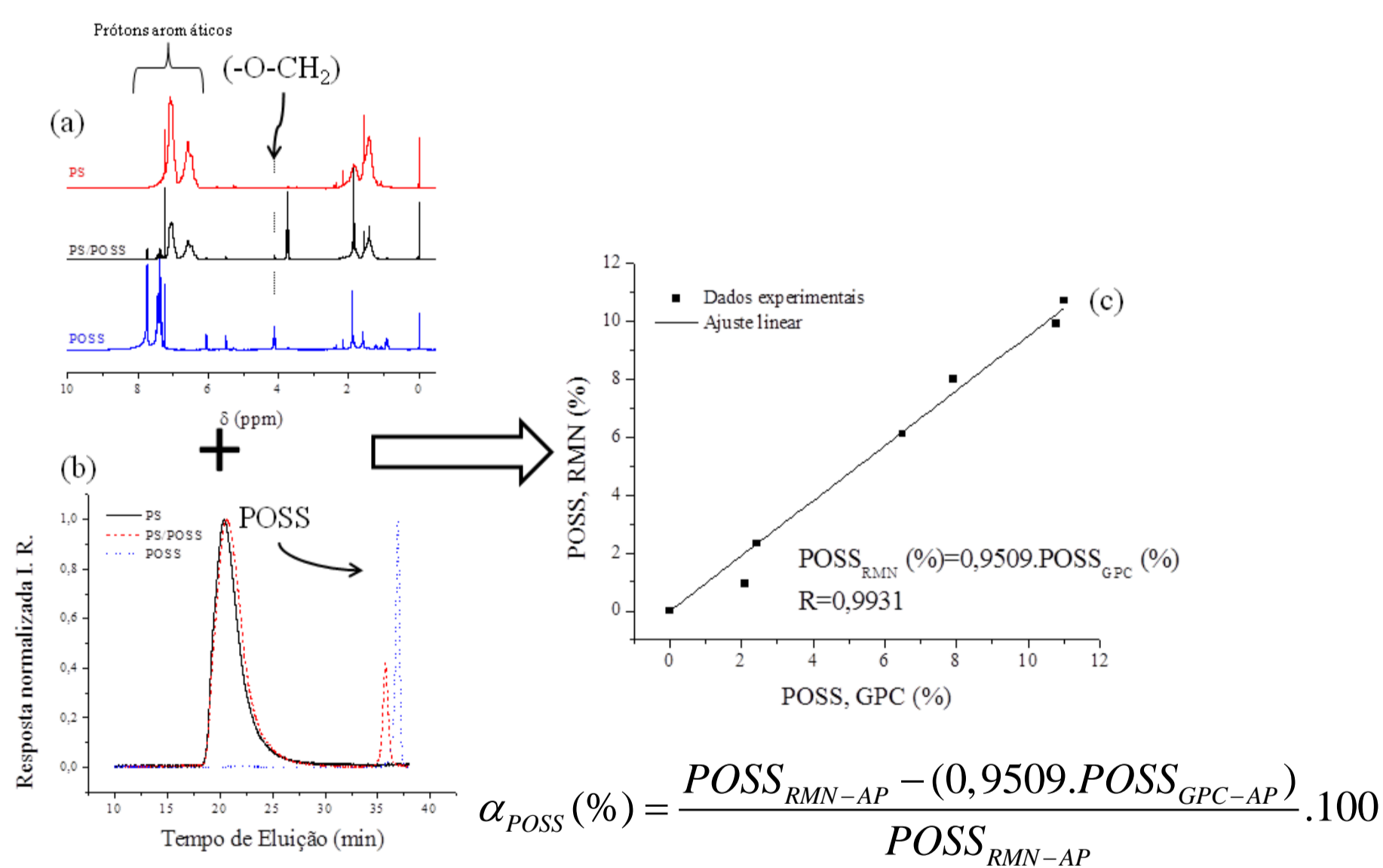


Figura III - Método empregado para quantificação do grau de conversão de enxertia PS-graft-POSS a) espectro de RMN ¹H; b) cromatograma de GPC; c) curva de calibração.

Tabela I - Massas molares e grau de conversão da reação de enxertia

PS/POSS	*M _w (g/mol)	*Polidispersão (M _w /M _n)	POSS _{RMN} (mol%)	*POSS _{GPC} (% em massa)	α _{POSS} (%)
100/0	212.040	1,98	-	-	-
99,5/0,5	208.960	2,03	-	0,30	-
99/1 sem estireno	205.760	2,01	0,75	0,60	23,9
98/2	204.280	2,00	1,67	1,30	25,9
95/5	200.830	2,17	4,34	3,30	27,6
100/0	195.209	2,36	-	-	-
99,5/0,5	218.544	1,85	-	0,35	-
99/1 2% de estireno	221.076	1,88	0,86	0,65	28,1
98/2	236.347	1,88	1,82	1,30	32,1
95/5	240.783	1,82	4,55	2,85	40,4

*Medidas de GPC com variação menor que 5% em relação a média.

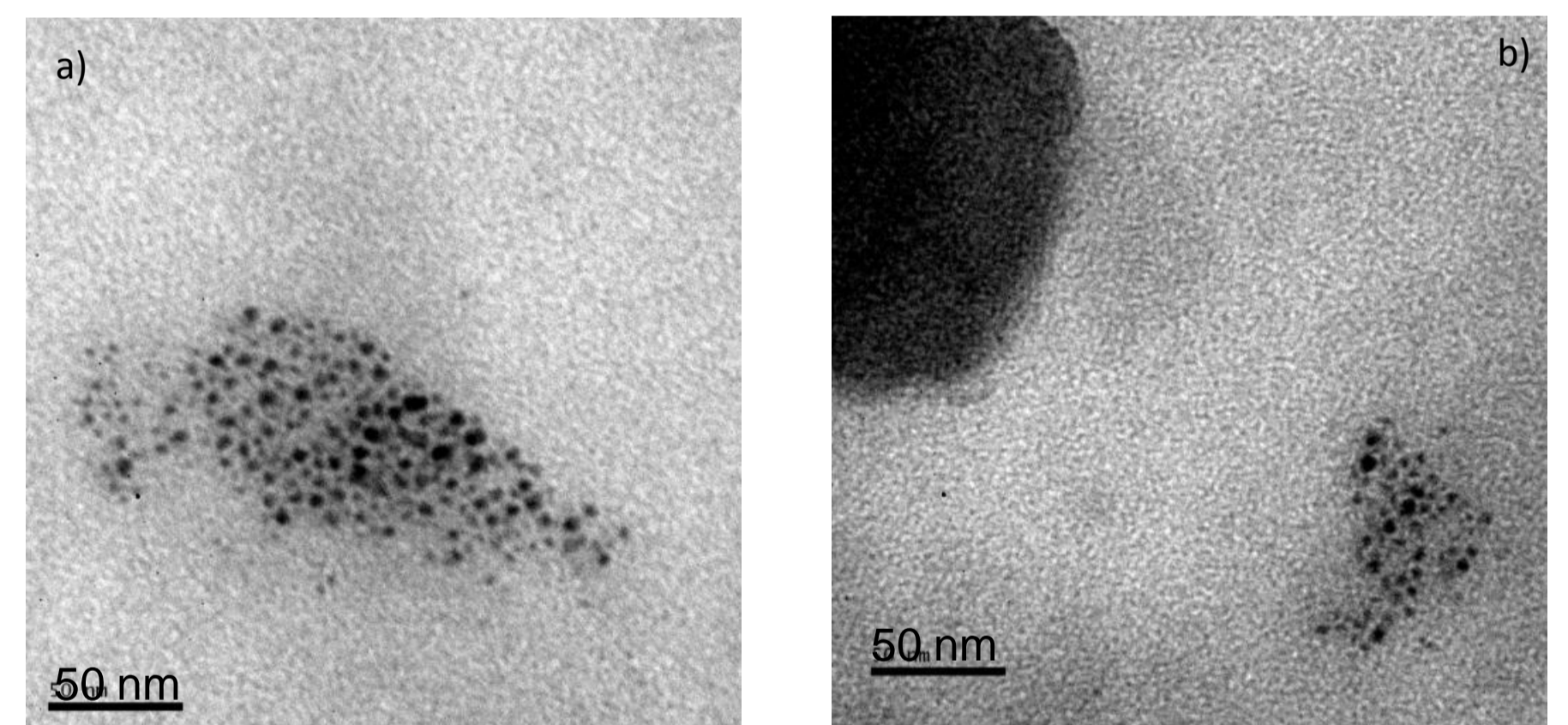


Figura VI- MET micrografias a) PS/POSS 98/2 processada a 100rpm e b) PS/POSS 98/2 processada a 200rpm (DCP/POSS = 0,05)

As fotografias do MET sugerem que aglomerados de POSS são formados, enquanto que há a possibilidade de existir partículas individuais.

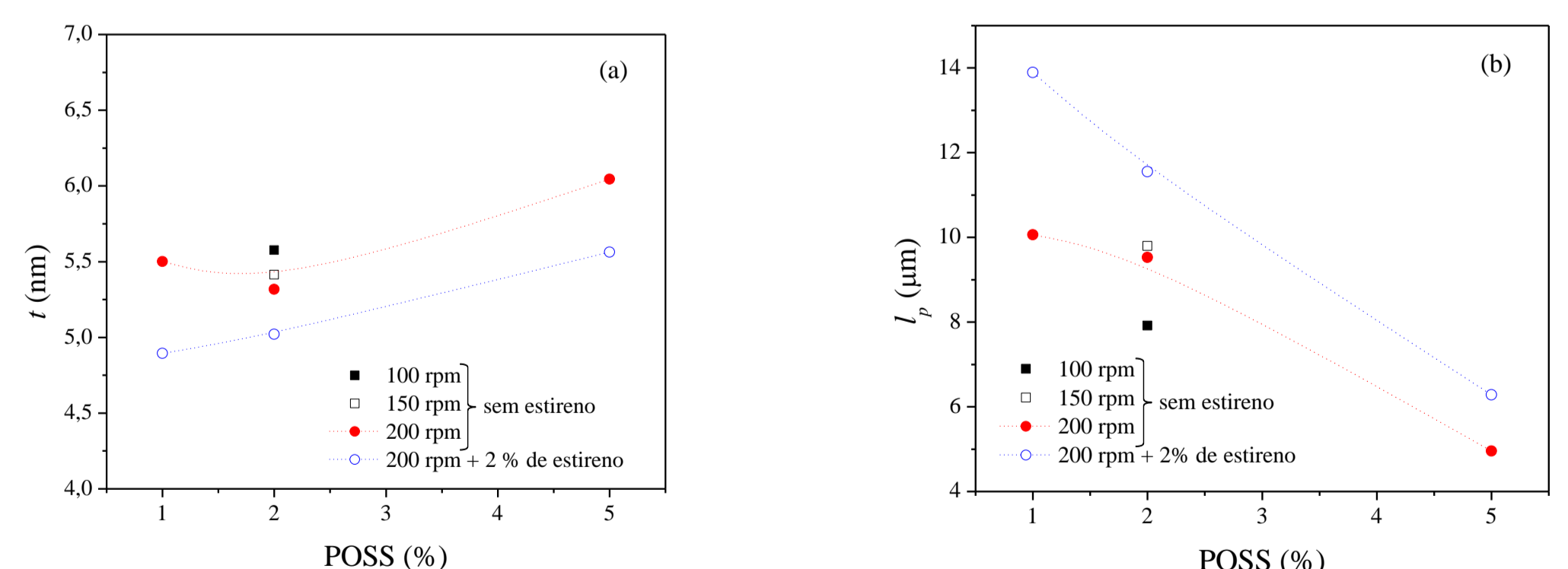


Figura VII-a) Tamanho da interface (r) como função da quantidade de POSS b) Inhomogeneidade de Porod (I_p) como função da quantidade de POSS obtidos através de SAXS

Conclusões

As amostras PS/POSS processadas com DCP e com estireno apresentaram maiores valores de massa molar ponderal média (M_w) e menores valores de polidispersão, quando comparadas com amostras PS/POSS processadas com DCP mas sem estireno. Os resultados da MET mostram que os nanocompósitos apresentam aglomerados e possíveis partículas individuais. O tamanho de interface determinado via SAXS confirma a presença de aglomerados e de uma heterogeneidade do sistema. A adição de agente de transferência de radical é uma alternativa para o aumento do grau de conversão em sistemas poliméricos onde se pretende adicionar macromônmeros como o POSS, que possuem grande impedimento estérico. O agente de transferência também contribui na redução da interface PS/POSS.

Agradecimentos