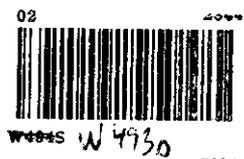


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO



**SILARILENOS-SILOXANOS: SÍNTESE, CORRELAÇÃO
ESTRUTURA-PROPRIEDADES E BLENDS COM
POLÍMEROS ORGÂNICOS**

Moisés Magalhães Werlang

Orientador: Prof^a. Dr^a. Inez Valéria P. Yoshida

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio de Araújo

CAMPINAS - SP

1996

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

Werlang, Moisés Magalhães
W494s Silarilenos-siloxanos : síntese, correlação estrutura-propriedades e blendas com polímeros orgânicos / Moisés Magalhães Werlang -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientadora: Inez Valéria P. Yoshida
Co-orientador: Marco Aurélio de Araújo

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Silarilenos. 2. Siloxanos. 3. Polímero de silício.
I. Yoshida, Inez Valéria P. II. Araújo, Marco Aurélio de.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

ÍNDICE GERAL

	Pag
1	INTRODUÇÃO..... 1
1.1	Siliconas ou Poli(organoossiloxanos), POS..... 1
1.2	Poli(silarilenos-siloxanos)..... 4
1.3	Polissilarilenos..... 7
1.4	Misturas Poliméricas..... 8
2	OBJETIVOS..... 15
3	EXPERIMENTAL..... 16
3.1	Reagentes e Solventes..... 16
3.2	Síntese dos Polímeros..... 16
3.2.1	Síntese dos Homopolímeros..... 17
3.2.1.1	<i>Síntese dos Polissilarilenos..... 17</i>
3.2.1.2	<i>Síntese dos Poli(silarilenos-siloxanos)..... 18</i>
3.2.2	Síntese dos Copolímeros Aleatórios..... 19
3.2.3	Síntese dos Copolímeros em Bloco..... 19
3.3	Preparo das Misturas Poliméricas..... 20
3.3.1	Obtenção das Misturas Poliméricas Submetidas às Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)..... 20
3.3.2	Obtenção das Misturas Poliméricas Submetidas às Análises Dinâmico-Mecânica (DMA) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)..... 21
3.4	Medidas Físicas..... 22
3.4.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)..... 22
3.4.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... 22
3.4.3	Osmometria de Pressão de Vapor (VPO)..... 23

3.4.4	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	23
3.4.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	23
3.4.6	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	23
3.4.7	Análise Termogravimétrica (TGA).....	24
3.4.8	Análise por Difração de Raios-X (XRD).....	24
3.4.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e de Varredura (SEM)	24
4	RESULTADOS e DISCUSSÃO.....	25
4.1	Homopolímeros.....	25
4.1.1	Caracterização Estrutural.....	25
4.1.2	Análise da Correlação Estrutura-Propriedades.....	37
4.2	Estudo dos Copolímeros Aleatórios.....	45
4.2.1	Caracterização Estrutural.....	45
4.2.2	Análise da Correlação Estrutura-Propriedades.....	51
4.3	Estudo dos Copolímeros em Bloco.....	53
4.3.1	Caracterização Estrutural.....	53
4.3.2	Análise da Correlação Estrutura-Propriedades.....	56
4.4	Misturas Poliméricas.....	59
4.4.1	Análise das Blendas contendo PpSF, por TEM.....	59
4.4.2	Análise das Blendas contendo PSFS, por TEM.....	63
4.4.3	Análise das Blendas por DSC.....	67
4.4.4	Análise das Blendas por DMA.....	70
5	CONCLUSÕES.....	76
6	REFERÊNCIAS.....	78
7	APÊNDICE A.....	82
8	APÊNDICE B.....	88
9	APÊNDICE C.....	90

Índice de Figuras

Figura	Título	pag.
1	Espectros FTIR dos homopolímeros (filme sobre janela de KBr)	28
2	Espectros de RMN ^1H dos homopolímeros em CCl_4 (D_2O como padrão interno)	30
3	2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ RMN HETCOR para o PpSF (região aromática)	31
4	2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ RMN HETCOR para o PmSF (região aromática)	32
5	Espectros de RMN ^{29}Si para os homopolímeros em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1), na presença de $\text{Cr}(\text{acac})_3$	36
6	Difratogramas de raios-X dos homopolímeros	39
7	Micrografia eletrônica de transmissão de filmes finos dos homopolímeros, obtidos por evaporação lenta do solvente	40
8	Curvas de TGA obtidas para os homopolímeros, $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob N_2	42
9	Espectros FTIR para os copolímeros aleatórios (filme sobre janela de KBr)	46
10	Espectros de RMN ^{29}Si dos copolímeros aleatórios, em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1), na presença de $\text{Cr}(\text{acac})_3$	47
11	Espectro bidimensional $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ COLOC, $J^2 = 10\text{ Hz}$	49
12	Espectros de RMN ^1H dos copolímeros aleatórios em CCl_4 (D_2O como padrão interno)	50
13	Espectros de RMN ^1H dos copolímeros em bloco, em CCl_4 (D_2O como padrão interno)	54
14	Espectros FTIR dos copolímeros em bloco (filme sobre janela de KBr)	55
15	Difratogramas de raios-X para os copolímeros em bloco	57
16	Micrografia eletrônica de transmissão para os copolímeros em bloco	58

17	Micrografia eletrônica de transmissão das misturas contendo PpSF	62
18	Micrografia eletrônica de transmissão das misturas 50/50, aquecidas a 443 K, durante 3 dias	63
19	Micrografia eletrônica de transmissão das misturas contendo PSFS	65
20	Micrografia eletrônica de transmissão para a mistura PSFS/PPO 50/50, obtida com elétrons inelásticos característicos para o silício ($\Delta E = 1839$ eV)	66
21	Micrografia eletrônica de transmissão para a mistura PSFS/PS 50/50, mantida 3 dias a diferentes temperaturas	66
22	Análise por DSC do PS_b puro e de misturas PSFS/PS_b	68
23	Gráfico de T_g versus composição para as misturas PpSF/PS_b	69
24	Micrografia eletrônica de varredura das misturas PpSF/PS obtidas por fusão	71
25	Análise dinâmico-mecânica da blenda PpSF/PS 20/80	71
26	Micrografia eletrônica de varredura das misturas PSFS/PS obtidas por fusão	73
27	Análise dinâmico-mecânica da blenda PSFS/PS 20/80	74

Índice de Tabelas

Tabela	Título	pag.
1	Massas molares e polidispersão dos homopolímeros	26
2	Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR dos homopolímeros	29
3	Temperatura inicial de degradação (Td), valores das temperaturas de transição vítrea (Tg) e de fusão (Tm) e porcentagem de cristalinidade (% crist.) dos homopolímeros	38
4	Atribuição dos principais picos dos espectros de RMN ²⁹ Si e porcentagem dos diferentes segmentos que compõem os copolímeros aleatórios	48
5	Massas molares e valores de Tg e de temperatura inicial de perda de massa (Td) para os copolímeros aleatórios	51
6	Características dos copolímeros em bloco	53
7	Valores da temperatura inicial de perda de massa (Td), de Tg e de cristalinidade dos copolímeros em bloco	56
8	Características físicas dos homopolímeros utilizados nas misturas	61
9	Valores de Tg das misturas PpSF/PS _b em função da composição	68
10	Valores de Tg para as misturas PpSF/PS obtidas por fusão	72

AGRADECIMENTOS

- a Prof^ª. Dr^ª. Inez Valéria P. Yoshida pela amizade, sinceridade e dedicação com que me orientou durante este período.
- ao Prof. Dr. Marco Aurélio de Araujo, pela co-orientação, amizade, estímulo e ajuda a mim dedicados durante nosso convívio.
- aos colegas do laboratório de organometálicos (Gilson, Cléber, Maria Vargas, Maria Helena, Regina, Watson, Alexandre, Luiz, Alba, Melchior, Diniz, Nádia, Pedro Farias, Volpe, Edson Stein, Deuma, Diva, ...) pela acolhida e amizade que marcou nosso relacionamento.
- aos técnicos do Instituto de Química da Unicamp (Cássia, Helena, Sônia, Paula, Renata, Márcia) pela ajuda durante o trabalho por mim desenvolvido.
- ao pessoal da biblioteca (Sebastião, Toninho, Bel, Neusa, Rose, Rafaela, Ricardo,...) pela amizade e pela boa vontade com que me ajudaram quando solicitados.
- ao Instituto de Química da UFRGS, onde foram realizadas algumas das atividades descritas nesta tese.
- aos colegas do laboratório de polímeros (Silvana, Sandra, Valéria, Valdir, Márcia, Maurício, Adriana, Patrícia, Roseli, Eduardo) pelos bons momentos que me proporcionaram enquanto estive em Campinas.
- aos alunos de iniciação científica (Daniel, Cristina, Cristiane, Marcelo, Roberta, Simone) pela amizade, pelo aprendizado e alegria que me proporcionaram durante nosso convívio.
- aos Professores Fred, Suzana, Maria do Carmo e Isabel Felisberti pela ajuda na discussão e compreensão de temas abordados nesta tese.
- aos meus familiares, que me incentivaram e me deram suporte financeiro e emocional para que eu pudesse desenvolver este trabalho.

*“Seja tão simples que sua presença não seja notada,
mas sua ausência extremamente sentida”*

Ao vô Arthur
In Memorium

RESUMO

O desenvolvimento e a utilização de polímeros à base de silício tem se intensificado nos últimos anos devido, principalmente, às propriedades diferenciadas apresentadas por esta classe de polímeros. Particularmente, tem se destacado a utilização do poli(dimetilsiloxano), PDMS, o qual apresenta um conjunto de propriedades pouco comuns aos polímeros orgânicos, dentre as quais estão a alta flexibilidade a baixas temperaturas, inércia química, biocompatibilidade, hidrofobicidade e alta permeabilidade a gases. Entretanto, este polímero não apresenta uma excelente estabilidade térmica. Uma das formas de se melhorar esta última propriedade é através da inserção de grupos rígidos ao longo da cadeia do mesmo, minimizando a ocorrência de reações de ciclização, responsáveis pela degradação do polímero, mas, conseqüentemente, afetando as demais propriedades destes materiais.

Neste trabalho procurou-se estudar a correlação estrutura-propriedades de uma série de polissilarilenos e poli(silarilenos-siloxanos), destacando-se a observação dos efeitos provocados na temperatura de transição vítrea (T_g), na cristalinidade e na estabilidade térmica dos mesmos. Buscou-se também observar a influência da massa molar e da presença ou não de grupos terminadores de cadeia polimérica sobre as propriedades dos materiais. Além disso, avaliou-se a miscibilidade de alguns polímeros à base de silício com PPE ou PS. Nestas misturas, os polímeros de silício poderiam atuar como modificadores de impacto, em virtude do baixo valor de T_g apresentado pelos mesmos.

Nos poli(silarilenos-siloxanos) pode-se constatar que a presença de segmentos rígidos influenciou fortemente a T_g , deslocando-a para valores mais altos em comparação ao PDMS, além de afetar a cristalinidade e a estabilidade térmica dos polímeros. Além disso, observou-se que a composição e a sequência dos grupos siloxanos e silarilênicos ao longo da cadeia polimérica exerceram grande influência sobre as propriedades dos mesmos. Verificou-se também que a presença, ou não, de grupos de bloqueio nos polissilarilenos, afetou a estrutura, e, conseqüentemente, as propriedades dos mesmos.

Com relação às blendas poliméricas, observou-se uma tendência à imiscibilidade entre os polímeros de silício utilizados e o PS ou PPE. Entretanto, a morfologia obtida foi fortemente dependente do método de preparação das misturas.

ABSTRACT

The development and use of silicon based polymers has been intensified in the last few years, mainly due to the differentiated properties shown by this class of polymers. Particularly, with regards the use of poly(dimethylsiloxane), PDMS, which shows a set of properties not common to organic polymers, such as: high flexibility at low temperatures, chemical inertness, biocompatibility, hydrophobicity and high permeability to gases, has been emphasized. However, this polymer does not show excellent thermal stability. The insertion of rigid groups in the polymer chain can be used to improve this last property, minimizing the occurrence of cyclization reactions, responsible for the polymer degradation, affecting, consequently, others properties of these materials.

In this work the relationships between structure and properties of a series of polysilarylenes and poly(silarylenes-siloxanes) were studied, specially the effects promoted on the glass transition temperature, on the crystallinity behavior and on the thermal stability of these polymers. The influence of the molecular weight and of the presence of blockade group in the polymer chain, over the properties of these materials, were considered. In addition, the miscibility of some silicon based polymers with PPE or PS was analysed. In these mixtures, the former could act as an impact absorber, due to its low T_g value.

The presence of rigid segments in the poly(silarylenes-siloxanes) caused a strong effect in the T_g value, by increasing it in relation to PDMS. Variations in the crystallinity and in the thermal stability of these polymers were also observed. The distribution and sequence of the siloxanes and silarylenes groups, in the polymer chains, and the presence or not of blockade groups, caused marked changes in their properties.

In the study of the polymer blends, a tendency for immiscibility was found between the silicon polymer and PS or PPE. However, the morphology of the blends was strongly dependent on the preparation methods of the mixtures.

1. INTRODUÇÃO

A primeira reação de relevância na área de polímeros à base de silício foi a conversão de silício elementar em tetracloreto de silício, SiCl_4 , e triclorossilano HSiCl_3 , os quais foram posteriormente convertidos em derivados organossilanos através da reação com reagentes organometálicos como o dietilzinco¹.

Kipping² contribuiu de forma significativa ao desenvolvimento da química dos organossilanos, preparando derivados do tipo $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ através de processos mais convenientes, utilizando intermediários organomagnesianos (Grignard). Estes organossilanos clorados, quando hidrolisados, formam compostos contendo ligações Si-O, lineares ou cíclicos. Estes “novos materiais”, da década de 20, foram chamados inicialmente de silicocetonas, ou simplesmente, siliconas, por analogia às cetonas orgânicas. Mais tarde, Rochow³ viabilizou a produção industrial de precursores organoclorados, através da substituição do método acima descrito por outro, chamado de Processo Direto, cuja reação principal é ilustrada abaixo:



Entretanto, esta reação produz também RSiCl_3 , R_3SiCl , HSiCl_3 , RSiHCl_2 , dissilanos, trissilanos, etc..., como sub-produtos, os quais são separados por destilação. A hidrólise de R_2SiCl_2 gera derivados dissilanóis, que se condensam, para dar $-(\text{R}_2\text{SiO})_n-$, cuja natureza depende das condições da reação. Catalisadores básicos e altas temperaturas favorecem polímeros lineares de alta massa molar, enquanto que catalisadores ácidos tendem a produzir polímeros de baixa massa molar e espécies cíclicas⁴.

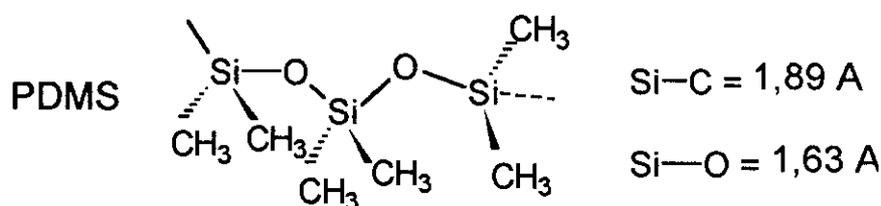
1.1- SILICONAS ou POLI(ORGANOSILOXANOS) ,POS

Comparados aos polímeros orgânicos, os POS apresentam um conjunto de propriedades pouco comuns, dentre as quais pode-se destacar⁵: alta flexibilidade a baixas temperaturas, alta inércia química, biocompatibilidade, hidrofobicidade e alta permeabilidade a gases. A força da ligação Si-O, da cadeia principal, é a responsável por uma estabilidade térmica considerável, o que possibilita sua

aplicação na formulação de elastômeros de alto desempenho, como agentes transferentes de calor, etc...A natureza da ligação e as características químicas dos grupos laterais são responsáveis pela baixa energia livre superficial, e, conseqüentemente, pelas propriedades superficiais não usuais destes polímeros.

Alguns aspectos estruturais das siliconas são de considerável interesse científico, como por exemplo: o átomo de Si substituído difere consideravelmente em tamanho do átomo de O não substituído, originando para a cadeia uma secção transversal irregular, o que influencia o modo de empacotamento das mesmas no estado amorfo, o que por sua vez afeta outras propriedades, como a compressibilidade.

Entre os POS, o de maior aplicação tecnológica é o poldimetilsiloxano, PDMS, cuja estrutura encontra-se representada abaixo:



Uma das propriedades mais marcantes destes polímeros é a sua excepcional elasticidade a temperaturas baixas, o que é um reflexo da alta flexibilidade da cadeia principal e da fraca interação intermolecular entre segmentos poliméricos vizinhos.

A cadeia principal das siliconas pode variar seu arranjo espacial através de movimentos rotacionais relativamente livres ao redor das ligações Si-O, para os quais a barreira rotacional é geralmente baixa (cerca de 0,8 kJ/mol). A facilidade de se efetuar rotações em torno dessa ligação tem sido atribuída ao maior comprimento da mesma, em relação à ligação C-O, o que faz com que a distância entre os grupos laterais vizinhos seja grande, reduzindo o efeito estérico destes sobre os movimentos da cadeia, sendo que este efeito é particularmente importante quando se tem grupos laterais volumosos. Além disso, os ângulos Si-O-Si podem variar facilmente, assumindo valores entre 104° e 180°, possuindo uma baixa energia de linearização (cerca de 1,26 KJ/mol), a qual contribui para o aumento da flexibilidade da cadeia polimérica. Em contraste a isto, o ângulo O-Si-O é consideravelmente mais rígido, com valores entre 102° e 112°⁶⁻⁸.

No aquecimento, temperatura de transição vítrea de um polímero, T_g , é aquela na qual o polímero passa de um estado vítreo, no qual os movimentos moleculares estão restritos à rotação de segmentos pequenos e a vibração de ligações, para um estado viscoelástico, no qual as moléculas passam a apresentar movimentos translacionais de curto e longo alcance. A temperatura de transição vítrea pode ser reconhecida através da variação de várias propriedades, sendo que a mais importante, do ponto de vista prático, é a variação do módulo mecânico do material em polímeros amorfos. A T_g de um polímero depende da estrutura e da massa molar do mesmo e está diretamente relacionada à rigidez da cadeia polimérica, sendo, portanto, um bom parâmetro para se medir a flexibilidade da mesma. Quanto maior for a flexibilidade da cadeia polimérica, mais o polímero pode ser resfriado sem tornar-se quebradiço, sendo esta característica muito importante, principalmente para fluídos e elastômeros.

A fraca interação intermolecular nos polissiloxanos resulta em um volume livre relativamente grande entre as cadeias poliméricas, sendo este um dos principais fatores responsáveis pelos baixos valores de temperatura de transição vítrea, T_g , apresentados por esses polímeros. Na cadeia lateral, o comprimento elevado da ligação Si-C (1,89 Å) facilita movimentos de rotação em torno desta ligação. Desta forma, os grupos metila do PDMS podem girar como “guarda-chuvas” ao redor da ligação Si-C, aumentando assim o volume livre entre as cadeias, acarretando queda no valor da T_g . Além disso, os grupos metila (apolares), ocupando um espaço elevado, impedem que substâncias polares, relativamente volumosas, como por exemplo água na fase líquida, possam atingir a cadeia principal do polímero, conferindo-lhe, assim, um forte caráter hidrofóbico⁸.

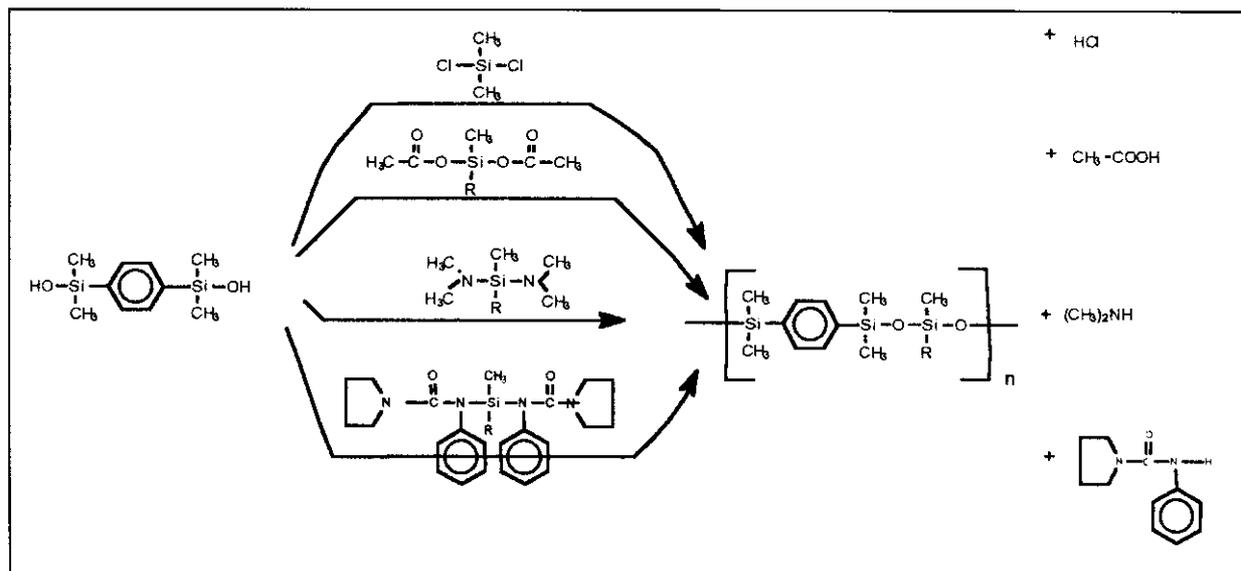
Considerações estruturais também explicam o fato de muitas das propriedades físicas das siliconas serem pouco afetadas pela temperatura. A conformação preferida destes polímeros é sob a forma *trans*, mas a grande variação no valor dos ângulos de ligação sucessivos, faz com que essa conformação seja a responsável pela menor extensão espacial da cadeia. O aumento da temperatura eleva o número de estados conformacionais de maior energia (*gauche*), acarretando um aumento no comprimento da cadeia polimérica, aumentando a probabilidade de haver um maior entrelaçamento das mesmas. No final, a maior mobilidade decorrente do aumento de temperatura é compensada pelo maior entrelaçamento das cadeias, de forma que algumas propriedades das siliconas acabam sendo pouco afetadas^{7,8}.

A alta flexibilidade das cadeias das siliconas, mesmo a temperaturas baixas, faz com que esse polímero seja largamente utilizado como elastômero. Ao mesmo tempo que a dinâmica da cadeia é uma característica desejável e útil deste material, é também a responsável por algumas reações de despolimerização, as quais são tão mais significativas quanto maior for a temperatura. Estas reações levam à formação de oligômeros cíclicos, os quais são eliminados da cadeia. Este fato tem restringido a aplicação destes polímeros em algumas situações, uma vez que a indústria moderna requer materiais capazes de apresentar, e manter, boas propriedades em amplos intervalos de temperatura⁸.

Muitas pesquisas tem sido efetuadas com o objetivo de se minimizar os efeitos negativos nas propriedades destes materiais, provocados pela despolimerização, decorrente da dinâmica das cadeias de silicona, a qual afeta principalmente a resistência a altas temperaturas. Nos últimos anos, muitos trabalhos foram desenvolvidos no sentido de tornar menos flexíveis, ou mais rígidas, as cadeias da silicona, como por exemplo: combinação de duas cadeias do polímero numa única estrutura "tipo escada", como na dos silsesquioxanos; inserção de unidades rígidas, como grupos arilênicos, na cadeia principal deste polímero, gerando silarilenos-siloxanos; ou ainda, a introdução de grupos laterais volumosos nas cadeias⁵.

1.2- POLI(SILARILENOS-SILOXANOS)

O desenvolvimento de polímeros do tipo silarileno-siloxano começou na década de 60, com a síntese do poli(tetrametil-p-silfenilenossiloxano)⁹, mas somente no final dos anos 80 as pesquisas nesta área receberam grande impulso. A preparação destes polímeros pode ser efetuada por uma série de métodos baseados na reação entre um dissilanol e um silano ativo, do tipo clorossilano, acetoxissilano, aminossilano ou ureidossilano, conforme mostrado no esquema a seguir^{10,11}:



Em todas essas condensações a reação básica é um deslocamento nucleofílico do grupo ligado ao silício, no qual o nucleófilo (silanol) efetuará o ataque, levando à formação de unidades Si-O-Si. Essas reações, independente do silano (cloro, acetoxi,...) processam-se rapidamente, e, com bons rendimentos.

A substituição parcial de átomos de oxigênio do PDMS por diferentes unidades arilênicas, acarreta um aumento na rigidez da cadeia polimérica, e, conseqüentemente nos valores de Tg, restringe a formação de ciclos durante o processo de degradação, aumenta as forças intercadeias e afeta a cristalinidade e a temperatura de fusão dos polímeros¹²⁻¹⁴.

É sabido que polímeros de alta massa molar só podem ser obtidos, via reações de policondensação, sob condições especiais, dentre as quais pode-se destacar: uso de atmosfera inerte; solventes e monômeros com alto grau de pureza; ajuste estequiométrico exato dos grupos funcionais reativos; seleção adequada das condições reacionais a fim de se obter altos graus de conversão; e ainda, prevenção de reações paralelas, as quais podem afetar o balanço estequiométrico dos grupos reativos ou provocar a degradação da cadeia polimérica¹⁰.

Sendo os poli(silarilenos-siloxanos) obtidos através de reações de policondensação, o tamanho de suas cadeias, ou seja, sua massa molar, pode ser grandemente afetado pela rota sintética empregada. Reações paralelas entre o polímero formado e os subprodutos da reação (HCl, CH₃COOH,...), podem provocar rearranjos na cadeia principal, ou mesmo cisão de ligações C(aril)-Si. A clivagem

destas ligações é bem conhecida, e pode ocorrer em presença de agentes eletrofilicos ou nucleofilicos¹⁰.

Polímeros do tipo silarilenos-siloxanos, com propriedades variadas, podem ser obtidos através da combinação de blocos flexíveis (polissiloxanos), de diferentes tamanhos, ligados a blocos rígidos (polissilarilenos), constituindo-se copolímeros em bloco.

Dvornic e Lenz^{8,10,13,15-18} estudaram o comportamento térmico de uma série de polímeros do tipo silarilenos-siloxanos, em função de alguns parâmetros estruturais como: natureza do grupo arilênico, natureza do grupo lateral, seqüência de grupos e tamanho dos blocos ao longo da cadeia principal. Tomando-se como modelo a estrutura $-(R_2SiArSiR_2O-(SiR_2O)_m)_n-$, os polímeros com maior estabilidade térmica foram aqueles que apresentaram grupos Ar = 4,4'-difeniléter ou 1,4-fenileno, pequena quantidade de grupos siloxanos (m) e a substituição de R= Me por R= Ph, sendo o aumento da estabilidade térmica proporcional à extensão de tal substituição. Observou-se ainda que, para um alto teor de grupos siloxanos os polímeros apresentaram comportamento semelhante ao PDMS.

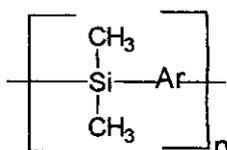
Analisando o efeito destes parâmetros estruturais sobre a Tg dos poli(silarilenos-siloxanos), Dvornic e Lenz observaram que a Tg dos polímeros variou com o grupo Ar na seguinte ordem: 1,3-fenileno < 1,4-fenileno < 4,4'-fenilenoéter < 4,4'-bifenileno. Em função do grupo lateral R, a Tg variou na ordem: CH₃ < C₆H₅. O aumento no teor de grupos siloxanos por unidade repetitiva levou à diminuição do valor da Tg⁸.

Deste modo, tratando-se de silarilenos-siloxanos, é de fundamental importância o conhecimento da estrutura destes polímeros (composição, seqüência e tamanho dos blocos) a fim de que se possa estabelecer correlações corretas entre estas e as propriedades estudadas. Neste sentido, tem-se destacado a aplicação da técnica de RMN ²⁹Si, que associada a outras, permite elucidar os parâmetros anteriormente citados⁵.

Como citado anteriormente, a substituição parcial dos átomos de O do PDMS por grupos arila pode levar a polímeros com estabilidade térmica melhor do que as siliconas, ainda com valores de Tg relativamente baixos. Por outro lado, efetuando-se a substituição total dos oxigênios do PDMS por grupos arila, obtém-se uma nova classe de polímeros, os policarbossilanos, entre os quais se destacam os polissilarilenos.

1.3- POLISSILARILENOS

A cadeia principal destes polímeros é formada de unidades arilênicas alternadas ao átomo de Si, conforme estrutura a seguir:



Polímeros que apresentam o silício alternado a um sistema de elétrons π apresentam propriedades eletrônicas diferenciadas¹⁹, podem ser utilizados na obtenção de membranas com permeabilidade seletiva²⁰, ou ainda como aditivos para lubrificantes, resinas ou sistemas elastoméricos¹². Além destas características, podem ser utilizados como precursores de carbeto de silício (SiC)²⁰.

Os principais métodos de obtenção desses polímeros envolvem reações de condensação do tipo Wurtz²¹, ou reações entre diclorossilanos e compostos organometálicos, como organomagnesiano^{19,22-26} ou organolítio²⁰. Entretanto, polímeros obtidos a partir da condensação de halossilanos, haletos aromáticos e sódio (condensação do tipo Wurtz), na presença de um solvente inerte, podem apresentar estruturas irregulares, contendo ligações Si-Si, Ar-Ar, além de Si-Ar, ao longo da cadeia^{12,21}. Em razão disto, tem-se buscado sintetizar tais polímeros através de policondensações envolvendo intermediários di-Grignard e diclorossilanos. Entretanto, os produtos obtidos geralmente apresentam baixos valores de massa molar, decorrentes da dificuldade de formação de espécies di-Grignard, e da manutenção destas espécies ativas com o crescimento da cadeia polimérica. Além disso, quando tais polimerizações são efetuadas utilizando-se THF como solvente, ocorre a inserção de unidades do mesmo ao longo da cadeia do polímero, afetando as propriedades deste último¹⁹. Desta forma, a melhor rota sintética para se obter polissilarilenos é através de reações envolvendo intermediários di-Grignard efetuadas em éter etílico. Contudo, o bloqueio das cadeias poliméricas parece ser uma etapa determinante do processo, pois na sua ausência, pode ocorrer a formação

de grupos siloxanos ao longo da mesma, obtendo-se materiais semelhantes aos silarilenos-siloxanos, e, portanto, com propriedades variadas²⁷.

Apesar dos polímeros à base de silício (siliconas, silarilenos, silarilenos-siloxanos) apresentarem propriedades atraentes para várias aplicações tecnológicas, sua utilização prática é ainda muito limitada, devido, principalmente, à dificuldade de se obter esses materiais em larga escala e de se ter um custo de produção relativamente alto. Uma forma de se contornar estes problemas, usufruindo das características destes polímeros, é introduzi-los em formulações baseadas em misturas poliméricas, com polímeros orgânicos, mais acessíveis.

1.4- MISTURAS POLIMÉRICAS

Uma considerável quantidade de pesquisas tem sido feita nos últimos anos com o objetivo de se obter novos materiais poliméricos com propriedades específicas para determinadas aplicações ou com uma melhor combinação de diferentes propriedades. Depois da síntese de polímeros a partir de novos monômeros ter sido largamente explorada, os esforços foram direcionados à obtenção de sistemas poliméricos multifásicos, como copolímeros em bloco, compósitos, redes poliméricas interpenetrantes e blendas poliméricas. Polímeros podem ser misturados com muitos aditivos, podendo ser inclusive flexibilizados com plastificantes monoméricos ou oligoméricos, coloridos, ou modificados com partículas (cargas).

O desenvolvimento de misturas de dois ou mais polímeros, teve grande impulso na década de 80. De um modo geral, a mistura é justificada pelas seguintes razões²⁸: possibilidade da utilização de polímeros de bom desempenho e alto preço, diluindo-se o mesmo com outro de baixo custo; desenvolvimento de materiais com um conjunto maior de boas propriedades; adequação das qualidades de um produto às necessidades do usuário, através do ajuste da composição da mistura, entre outros.

As propriedades e aplicações das misturas estão diretamente relacionadas à miscibilidade dos polímeros que as compõem. Em sistemas imiscíveis, os principais aspectos que influenciam o comportamento e as propriedades das mesmas são a morfologia das fases (tamanho e forma dos domínios) e a interação entre os

polímeros nas regiões de interface, que se forem adequados deverão gerar um sistema compatível. Para a maioria dos polímeros, a formação de misturas homogêneas é termodinamicamente desfavorável. Isto acontece porque a entropia de mistura de dois polímeros é muito menor do que para dois compostos de baixa massa molar. A entalpia de mistura, por outro lado, geralmente é positiva ou tende a zero, e portanto, quando dois polímeros são misturados, normalmente obtêm-se misturas imiscíveis. Muitas das vantagens de sistemas poliméricos formados por vários componentes são resultados diretos da imiscibilidade. A imiscibilidade é desejada em muitos casos desde que cada fase possa contribuir com suas próprias características para melhorar as propriedades do produto final. Entretanto, no estado sólido, bom comportamento mecânico requer eficiente transferência de energia entre as fases, o que depende da adesão entre os polímeros na região da interface. Sabe-se que a presença de copolímeros, tendo segmentos quimicamente idênticos ou semelhantes aos homopolímeros a serem misturados, afeta fortemente a adesão entre as fases. Tais polímeros podem ser pré-formados e adicionados à mistura, ou podem ser formados "in situ", durante o processo de formação desta. A influência destes copolímeros, geralmente chamados de agentes interfaciais ou compatibilizantes, tem sido relacionada à tendência destes compostos se localizarem na região de interface e à capacidade dos segmentos individuais penetrar dentro da fase na qual eles são miscíveis. O estudo de materiais compatibilizantes, que atuam na região de interface, permitiu o desenvolvimento de misturas compatíveis, as quais apresentam propriedades superiores às daquelas dos componentes de partida²⁹.

Em relação aos termos miscibilidade e compatibilidade, existe muita confusão na literatura. Utracki²⁸ referencia a seguinte definição para esses termos:

- **mistura miscível:** corresponde a uma mistura homogênea, a nível molecular, a qual apresenta um valor negativo para a energia livre de mistura, $\Delta G_{\text{mist}} < 0$ ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

- **mistura compatível:** é uma mistura polimérica que parece homogênea, se observada a olho nu, e que apresenta propriedades físicas superiores às dos homopolímeros, sendo comercialmente bastante atrativa.

A miscibilidade de polímeros depende de uma série de variáveis, dentre as quais pode-se destacar a natureza dos mesmos, a temperatura, pressão, massa molar, etc.... A miscibilidade de um par de polímeros é insuficiente para generalizar tal comportamento para outros pares dos mesmos polímeros ou sob outros conjuntos de condições físicas. Por isso, a morfologia de uma mistura pode variar em função das condições físicas, até eventualmente atingir o estado de equilíbrio, que geralmente corresponde a um estado metaestável. O tempo necessário para atingir o equilíbrio depende da interação polímero-polímero, da difusão dos polímeros no meio e das condições físicas a que estão submetidos²⁸.

A presença de interações específicas entre os polímeros favorece a miscibilidade entre os mesmos, contribuindo com um valor negativo para a energia livre de mistura, decorrente de uma entalpia de mistura negativa. Entretanto, a entropia de mistura diminui em virtude das macromoléculas terem seus movimentos restringidos por tais interações, contribuindo deste modo para uma diminuição da miscibilidade^{30,31}. Todavia, em virtude dos entrelaçamentos já existentes entre as cadeias de polímeros de alta massa molar, o fator entrópico exerce pouca influência. Desta forma, o primeiro efeito predomina, e assim, os sistemas que apresentam interações específicas tendem a ser miscíveis.

A morfologia e as propriedades das misturas poliméricas dependem, também, dos métodos de preparação das mesmas. Os principais métodos usados são: mistura de pós finamente divididos com posterior processamento por fusão; dissolução de um dos componentes no monômero que constitui o outro componente, o qual a seguir sofre polimerização; e dissolução dos polímeros em um co-solvente, com a subsequente obtenção de filmes por evaporação do solvente, ou liofilização da mistura, ou mesmo a precipitação dos componentes em um não solvente²⁸.

Nishio³² e Cheung³³, estudando os sistemas poli(álcool vinílico)/ poli(vinil pirrolidona) e poli(ϵ -caprolactona)/policarbonato, respectivamente, puderam analisar o efeito do método utilizado na mistura sobre a miscibilidade dos polímeros.

A mistura por fusão, por ser mais barata, geralmente é utilizada pelas indústrias. Já a obtenção de misturas a partir de solução é uma prática comum em escala laboratorial, devido às facilidades apresentadas pela técnica (permite obtenção de pequena quantidade de amostra, não requer aparelhagem fisticada,...).

Entretanto, a morfologia apresentada depende do solvente, da concentração da solução, do tempo de evaporação, e de outras condições experimentais.

O estudo da morfologia é muito importante para se prever e compreender as propriedades dos materiais obtidos. Entretanto, a determinação do grau de miscibilidade depende muito do método empregado³⁴. Muitas técnicas tem sido citadas na literatura no estudo de misturas poliméricas, destacando-se a calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), análise dinâmico-dielétrica (DEA), microscopia, viscosimetria e métodos espectroscópicos.

A seguir, tem-se uma pequena descrição dos princípios de cada método, destacando-se suas vantagens e desvantagens no estudo de misturas poliméricas.

Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC: Esta técnica tem sido amplamente utilizada no estudo da miscibilidade em misturas poliméricas. A detecção de uma única temperatura de transição vítrea (T_g) geralmente é considerada como evidência de miscibilidade, enquanto que uma mistura imiscível deve apresentar valores de T_g característicos dos componentes puros^{34,36}. As principais vantagens associadas ao DSC são a facilidade e rapidez de se efetuar as medidas e a possibilidade de se estudar amostras de aspecto físico variado (filmes, pós, líquidos,...)³⁷. Entretanto, a análise por DSC apresenta algumas limitações: é sensível somente a tamanhos de domínios superiores a 10 nm³⁴e, quando a diferença entre os valores de T_g dos componentes puros é pequena (menor do que 15 K), fica difícil a determinação destas transições nas misturas³⁶. Além disso, é difícil a determinação da T_g de componentes que possuem alto teor de material cristalino.

Em misturas onde ocorre a cristalização de um dos componentes, a análise da variação da temperatura de fusão (T_m) em função da composição da mistura, também fornece informações a respeito da miscibilidade do sistema³².

Análise Dinâmico-Mecânica - DMA: Assim como a análise por DSC, a técnica de DMA pode fornecer muitas informações a respeito da miscibilidade dos polímeros numa mistura. Pode-se determinar, por DMA, as temperaturas de transição vítrea das misturas, correspondentes ao valor máximo da curva do logaritmo do módulo de perda (E'') em função da temperatura ($\log E'' \times T$). A presença de uma única T_g é evidência de miscibilidade. A grande vantagem da análise por DMA sobre o DSC é a

maior capacidade de se detectar a temperatura de transição vítrea e a sensibilidade, uma vez que o DMA é sensível a domínios de até 5 nm de diâmetro³¹. Entretanto, existem algumas desvantagens associadas a essa medida, como: para cada tipo de amostra (filme, pó, líquido,...) é necessário um acessório especial para o equipamento, com uma geometria adequada, e a determinação das condições experimentais (frequência, amplitude, tamanho da amostra,...) é trabalhosa se comparada à análise por DSC.

Análise Dinâmico-Dielétrica - DEA: Das técnicas utilizadas no estudo da miscibilidade de misturas poliméricas, a DEA é uma das mais sensíveis^{38,39}. A relaxação dielétrica dos polímeros está relacionada à T_g e pode ser observada, variando-se a frequência de 1 Hz a 1 MHz, na faixa de temperatura que vai de T_g + 20 a T_g + 80 K. Esta técnica tem a vantagem de poder avaliar a miscibilidade entre os polímeros a cerca de 80 K acima da T_g, diferentemente do DSC. Isto é muito útil quando tem-se um sistema homogêneo que separa fases a uma temperatura crítica (T_c) acima da T_g e abaixo da temperatura de decomposição, especialmente se T_c ocorrer próximo à T_g. DEA em misturas poliméricas tem por base dois critérios para miscibilidade³⁹:

- todas as curvas de perda dielétrica (ϵ'') devem ser alargadas se comparadas às curvas dos componentes puros, indicando um alargamento na distribuição dos tempos de relaxação;
- os máximos das curvas de $\epsilon''(T)$ devem ser deslocados em função da T_g.

Algumas das vantagens desta técnica são o fato de poder ser efetuada em frequência superior ao DMA; de apresentar alta sensibilidade e de necessitar apenas de uma única geometria de medição para amostras variando de vítreas até viscosas. Por outro lado, uma desvantagem é que os polímeros devem apresentar grupos polarizáveis para que possa ser efetuada a análise, e esta deve ser feita em ambiente isento de umidade.

Viscosimetria: O método viscosimétrico apresenta algumas vantagens na análise da miscibilidade de misturas poliméricas, dentre as quais pode-se ressaltar o fato de que os resultados não são afetados pela cristalinidade dos componentes das mesmas, de poder se detectar inversões de fase a partir de curvas de viscosidade

versus composição e de não necessitar de equipamento sofisticado para se efetuar a análise em soluções⁴⁰.

Chee⁴¹ adaptou a equação de Huggins a um sistema ternário (um solvente e dois polímeros) e chegou a uma equação que relaciona o coeficiente de interação entre os polímeros (μ) aos parâmetros b e $[\eta]$ (viscosidade intrínseca), os quais podem ser facilmente determinados experimentalmente, sendo $b = K_H[\eta]^2$ e $K_H =$ coeficiente de Huggins:

$$\mu = \frac{b - b_{22}}{[\eta] - [\eta]_2} - \frac{b_{33} - b_{22}}{[\eta]_3 - [\eta]_2} \bigg/ [2([\eta]_3 - [\eta])]$$

onde b_{22} e b_{33} , $[\eta]_2$ e $[\eta]_3$ podem ser obtidos a partir das soluções dos polímeros 2 e 3, respectivamente, medindo-se a viscosidade específica (η_{sp}) das soluções em diferentes concentrações ($\eta_{sp} = [\eta]C + bC^2$). A presença de um valor positivo para o parâmetro μ é adotada como indicativo de miscibilidade.

Microscopia: Esta técnica é largamente empregada no estudo da miscibilidade e da morfologia de blendas poliméricas. A utilização de microscópios eletrônicos modernos permite alcançar resoluções de até alguns angstroms³⁷.

Os métodos microscópicos podem ser divididos em quatro categorias: microscopia ótica (OM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a que utiliza sonda, como a de tunelamento. Entre estes, a microscopia eletrônica de varredura é o método mais popular devido à rapidez com que as análises são efetuadas e à facilidade de preparação das amostras. Já a análise por TEM é mais complicada, devido principalmente às dificuldades na preparação das amostras.

Ressonância Magnética Nuclear - RMN: A técnica de RMN para amostras no estado sólido tem sido bastante utilizada na caracterização de misturas poliméricas. Os experimentos são baseados na determinação do tempo necessário para a transferência de magnetização do spin de um domínio a outro ($T_{1\rho}(^1H)$). Como critério de miscibilidade, essa técnica é superior à análise das temperaturas de

transição vítrea, pois a mesma é sensível a tamanhos de fases de alguns angstroms³⁴. Se os componentes da mistura tiverem valores de $T_{1\rho}(^1\text{H})$ bem separados, a presença de um único valor indica que a mesma pode ser considerada homogênea até um certo nível, o qual depende do valor de $T_{1\rho}(^1\text{H})$. Se os polímeros não forem miscíveis, serão observados dois valores de $T_{1\rho}(^1\text{H})$, idênticos aos dos componentes individuais^{34,37}.

Através da técnica de RMN bidimensional pode-se identificar os grupos responsáveis pelas interações que favorecem a miscibilidade em certos sistemas poliméricos⁴².

Espectroscopia de Infravermelho: Como já foi dito anteriormente, a miscibilidade de um par de polímeros é profundamente afetada pela presença de grupos que promovam interações químicas entre os mesmos. Deste modo, a espectroscopia na região do infravermelho tem sido largamente utilizada no estudo de tais sistemas, através da identificação dos grupos que estão interagindo e da extensão de tais interações, além de fornecer informações a respeito da influência da temperatura sobre a miscibilidade^{30,43}.

Apesar do estudo e da utilização de misturas poliméricas ter se acentuado nos últimos anos, pelas razões já citadas anteriormente, são poucos os trabalhos de blendas envolvendo polímeros orgânicos e polímeros à base de silício, sendo que nestes casos os estudos se concentram em misturas contendo PDMS⁴⁴ ou copolímeros de PDMS⁴⁵⁻⁴⁹. Considerando as propriedades diferenciadas destes polímeros em relação aos orgânicos, o estudo de blendas orgânico-organossilano é relevante no sentido de se avaliar a potencialidade deste sistema.

2. OBJETIVOS

Como pode-se verificar, a rota sintética utilizada para sintetizar os polímeros à base de silício acarreta variações estruturais nos mesmos, afetando, conseqüentemente, suas propriedades. Por isto, é muito importante uma perfeita caracterização estrutural destes polímeros, a fim de que se possa interpretar, corretamente, suas propriedades. Deste modo, o objetivo principal deste trabalho foi o estudo sistemático da síntese e caracterização de polímeros do tipo polissilarileno e poli(silarilenos-siloxanos), desde homopolímeros até copolímeros, em bloco e aleatórios, procurando-se correlacionar estrutura e propriedades.

Uma vez sintetizados e caracterizados os polímeros, procurou-se buscar alternativas de aplicação dos mesmos. Misturas poliméricas tendo como um dos constituintes polissilarilenos ou poli(silarilenos-siloxanos), podem ser muito interessantes, pois estes possuem baixos valores de Tg, podendo conferir à mistura a propriedade de maior resistência ao impacto em baixa temperatura. Entretanto, o desempenho do material resultante depende da morfologia do sistema. Considerando-se que o PS e PPE são termoplásticos muito utilizados e com altos valores de Tg, e, sabendo-se que PS e PPE formam misturas miscíveis, com miscibilidade atribuída, entre outros fatores, à interação entre os anéis aromáticos destes polímeros, procurou-se também neste trabalho, estudar misturas de PS ou PPE com os polímeros de silício acima referidos.

3. EXPERIMENTAL

3.1- REAGENTES E SOLVENTES

Todas as reações efetuadas neste trabalho exigiram condições isentas de umidade e controle bastante rigoroso da pureza dos solventes e reagentes utilizados. Os solventes foram de grau P.A., e tratados adequadamente até se atingir o grau anidro, através de métodos padrões descritos na literatura⁵⁰.

O magnésio metálico (Riedel), sob forma de finas aparas, foi lavado com solução aquosa de HCl 5% (V/V), e em seguida com água, etanol e acetona, para a remoção de óxidos da superfície, sendo em seguida seco sob vácuo por 48 horas, antes de ser utilizado. O 1,4-dibromobenzeno (Aldrich) foi seco sob vácuo, por 48 horas, enquanto que o 1,3-dibromobenzeno (Aldrich) foi destilado previamente ao uso. Atenção especial foi dispensada ao diclorodimetilsilano e ao clorodimetilsilano (Dow Corning), os quais foram destilados sob atmosfera de argônio e na presença de hidreto de cálcio, imediatamente antes de serem utilizados.

Os demais reagentes empregados neste trabalho foram de grau P.A. e foram utilizados sem purificação prévia.

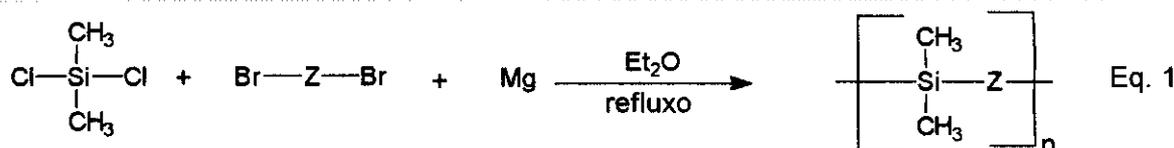
3.2- SÍNTESE DOS POLÍMEROS

As preparações realizadas neste trabalho envolveram basicamente o seguinte sistema: um balão de três bocas de 500 ml, um condensador de refluxo, um funil de adição com equalizador de pressão e uma conexão para a entrada/saída de argônio. Esse sistema encontrava-se conectado à linha de atmosfera inerte.

3.2.1- SÍNTESE DOS HOMOPOLÍMEROS

3.2.1.1- Síntese dos Polissilarilenos

Os polissilarilenos, polímeros que apresentam o grupo arila alternado ao Si na cadeia principal, foram sintetizados via reação de policondensação envolvendo intermediários di-Grignard, de acordo com o descrito na Eq. 1.



onde Z= 1,4-C₆H₄, 1,3-C₆H₄, 4,4'-C₆H₄C₆H₄

Ao balão reacional descrito inicialmente adicionou-se Mg metálico (180 mmoles), éter etílico (200 ml) e um pequeno cristal de iodo, sendo a mistura ultrassonificada por 15 minutos. Adicionou-se então diclorodimetilsilano (62 mmoles) e manteve-se a mistura sob agitação magnética, enquanto era adicionado, gota à gota, uma solução de dibromoarila (62 mmoles) em 50 ml de éter etílico. A mistura reacional foi refluxada por 24 horas e, em seguida, adicionou-se bromobenzeno (50 mmoles) como bloqueador de cadeia, seguindo-se mais 24 horas de refluxo. As reações foram interrompidas por evaporação do solvente e voláteis, para em seguida ser adicionado benzeno (150 ml). A mistura foi filtrada para remover os resíduos sólidos. A solução do polímero foi lavada com água destilada e seca com MgSO₄ anidro. A fase orgânica foi concentrada a 25 ml e então adicionada a 250 ml de etanol ou metanol, obtendo-se precipitados.

No quadro a seguir pode-se observar o aspecto físico dos polímeros do tipo [(CH₃)₂Si-Z]_n, obtidos de acordo com a Eq. 1.

Polímero	Z	Aspecto físico das amostras
PSBF	4,4'-C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ *	sólido amarelo claro
PpSF	1,4C ₆ H ₄	sólido branco
PmSF	1,3C ₆ H ₄	graxa viscosa amarelo claro

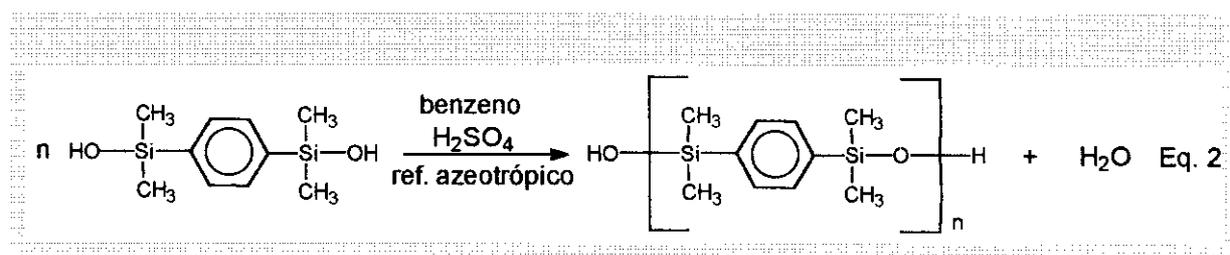
* parte deste monômero foi adicionado ao balão do sistema reacional como sólido, pois se mostrou muito pouco solúvel em éter etílico.

3.2.1.2- Síntese dos Poli(silarilenos-siloxanos)

Estes polímeros foram obtidos a partir de reações de policondensação do monômero 1,4-bis(hidroxidimetilsilil)benzeno (BHB), o qual foi sintetizado de acordo com o método descrito por Pittman⁵¹.

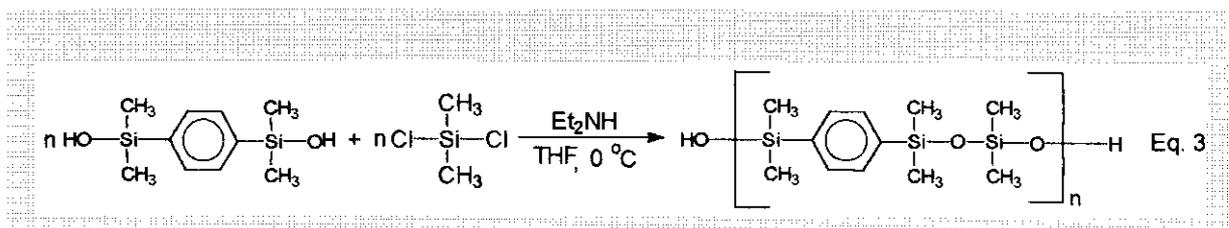
Síntese do Poli(tetrametil-p-silfenilenossiloxano)- PSFS

Em um balão de três bocas de 500 ml adicionou-se 300 ml de benzeno, 32,4 mmoles de BHB e uma gota de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi mantida sob refluxo azeotrópico por 45 minutos, sendo em seguida resfriada à temperatura ambiente, concentrada a 50 ml e adicionada a 500 ml de etanol, obtendo-se como precipitado um sólido branco, o qual foi filtrado e seco sob vácuo. Abaixo encontra-se ilustrada a equação da reação descrita:



Síntese do Poli(tetrametil-p-silfenilenossiloxano-co-dimetilsiloxano)- PSFS-S

A síntese desse polímero foi efetuada conforme o método descrito por Babu⁵², com algumas modificações. Empregou-se o sistema reacional descrito inicialmente. Adicionou-se ao balão: THF (200 ml), dietilamina (48,3 mmoles) e diclorodimetilsilano (17,3 mmoles). Mantendo-se o sistema a 273 K, adicionou-se lentamente uma solução de BHB (17,3 mmoles) dissolvidos em 100 ml de THF. Em seguida, deixou-se sob agitação constante, à temperatura ambiente, por 48 horas. Filtrou-se a solução para a retirada do cloridrato de dietilamina e concentrou-se o filtrado a 25 ml. Foram efetuadas várias tentativas de se obter algum precipitado, mas todas sem sucesso. O solvente foi removido sob vácuo, obtendo-se assim um sólido pastoso de cor branca-amarelada. A equação a seguir ilustra o processo de obtenção:



3.2.2- SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS ALEATÓRIOS

Foi preparada uma série de copolímeros aleatórios do tipo $[(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_m]_n$ identificados pelas siglas PA 1 a PA 5.

O sistema reacional empregado nestas sínteses foi semelhante ao descrito para o PpSF. Um balão contendo a mistura de Mg (105 mmoles), éter etílico (50 ml) e um pequeno cristal de iodo, foi imerso em um banho de ultrassom por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se diclorodimetilsilano (50 mmoles) e, mantendo-se a mistura sob agitação, gotejou-se lentamente uma solução de p-dibromobenzeno (50 mmoles), deixando-se refluxar por períodos que variaram de 27 a 45 horas. Passado esse tempo, evaporou-se o solvente e os resíduos voláteis (exceto para PA 1), adicionando-se em seguida 150 ml de benzeno. A mistura foi filtrada para remoção dos resíduos sólidos e lavada com água destilada. A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro e concentrada a 25 ml. Gotejou-se esta solução num béquer contendo etanol e/ou metanol (≈ 250 ml), obtendo-se o copolímero que, após ser seco sob vácuo, apresentou aspecto físico variado, de sólido branco a graxa amarela clara, em função de sua composição.

3.2.3- SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO

Copolímeros em bloco, tipo poli(dimetil-p-silfenileno-*b*-dimetil-m-silfenileno), identificados pelas siglas PB 1 a PB 3, foram obtidos empregando-se um sistema reacional semelhante ao utilizado na síntese do PpSF. Um balão contendo Mg (180 mmoles), éter etílico (50 ml) e um pequeno cristal de iodo foi imerso num banho de ultrassom por 15 minutos. Adicionou-se em seguida o diclorodimetilsilano e uma solução de p-dibromobenzeno (equivalentes em número de moles), dissolvidos em éter etílico (25 ml), mantendo-se o refluxo por um dia. Passado esse tempo, deixou-

se a solução voltar à temperatura ambiente e adicionou-se mais diclorodimetilsilano, seguido do gotejamento de uma quantidade equimolar de m-dibromobenzeno diluído em 25 ml de éter etílico. Refluxou-se esta mistura por mais 24 horas, adicionando-se em seguida bromobenzeno como bloqueador de cadeia, seguindo-se de mais 24 horas de refluxo. A reação foi interrompida por evaporação dos voláteis, e, em seguida, foi submetida a um tratamento semelhante ao da síntese do PpSF. De acordo com a proporção dos monômeros de partida, obteve-se amostras com diferentes aspectos físicos, variando-se de sólido branco a graxa amarelo clara.

3.3 - PREPARO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

3.3.1-Obtenção das Misturas Poliméricas Submetidas às Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Preparou-se um conjunto de misturas poliméricas constituídas de PpSF ou PSFS e PS ou PPE, (PpSF/PS, PpSF/PPE, PSFS/PS, PSFS/PPE), com composições variadas (80/20, 50/50 e 20/80, em massa), com o objetivo de se analisar a miscibilidade por TEM. Todas estas misturas foram obtidas a partir de soluções diluídas dos polímeros, em benzeno (2% m/v), as quais foram misturadas e homogeneizadas por uma hora. Após esse período, filtrou-se a solução e adicionou-se uma gota do filtrado sobre uma lâmina de vidro, deixando-se o solvente evaporar à temperatura ambiente. A seguir, o filme formado foi cortado em pequenos pedaços, flotado em água e posteriormente depositado sobre tela de cobre e seco à temperatura ambiente, efetuando-se em seguida a análise por TEM, sendo as amostras observadas sob um aumento de 3000 vezes. Não foi utilizado nenhum tratamento químico para promover contraste nas micrografias. Foram ainda preparadas algumas misturas contendo PpSF e PSFS e poliestireno de baixa massa molar (PS_b) ($M_n = 2600$ g/mol, $M_w/M_n = 1,06$), o qual foi sintetizado de acordo com a referência 53.

Para a análise por DSC, deixou-se as mesmas soluções contendo as misturas de polímeros evaporando, à temperatura ambiente, sobre placas de teflon. Após os materiais estarem perfeitamente secos, foram submetidos à análise por DSC.

PpSF (800 g/mol) e PSFS (108×10^3 g/mol , $M_w/M_n=1.57$) foram sintetizados de acordo com os métodos descritos anteriormente, enquanto que PS (170×10^3 g/mol , $M_w/M_n = 1,47$, Basf) e PPE ($M_n= 19,6 \times 10^3$ g/mol , $M_w/M_n=2,0$, Aldrich) foram de origem comercial.

Para o estudo da influência da temperatura sobre a miscibilidade das misturas poliméricas, foi selecionada a composição 50:50, deixando-se as lâminas que continham os filmes poliméricos durante 3 dias a 373 ou 443 K, seguindo-se de um resfriamento rápido a 277 K. A análise foi efetuada por TEM.

3.3.2 - Obtenção das Misturas Poliméricas Submetidas às Análises Dinâmico-Mecânica (DMA) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Foram preparadas as misturas PpSF/PS e PSFS/PS, com diferentes composições em massa, com o objetivo de estudar a miscibilidade destes polímeros pela técnica dinâmico-mecânica. As amostras foram preparadas por liofilização de soluções 2% (m/v) das misturas poliméricas em benzeno. A seguir, o material liofilizado foi prensado sob 25 MPa, a 453 K, durante 10 minutos, seguido de resfriamento rápido em N₂ líquido. A partir daí, as amostras foram mantidas à temperatura ambiente, e, posteriormente, analisadas por DMA. Algumas delas foram ainda fraturadas em N₂ líquido, metalizadas com ouro e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As amostras analisadas por DMA apresentavam, aproximadamente, as seguintes dimensões: comprimento= 5,7 mm, largura= 3,4 mm e espessura= 1,3 mm.

3.4- MEDIDAS FÍSICAS

3.4.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos no espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 1600, série FTIR. As medidas foram efetuadas utilizando-se amostras em forma de filme, obtido por evaporação do solvente, entre janelas de KBr.

3.4.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) foram obtidos no espectrômetro Bruker, modelo AC 300 ou Varian, modelo Gemini 300, ambos de 300 MHz. Na obtenção dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C utilizou-se tubos de 5 mm de diâmetro, tetracloreto de carbono como solvente e água deuterada como padrão interno. As amostras para as análises de RMN ^{29}Si foram preparadas em tubos de 10 mm, utilizando-se uma mistura (1:1) de clorofórmio deuterado e tetracloreto de carbono como solvente. A concentração das amostras para a análise por RMN ^{29}Si oscilou entre 2 e 3 % (m/v). Como o tempo de relaxamento dipolar (T_1^{DD}) é longo para os compostos de silício, em virtude do comprimento elevado das ligações envolvendo este átomo, torna-se difícil e demorada a obtenção de espectros com boa relação sinal/ruído^{54,55}. Por isso, efetuou-se a adição de uma pequena quantidade de uma substância paramagnética ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), cerca de 20 % em massa em relação à quantidade de amostra, uma vez que os elétrons desemparelhados do íon metálico induzem campos magnéticos locais consideráveis, que vão acelerar a relaxação do núcleo de ^{29}Si . Com isso, a relaxação predominante passa a ser do tipo spin-elétron (T_1^{SE}) e a relaxação dipolar passa a ser negligenciável, restringindo-se, portanto, o efeito NOE^{52,54} (ver Apêndice A). Além disso, utilizou-se a técnica "gated decoupling", também com o objetivo de suprimir o efeito NOE⁵².

Os espectros de RMN ^{29}Si foram obtidos nas seguintes condições: número de repetições ≈ 1000 ; ângulo de pulso $\approx 45^\circ$; tempo de aquisição $\approx 0,8\text{s}$; tempo de espera após a aquisição (delay time) $\approx 3\text{s}$.

3.4.3 - Osmometria de Pressão de Vapor (VPO)

As massas molares numéricas médias (M_n) foram determinadas em um osmômetro Knauer, à temperatura de 318 K, utilizando-se tolueno P.A. como solvente e benzilo como padrão.

3.4.4 - Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os valores de M_w (massa molar ponderal média), M_n e polidispersão (M_w/M_n) foram obtidos por cromatografia de permeação em gel, num cromatógrafo líquido CG-480 C, ou num equipamento da Waters. O primeiro operou com colunas de 10^2 , 5×10^2 , 10^3 , 10^4 e 10^5 Å, à temperatura ambiente, usando-se detector de índice de refração, modelo CG 410, e registrador linear 1200. O segundo operou com colunas 2×10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 Å, à temperatura de 318 K, utilizando-se também o detector de índice de refração Waters, modelo 410. As curvas de calibração foram obtidas com padrões de poliestireno, de $1,25 \times 10^3$; $2,0 \times 10^3$; $4,0 \times 10^3$; $9,0 \times 10^3$; $3,5 \times 10^4$; $6,8 \times 10^4$; $1,7 \times 10^5$ e $4,7 \times 10^5$ g/mol, usando-se THF como solvente.

3.4.5 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises por calorimetria diferencial de varredura foram efetuadas em um equipamento DSC da Polymer Laboratories, modelo Plus V, ou num aparelho DSC da TA Instruments, modelo 2910. Observou-se o comportamento térmico das amostras entre 153 e 473 K, sob fluxo de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 K/min. Todas as amostras foram submetidas a duas corridas de aquecimento, sendo os valores de T_g determinados na segunda corrida.

3.4.6 - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas foram efetuadas em um equipamento DMA TA Instruments 983, a uma frequência de 1Hz, com taxa de aquecimento de 5 K/min.

3.4.7 - Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram efetuadas em uma termobalança Perkin Elmer, modelo TGS-2. As amostras foram analisadas entre 323 e 1173 K, a uma taxa de aquecimento de 20 K/min, sob fluxo constante de nitrogênio.

3.4.8 - Análise por Difração de Raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo XD 3A, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$, filtrada pelo níquel ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com uma tensão de 30 KV e corrente de 20 mA. Os polímeros sintetizados foram analisados, sob forma de pó, e a determinação do teor de material cristalino foi efetuada a partir da deconvolução das curvas dos difratogramas.

3.4.9 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e de Varredura (SEM)

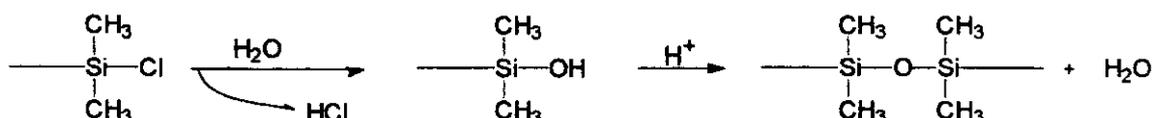
As análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio eletrônico Zeiss EM 902 enquanto que as análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram efetuadas em um microscópio eletrônico Jeol T 300.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Homopolímeros

4.1.1 - Caracterização Estrutural

A síntese de polissilarilenos a partir do monômero R_2SiCl_2 e de um derivado arila dihalogenado, através do acoplamento tipo Wurtz, pode levar à formação de segmentos contendo ligações Si-Si ou Ar-Ar, além do esperado Si-Ar, ao longo da cadeia polimérica^{12,21}. Por outro lado, quando tais polímeros são obtidos via intermediário di-Grignard, utilizando-se THF como solvente, verifica-se a abertura do anel do THF e a inserção deste segmento ao longo da cadeia polimérica¹⁹. Entretanto, para que sejam efetuadas as correlações entre estrutura e propriedades, é necessário que se tenha controle da polimerização, para se obter polímeros com estruturas bem definidas. Portanto, optou-se por sintetizar os policarbossilanos via reação de Grignard, utilizando-se éter etílico como solvente. Além disso, na síntese destes polímeros efetuou-se o bloqueio das cadeias poliméricas com grupos fenila, impedindo-se assim que grupos SiCl terminais gerassem, por hidrólise, grupos silanóis (SiOH). Estes poderiam sofrer condensação hidrolítica produzindo grupos Si-O-Si, o que resultaria em um efeito multiplicador da cadeia, conforme esquema a seguir:



A síntese de policarbossilanos, via reação de Grignard, leva geralmente à formação de polímeros de baixa massa molar, devido, principalmente, à dificuldade de formação do intermediário difuncional (di-Grignard), bem como à possibilidade de desativação do mesmo, em finais de cadeia, provavelmente devido a impedimento estérico²². De fato, pode-se observar na Tabela 1, que os polímeros obtidos por esta rota sintética (PSBF, PmSF, PpSF) apresentaram, efetivamente, baixos valores de Mn, sendo concordantes as determinações destes valores efetuadas por VPO e GPC.

Tabela 1 - Massas molares e polidispersão dos homopolímeros

Polímero	Estrutura do mero	Mn (VPO) (g/mol)	Mn (GPC) (g/mol)	Mw/Mn
PSBF	$4,4'C_6H_4C_6H_4SiMe_2$	1220	950	1,6
PpSF	$1,4C_6H_4SiMe_2$	1090	1150	1,2
PmSF	$1,3C_6H_4SiMe_2$	600	-	-
PSFS	$1,4Me_2SiC_6H_4SiMe_2O$	-	108000	1,57
PSFS-S	$1,4Me_2SiC_6H_4SiMe_2OSiMe_2O$	1100	2600	1,8

O PSFS foi obtido através da policondensação, em meio ácido, do 1,4-bis(hidroxidimetilsilil)benzeno (BHB), conforme descrito na Eq. 2. A água formada durante a reação foi retirada por refluxo azeotrópico, a fim de deslocar o equilíbrio da mesma no sentido da formação do polímero. De fato, o PSFS apresentou massa molar bem superior aos policarbossilanos descritos anteriormente.

PSFS-S, obtido a partir da policondensação entre BHB e diclorodimetilsilano, foi sintetizado na presença de dietilamina, com o objetivo de se reter o HCl liberado, sob a forma de cloridrato de dietilamina. Deste modo, tentou-se evitar rearranjos da cadeia polimérica, provocados pela presença de HCl do meio, o que poderia levar à formação de espécies de baixa massa molar. Entretanto, PSFS-S apresentou baixa massa molar, indicando que o HCl liberado não foi efetivamente retido, atuando na despolimerização da cadeia. A diferença entre os valores de Mn obtidos por GPC e VPO, neste caso, pode ter duas origens: os primeiros são relativos ao padrão de poliestireno (PS), e o PSFS-S pode apresentar conformação bem diferente deste padrão, comportando-se, em solução, de forma também diferente; o PSFS-S contém cerca de 6% de ciclos (D3 e D4), determinados por RMN ^{29}Si , que são moléculas pequenas, e que portanto, exercem grande influência sobre a análise por VPO, mas que não foram consideradas na determinação de Mn por GPC.

Na Figura 1 pode-se observar os espectros de FTIR para esta série de polímeros. A eficiência do bloqueio das cadeias poliméricas na síntese dos polissilarilenos pode ser evidenciada pela ausência de bandas nas regiões de aproximadamente 3450 e de 1100 a 1000 cm^{-1} , atribuídas aos grupos SiOH e SiOSi, respectivamente (Figura 1a-c). O espectro FTIR do PSFS, Figura 1d, apresentou uma banda intensa e relativamente estreita em 1070 cm^{-1} , atribuída aos grupos SiOSi dispostos de forma rigorosamente alternada aos grupos C_6H_4 pertencentes à cadeia principal do polímero. A presença de grupos silanóis terminais também pode ser evidenciada pela banda em 3450 cm^{-1} . No caso do PSFS-S, Figura 1e, observou-se um alargamento significativo da banda atribuída aos grupos siloxanos, se comparada àquela do espectro do PSFS, o que pode ser decorrente da maior incorporação destes grupos, e ainda, da forma não organizada dos mesmos ao longo da cadeia deste polímero. A absorção característica dos grupos SiOH também foi observada¹⁵.

Além das bandas características dos grupos SiOH e SiOSi, os polímeros também apresentaram as absorções esperadas para os grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ e arila. Na Tabela 2, encontram-se atribuídas as principais absorções desta série de polímeros.

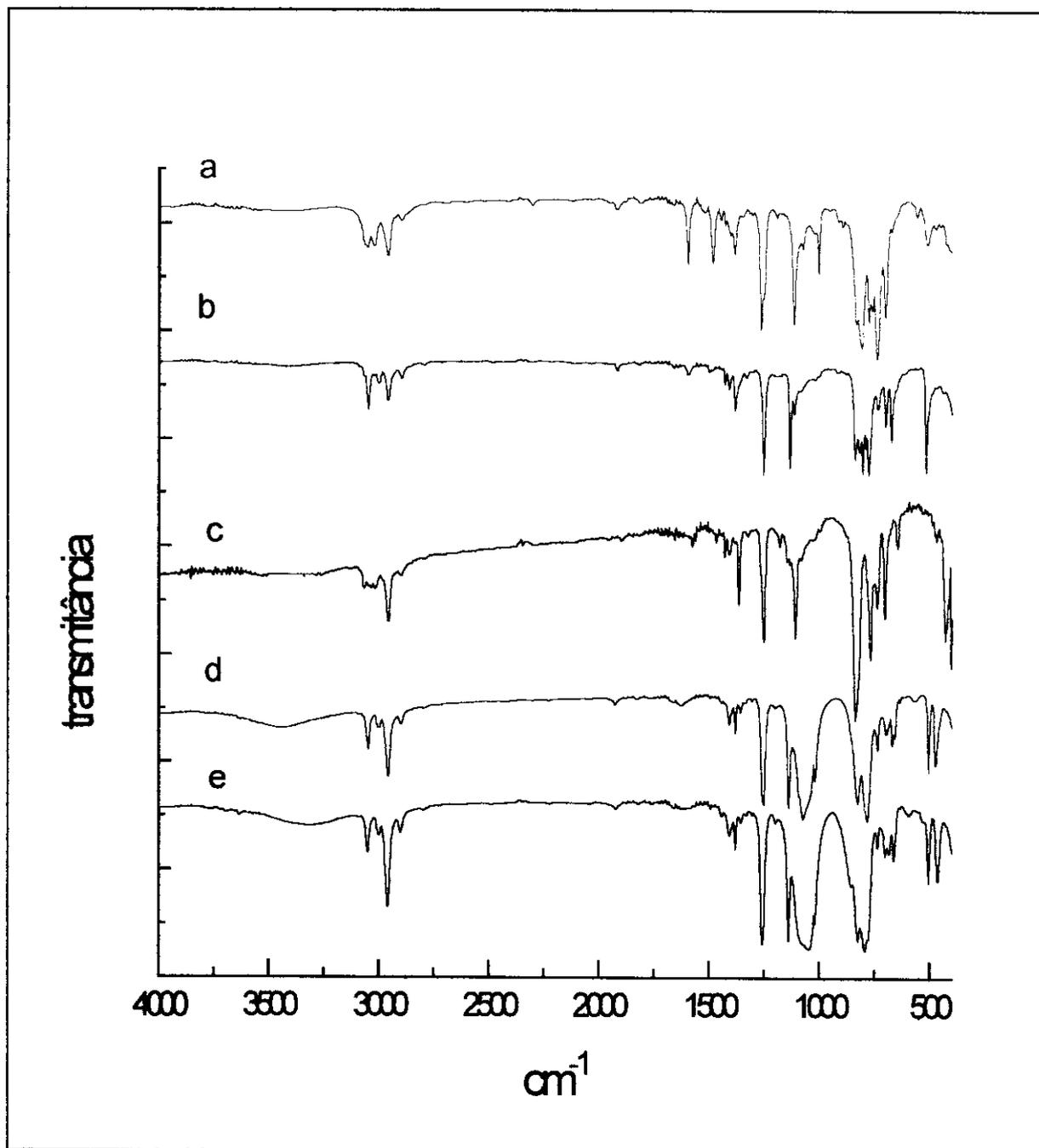


Figura 1 Espectros FTIR dos homopolímeros (filme sobre janela de KBr):
a- PSBF b- PpSF c- PmSF d- PSFS e- PSFS-S

Tabela 2 - Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR dos homopolímeros, em número de onda (cm^{-1}) ^{15,19,56-58}

PSBF	PpSF	PmSF	PSFS	PSFS-S	Atribuição
			3450	3380	ν O-H (SiOH)
3050	3048	3040	3046	3049	ν C-H (arila)
2958	2948	2950	2955	2958	ν C-H [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]
1383	1360	1376	1380	1376	δ C-H [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]
1260	1246	1247	1250	1254	δ C-H [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]
1112	1130	1110	1134	1136	δ C-H (Si-arila)
			1073	1050	ν SiOSi
	832	838	834	825	ρ CH_3 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]
805		803		794	
775	765	770	782		ν Si-C
738		733	734	736	

onde, ν = estiramento; ρ = "rocking" ; δ = deformação

A análise dos espectros de RMN ^1H dessa série de polímeros, Figura 2, revelou um sinal em 0,50 ppm atribuído aos grupos SiMe_2 , alternados aos grupos arilas, pertencentes ao PSBF, PmSF e PpSF. Já no PSFS os grupos SiMe_2 provenientes da policondensação das unidades BHB, foram os responsáveis pelo sinal em 0,30 ppm, enquanto que no espectro do PSFS-S verificou-se além deste último, outro sinal em 0,06 ppm atribuído aos grupos SiMe_2 provenientes de grupos siloxanos, $-\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2-$, oriundos da condensação de uma unidade BHB com diclorodimetilsilano.

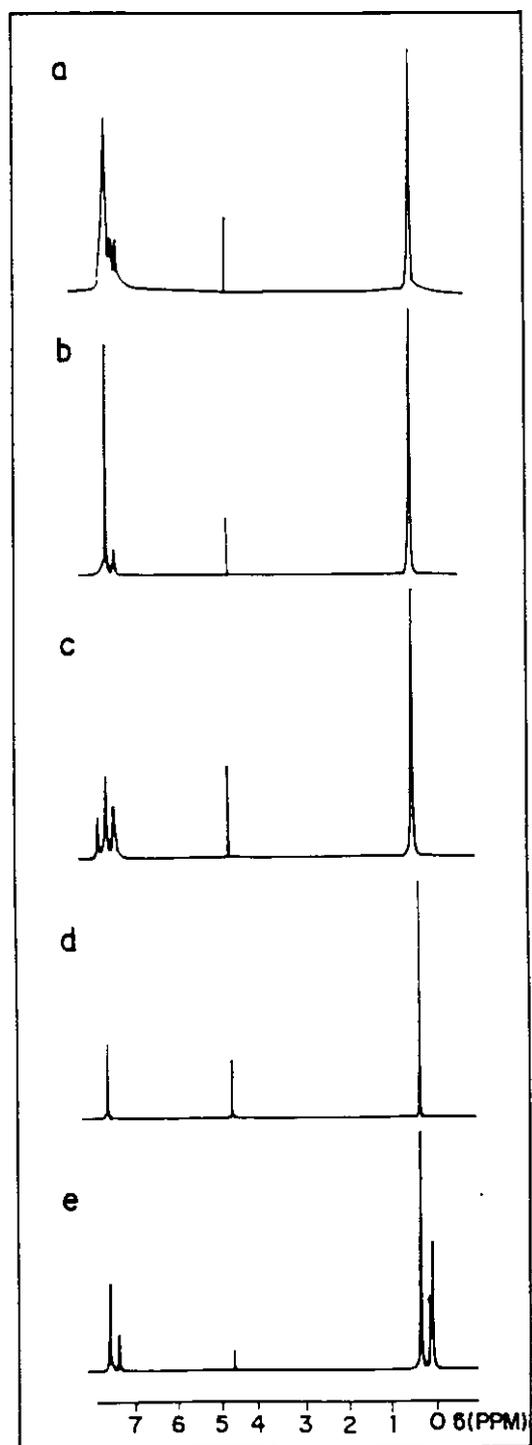


Figura 2 Espectros de RMN ^1H dos homopolímeros em CCl_4 (D_2O como padrão interno): a- PSBF b- PpSF c- PmSF d-PSFS e-PSFS-S

A região correspondente aos prótons aromáticos é um pouco mais complexa, especialmente no caso do PSBF, onde se observou um sinal largo, entre 7,0 e 7,5 ppm, atribuído aos prótons da cadeia e do grupo de bloqueio (fenila). Para o PpSF observou-se dois sinais nesta região em 7,25 e 7,50 ppm. A partir do espectro de RMN ^{13}C desse composto, e utilizando-se cálculos de deslocamento químico, baseados no efeito de diferentes substituintes sobre o valor de δ (^{13}C) em compostos aromáticos, foi possível se fazer a atribuição dos carbonos pertencentes à cadeia polimérica e aos grupos fenila terminais. Obteve-se então, um espectro bidimensional (HETCOR) $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ para o PpSF (Figura 3), podendo-se atribuir, com segurança, os prótons pertencentes aos grupos terminais e à cadeia polimérica.

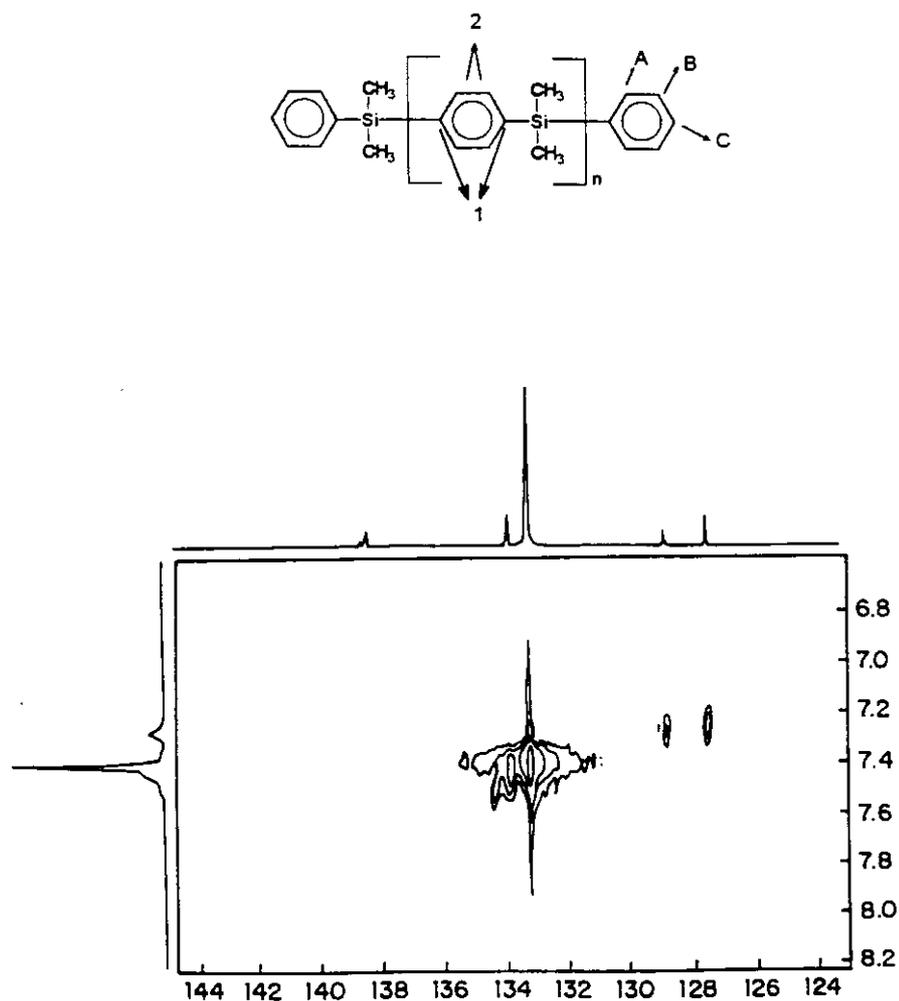


Figura 3 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ RMN HETCOR para o PpSF (região aromática)

Tendo-se estas informações foi também possível se confirmar o valor da massa molar deste composto, através da integração dos sinais obtidos no espectro de RMN ^1H , utilizando-se a Eq. 4:

$$M_n = 212 + 134n \quad \text{Eq. 4}$$

onde 212 equivale à massa dos grupos de bloqueio, 134 equivale à massa do mero e n corresponde ao grau de polimerização. Este último pode ser calculado através de $n = (3I^a - 2I^b) / 2I^b$, sendo I^a = integral do sinal em 7,50 ppm e I^b = integral do sinal em 7,25 ppm.

O valor de massa molar determinado por RMN ^1H ($M_n=1150$ g/mol) está de acordo com os valores encontrados por GPC e VPO (1150 e 1090 g/mol, respectivamente).

O PmSF apresentou três sinais correspondentes aos prótons aromáticos, em 7,25, 7,50 e 7,60 ppm. A atribuição destes foi efetuada a partir do espectro bidimensional (HETCOR) $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (Figura 4).

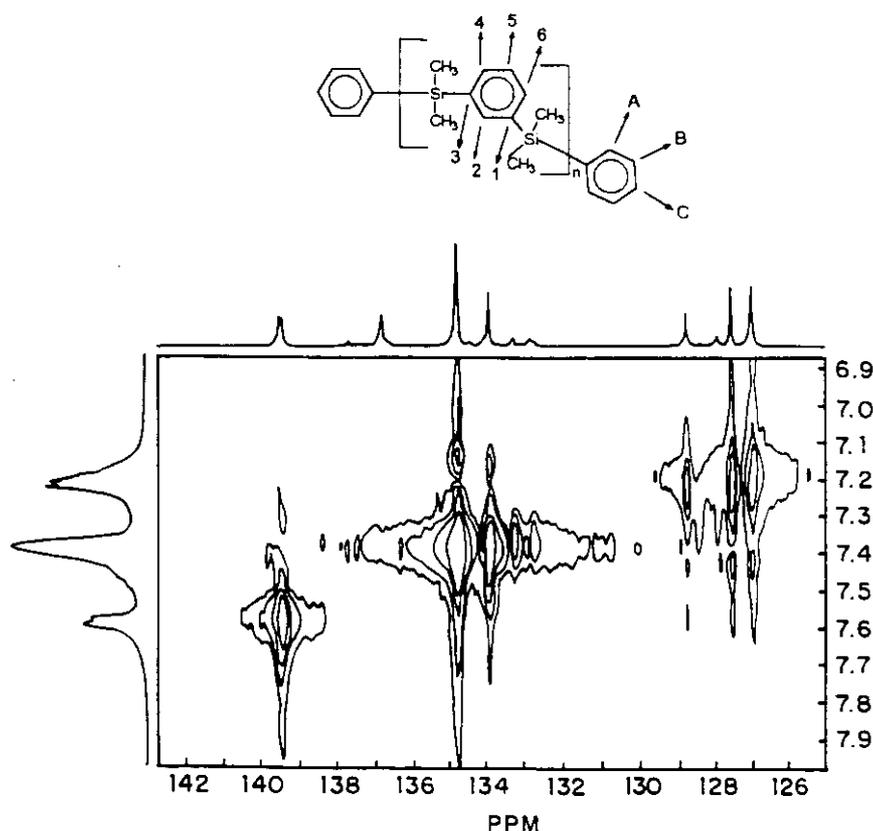
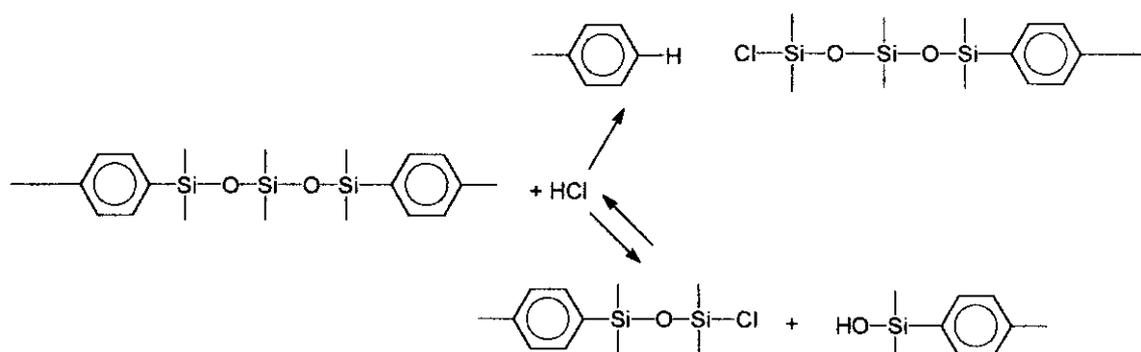


Figura 4 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ RMN HETCOR para o PmSF (região aromática)

Da mesma forma que foi descrito anteriormente para o PpSF, pode-se também determinar a massa molar deste composto através do RMN ^1H , pela Eq. 4, onde $n = 6I^c/(I^b - I^c)$, sendo I^c = integral em 7,60 ppm e I^b = integral em 7,25 ppm. Entretanto, nesse caso, o valor calculado ($M_n = 1130$ g/mol) foi bem superior ao encontrado experimentalmente por VPO (600 g/mol). Isso sugeriu a existência de um número menor de prótons aromáticos de bloqueio, em relação ao esperado, resultando em um valor calculado para o grau de polimerização n , maior, e portanto, maior massa molar. Provavelmente, neste caso, a policondensação envolvendo espécies meta-substituídas levou também à ciclização da cadeia polimérica, impedindo o crescimento da mesma. Portanto, a presença de macromoléculas cíclicas, juntamente com lineares, e portanto bloqueadas, pode ser responsável pela baixa massa molar apresentada pelo PmSF, e pela diferença entre o valor determinado experimentalmente e calculado por RMN ^1H .

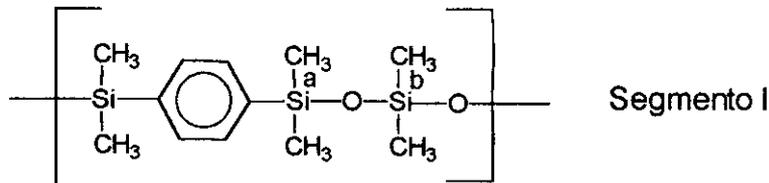
O espectro RMN ^1H do PSFS apresentou um único sinal para os prótons fenílicos em 7,45 ppm. Já o do PSFS-S apresentou um sinal majoritário em 7,45 ppm, atribuído aos prótons aromáticos da cadeia polimérica, e outro em 7,25 ppm atribuído aos prótons pertencentes a grupos fenila terminais. Como neste caso não foi efetuada reação de bloqueio, a presença destes grupos sugere uma possível degradação da cadeia, catalisada pelo HCl, conforme apresentado no esquema a seguir:



O ataque do HCl à cadeia do polímero pode ser o responsável pelo baixo valor de massa molar e pelos rearranjos da mesma, os quais levaram à formação de diferentes segmentos, conforme será discutido mais adiante.

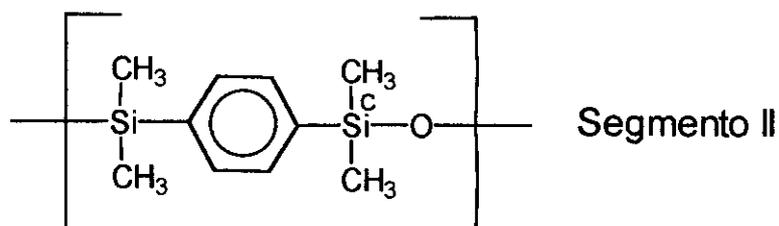
A ressonância magnética nuclear de ^{29}Si é uma técnica muito útil ao estudo de compostos organossilanos, sendo particularmente importante na caracterização estrutural de polímeros de silício. Entretanto, muitas vezes torna-se difícil obter espectros com boa razão sinal/ruído, devido aos elevados tempos de relaxação spin-rede (T_1) ($T_1 = 74$ s para o PDMS) e ao efeito nuclear Overhouse (NOE) negativo, apresentados pelo núcleo de ^{29}Si ⁵⁴. Para contornar tal problema, utilizou-se a técnica “gated decoupling” e adicionou-se uma pequena quantidade de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ à solução de medida, a fim de diminuir os tempos de relaxação e suprimir o efeito NOE (para maiores detalhes, veja Apêndice A).

Observando-se os espectros de RMN ^{29}Si desta série de polímeros, Figura 5, verificou-se que PSBF, PmSF e PpSF apresentaram um único sinal em -8,3 ppm, enquanto que o deslocamento observado para PSFS foi em -1,3 ppm. Entretanto, o espectro do PSFS-S foi um pouco mais complexo. Esperava-se inicialmente apenas dois sinais, um em -2,6 ppm, atribuído ao Si^a , e outro em -19,7 ppm, atribuído ao Si^b , descritos no segmento estrutural I, apresentado abaixo.

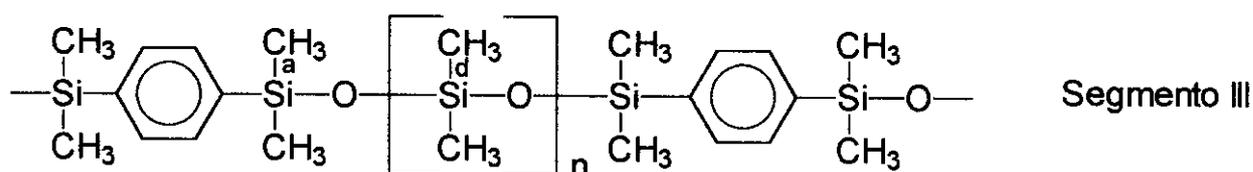


Além destes, pode-se observar a presença de outros sinais, sugerindo uma maior desorganização para a cadeia polimérica.

Como já discutido anteriormente, o HCl liberado na condensação do BHB e diclorodimetilsilano, pode também catalisar a condensação de unidades do BHB, levando à formação de segmentos II, responsáveis pelo sinal em -1,3 ppm (Si^c).



Por outro lado, na condensação de unidades de BHB, ocorreu liberação de água, a qual promoveu a hidrólise do diclorodimetilsilano, levando à formação de oligômeros cíclicos e/ou lineares de dimetilsiloxano. A presença de oligômeros cíclicos do tipo D₃ e D₄ pode ser comprovada através dos sinais em -9,9 e -20,3 ppm, respectivamente. Oligômeros lineares podem se ligar à cadeia em crescimento, levando à formação de segmentos III, responsáveis pelos deslocamentos químicos observados em -20,9 e -22,0 ppm, correspondentes ao Si^d, quando n igual a dois ou três, respectivamente.



A porcentagem dos diferentes segmentos constituintes do PSFS-S foi determinada com base nas integrais do espectro de RMN ²⁹Si, obtendo-se os seguintes valores:

segmento	composição (%)
I	64
II	15
III (n=2)	12
III (n=3)	3
D3	2
D4	4

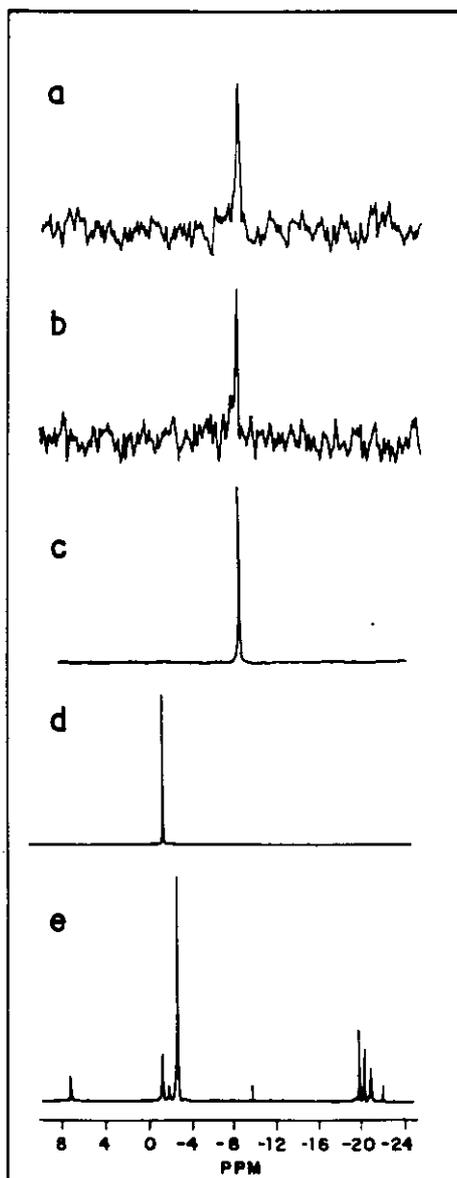


Figura 5 Espectros de RMN ^{29}Si para os homopolímeros em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1), na presença de $\text{Cr}(\text{acac})_3$: a- PSBF b- PpSF c- PmSF d- PSFS e- PSFS-S

Deste modo, a policondensação de BHB com diclorodimetilsilano levou à formação de um polímero com predominância de segmentos alternados (segmento I), e a uma quantidade significativa de outros, gerados pela aleatoriedade desta policondensação.

4.1.2 - Análise da Correlação Estrutura-Propriedades

Uma vez sintetizada e caracterizada esta série de polímeros, efetuou-se a correlação entre suas estruturas e suas correspondentes propriedades. Na Tabela 3 pode-se observar alguns dados referentes ao comportamento térmico e à cristalinidade dos homopolímeros. Verificou-se que houve um aumento na Tg dos polímeros decorrentes do aumento da rigidez da cadeia polimérica, representado no limite pelo PSBF. A substituição do grupo bifenila por *p*- ou *m*-fenileno leva a um aumento da flexibilidade da cadeia, provocando queda nos valores de Tg. Resultados semelhantes foram encontrados por Lenz e colaboradores na análise de polímeros do tipo silarileno-siloxano⁸. O fato do PmSF apresentar Tg inferior ao PpSF pode ser atribuído ao maior volume livre entre as cadeias do PmSF, decorrentes da substituição nas posições 1 e 3 do anel aromático e à menor massa molar apresentada por este polímero.

De um modo geral, a Tg de uma série homóloga de polímeros aumenta assintoticamente com o aumento do grau de polimerização. Este comportamento deve-se principalmente à contribuição dos grupos terminais sobre o volume livre^{59,60}. Em virtude dos grupos fenila terminais apresentarem liberdade de movimento superior aos análogos inseridos na cadeia, ocupam um maior espaço, contribuindo para o aumento do volume livre entre as cadeias, e, conseqüentemente, acarretando queda nos valores de Tg. Com o aumento da massa molar, ocorre uma diminuição da quantidade relativa dos grupos terminais no polímero, e a Tg passa a ser pouco afetada pela mesma.

O efeito da introdução de segmentos siloxanos, altamente flexíveis, pode ser observado no PSFS. Verificou-se que, mesmo apresentando alta massa molar, o valor da Tg foi significativamente inferior ao do PpSF. No PSFS-S a presença de uma quantidade maior de segmentos siloxanos, além da presença de pequenas moléculas (D₃ e D₄) que podem atuar como plastificantes, foram responsáveis por um valor bem inferior de Tg.

Tabela 3 Temperatura inicial de degradação (Td), valores das temperaturas de transição vítrea (Tg) e de fusão (Tm) e porcentagem de cristalinidade (% Crist.) para os homopolímeros

Polímero	Td (K)	Tg (K)	Tm (K)	% Crist. (XRD)
PSBF	568	360	-	-
PpSF	603	307	410-421	30
PmSF	533	261	-	-
PSFS	698	258	402	45
PSFS-S	478	215	-	-

Td = temperatura correspondente a 3% de perda de massa

Na análise por DSC dessa série de polímeros, verificou-se que PpSF e PSFS apresentaram pico de fusão, indicando que estes polímeros são parcialmente cristalinos. Isso pode ser confirmado através da análise por difração de raios-X, Figura 6, e microscopia eletrônica de transmissão, Figura 7.

A presença de anéis aromáticos em planos diferentes provavelmente dificultou a cristalização do PSBF. Já no PmSF, em virtude das diferentes conformações que a cadeia polimérica pode assumir, não houve a orientação necessária para que se verificasse a formação de regiões cristalinas. No PSFS-S, o fato dos grupos siloxanos não se encontrarem em uma sequência ordenada ao longo da cadeia, além do fato desta ser formada por diferentes segmentos, impediu também a cristalização.

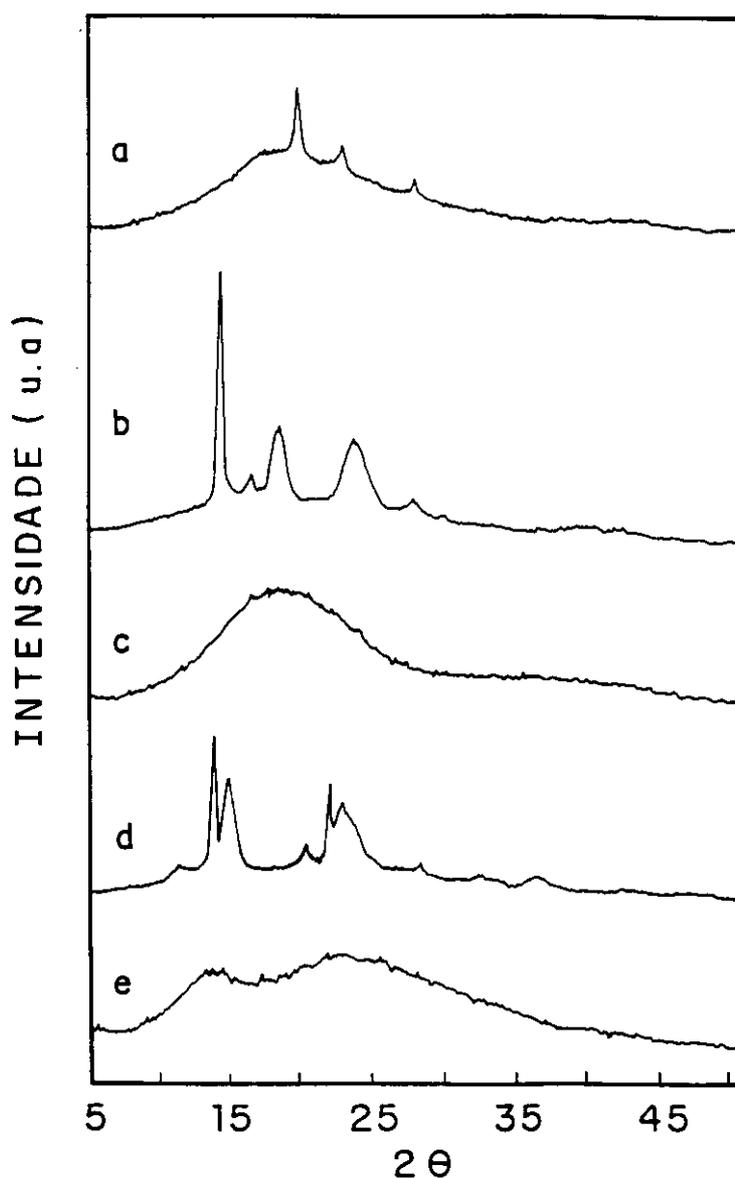


Figura 6 - *Difratogramas de raios-X dos homopolímeros: a- PSBF b- PpSF c- PmSF d- PSFS e- PSFS-S*

PpSF e PSFS, polímeros nos quais o Si e as unidades arilênicas estão em sequência bem ordenada ao longo da cadeia, são parcialmente cristalinos. Neste caso, a presença dos anéis aromáticos deve ter contribuído para aumentar as forças intercadeias, favorecendo assim a cristalização dos mesmos.

Na análise destes polímeros por TEM, Figura 7, verificou-se que o PSFS cristalizou sob a forma de esferulitos (7a), enquanto que o PpSF apresentou duas estruturas cristalinas secundárias, uma lembrando esferulitos e outra dendritos (7b). Esta pode ser a razão pela qual o PpSF apresentou uma larga faixa de temperatura de fusão (373 a 433 K), com máximos em 410 e 421 K, enquanto que o PSFS mostrou uma faixa mais estreita (383 a 408 K).

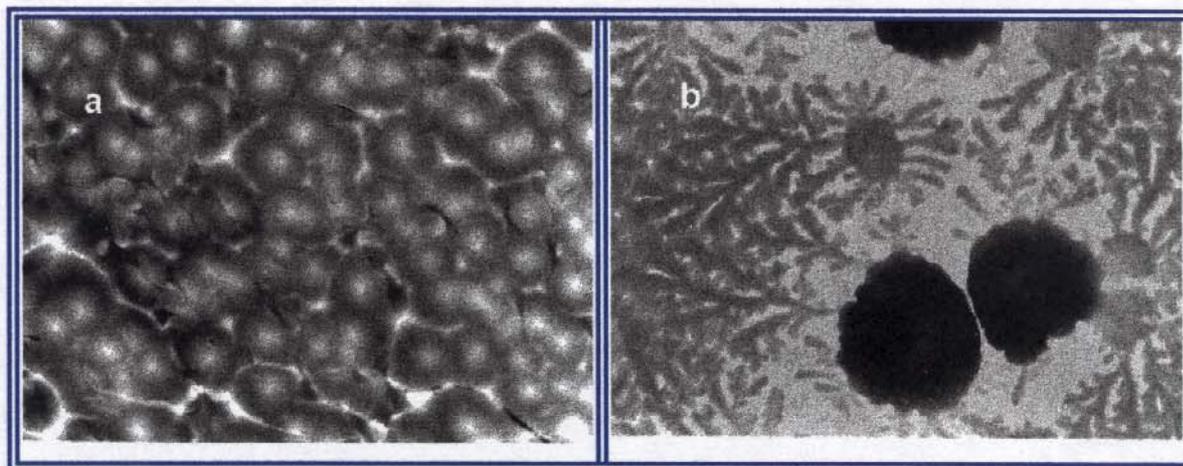
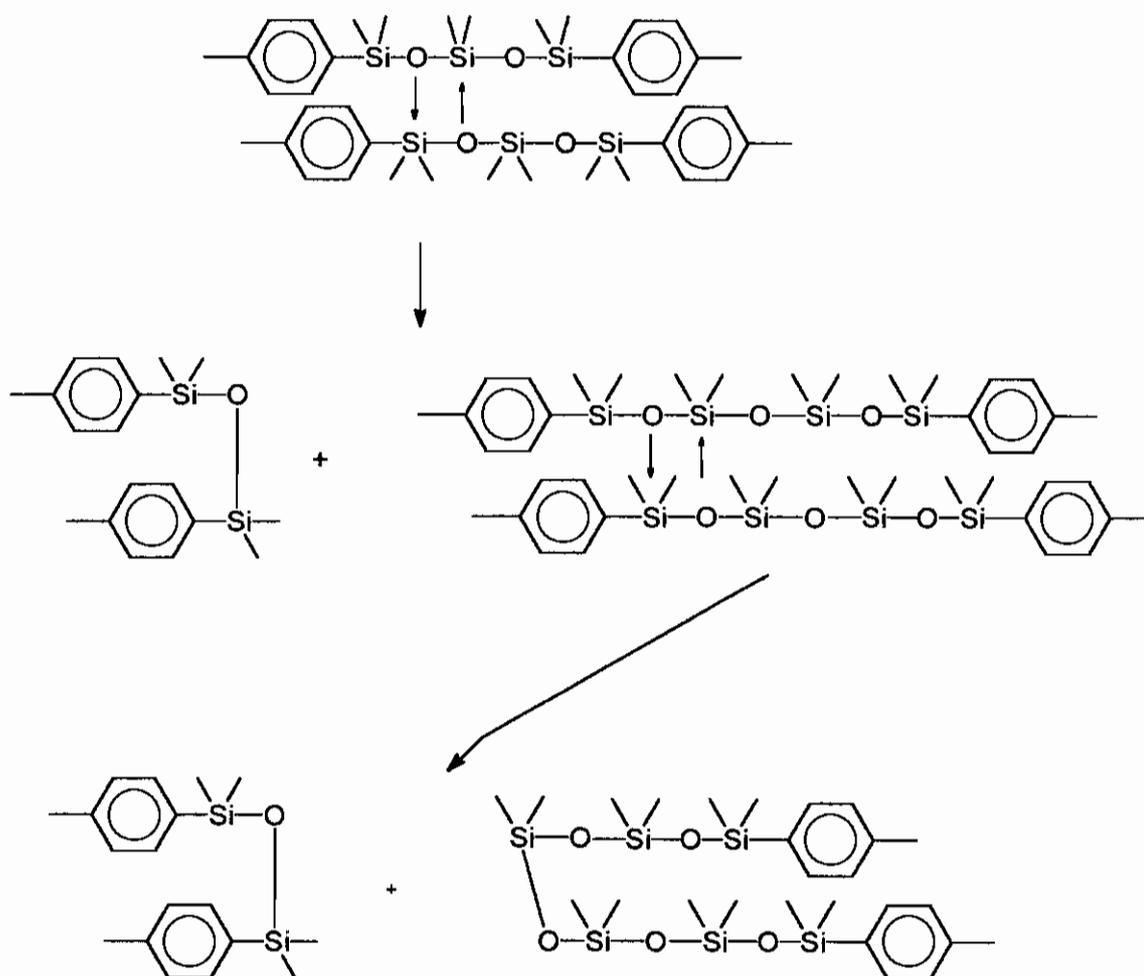


Figura 7 Micrografia eletrônica de transmissão de filmes finos dos homopolímeros, obtidos por evaporação lenta do solvente: a- PSFS b- PpSF

A estabilidade térmica de uma substância qualquer depende principalmente da força das ligações químicas entre os átomos constituintes da molécula⁶¹. A força destas ligações, que dependem dos átomos envolvidos, determinará a temperatura na qual as mesmas sofrerão ruptura, como resultado da dissociação ou de outra reação causada pelo efeito do calor ou por outros agentes químicos. No caso de polímeros, a presença de outros fatores, como a sequência de átomos na cadeia principal, a natureza dos substituintes, a massa molar, etc..., podem também afetar a estabilidade térmica dos mesmos.

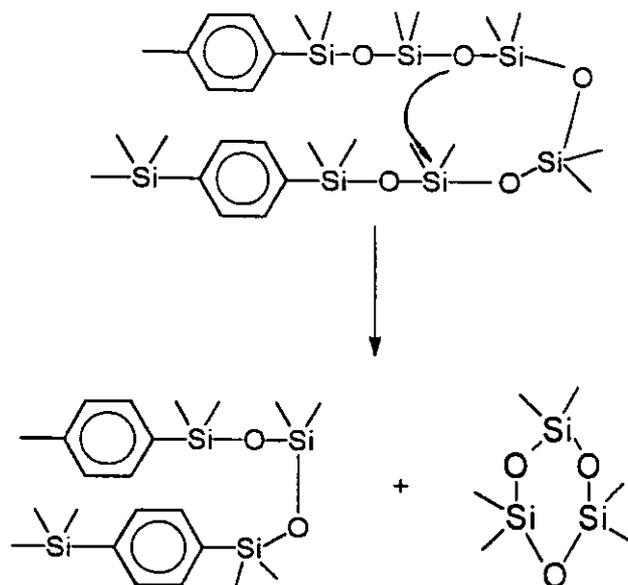
Com relação à estabilidade térmica dos polímeros descritos, Figura 8, observou-se que apenas o PSFS-S apresentou dois estágios de degradação, sendo o primeiro atribuído à eliminação de oligômeros cíclicos ou lineares de dimetilsiloxano, os quais podem ter sido formados por reações inter e/ou

intramoleculares, além da pequena quantidade de ciclos já presente na amostra. A análise deste polímero, efetuada por RMN ^{29}Si , sugeriu que não há longos segmentos de dimetilsiloxano ao longo da cadeia principal do mesmo, de forma que as reações intramoleculares não deveriam, a princípio, ser as responsáveis pela formação das espécies voláteis. Portanto, devem estar ocorrendo rearranjos intermoleculares, a temperaturas inferiores à do início da perda de massa, levando à incorporação de segmentos siloxanos mais longos na cadeia do PSFS-S. Posteriormente, tais segmentos podem sofrer rearranjos intramoleculares, através da clivagem da ligação Si-O, e formar oligômeros voláteis. Os rearranjos intermoleculares podem ser representados por:



Tais rearranjos podem não afetar significativamente a massa molar dos polímeros, mas alteram a sequência dos grupos ao longo de sua cadeia. Corriu⁶², analisando silarileno-siloxanos por DSC, TGA e RMN ^{29}Si , comprovou que tais rearranjos ocorrem a temperaturas inferiores à degradação dos mesmos. Por outro

lado, o rearranjo intramolecular descrito a seguir, leva à cisão da ligação Si-O e à diminuição da massa molar, com eliminação de oligômeros voláteis.



Os demais polímeros (PmSF, PSBF, PpSF, PSFS) apresentaram apenas um estágio de degradação.

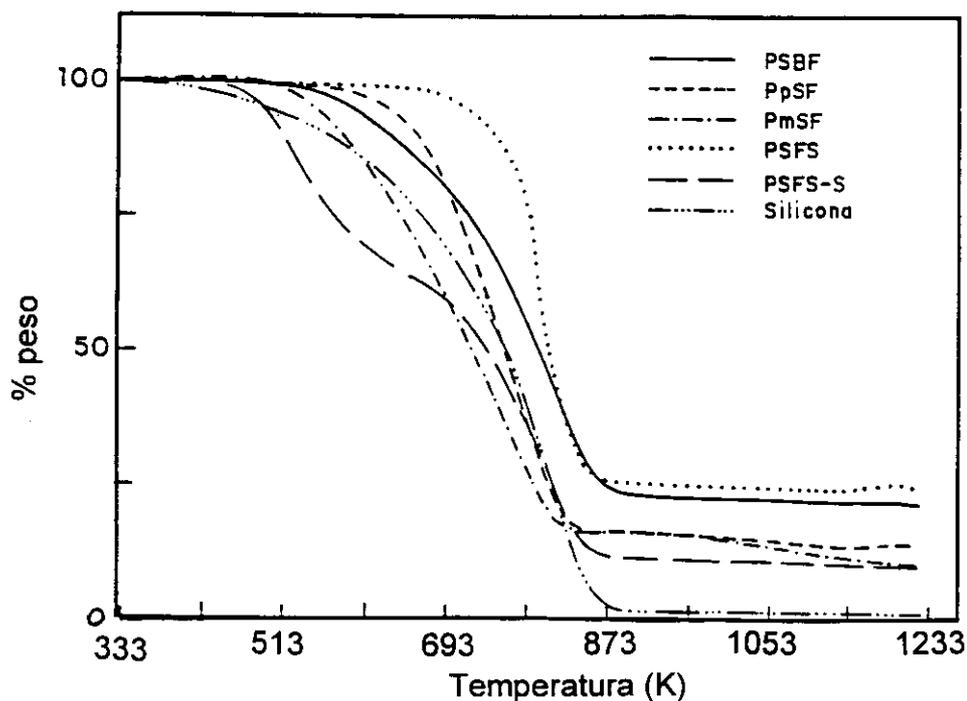


Figura 8 Curvas de TGA obtida para os homopolímeros, 20 °C/min, sob N₂

Ikeda⁶³ determinou a energia de ativação para a degradação do PpSF e PSFS, e verificou que estes polímeros apresentam dois valores para esta energia: o primeiro, no estágio inicial de degradação, com energia de ativação de 163,2 KJ/mol, é atribuído à clivagem das ligações Si-C (metila); o segundo, com energia de ativação de 188,3 KJ/mol, está associado a um estágio mais avançado de perda de massa, e é atribuído à clivagem das ligações Si-C (aromático). O fato da energia de ativação para a ruptura das ligações da cadeia principal ser mais elevada, é usualmente atribuído à possibilidade de retrodoação envolvendo os orbitais 3d do Si e o anel aromático, aumentando assim a força da ligação Si-C (fenila). Além disso, as ligações Si-O do PSFS não são clivadas durante o processo inicial de perda de massa deste polímero, pois tem energia de ligação (443,5 KJ/mol) superior à do Si-C (313,8 KJ/mol). Portanto, para PSBF, PmSF, PpSF e PSFS, a degradação deve se iniciar pela ruptura das ligações Si-CH₃, com posterior clivagem das ligações Si-C (fenila). Entretanto, em polímeros que possuem longos segmentos de dimetilsiloxano (tipo PDMS) verificou-se que a energia de ativação para o processo de despolimerização é baixa, cerca de 167,4 KJ/mol, e que a ligação Si-O está envolvida neste processo. Isto sugere que a despolimerização é governada principalmente por fatores cinéticos, e não pelas energias de ligação. Alguns autores⁶⁴ sugerem que os átomos de Si destes polímeros utilizam os orbitais 3d vazios para formar estados de transição pentacoordenados, energeticamente favoráveis. Possivelmente, o processo se inicia por ataque nucleofílico de um terminal de cadeia OH ou do O de segmentos próximos constituídos por SiOSi, ao silício da cadeia polimérica⁶⁴.

Tais considerações também são válidas para polímeros do tipo PSFS-S, desde que constituídos por segmentos siloxanos com tamanho superior a três ou quatro unidades de Si-O, os quais são apropriados para gerar ciclos D₃ ou D₄, termodinamicamente favorecidos em relação à cadeia polimérica. Outro fato importante a considerar é que o aumento da rigidez da cadeia polimérica, provocado pela inserção de grupos arilênicos, restringe os movimentos da mesma, minimizando os rearranjos moleculares e impedindo a ciclização. Neste caso, o processo degradativo passa a ser governado pelas energias de ligação.

As diferenças encontradas nas temperaturas iniciais de degradação do PpSF, PmSF, PSFS e PSBF podem ser explicadas pelas variações das massas molares e pela polidispersidade das massas destes polímeros, pois a volatilidade de

oligômeros, que podem estar presentes, constitui-se em fator determinante no processo inicial de perda de massa. Noltes e Kerk²¹ obtiveram curvas de perda de massa em função da temperatura para PpSF, de diferentes massas molares, e observaram que o aumento no grau de polimerização acarretava aumento na temperatura inicial do processo de perda de massa. Esta é mais uma razão pela qual o PSFS apresenta estabilidade térmica superior aos demais polímeros desta série, enquanto que PmSF começa a perder massa a temperaturas mais baixas.

4.2 - Estudo dos Copolímeros Aleatórios

4.2.1 - Caracterização Estrutural

Uma vez sintetizada e caracterizada uma série de polímeros, variando de polissilarileno a poli(silarilenos-siloxanos), para os quais se estudou a influência do grupo arila e do teor de grupos siloxanos sobre algumas propriedades dos mesmos, iniciou-se o estudo de polissilarilenos do tipo poli(p-dimetilsilfenileno) contendo diferentes teores de grupos siloxanos, distribuídos aleatoriamente, ao longo da cadeia polimérica. Esses polímeros foram obtidos a partir da reação entre o reagente di-Grignard, provindo da reação entre p-dibromobenzeno e Mg, e diclorodimetilsilano, porém sem efetuar o bloqueio das cadeias poliméricas. Desta forma, cadeias contendo grupos SiCl terminais puderam gerar, após hidrólise, grupos SiOH, os quais sendo susceptíveis à condensação hidrolítica, levaram à incorporação de segmentos siloxanos ao longo da cadeia. Além disso, os grupos silanóis terminais podem reagir com possíveis resíduos de diclorodimetilsilano, levando à formação de blocos de dimetilsiloxano entre os segmentos do policarbossilano.

Observando-se os espectros de FTIR desta série de polímeros, Figura 9, verificou-se a presença de grupos silanóis terminais, evidenciados pela presença da absorção larga centralizada em aproximadamente 3450 cm^{-1} (Figura 9a e 9b). Já a intensidade relativa da banda larga com máximo em 1080 cm^{-1} , atribuída aos grupos SiOSi, forneceu uma idéia qualitativa da composição dos copolímeros, sugerindo que a amostra PA 1 é a que possui maior quantidade destes, o que foi confirmado por medidas de RMN ^{29}Si e ^1H .

Através dos espectros de RMN ^{29}Si , Figura 10, pode-se avaliar quais eram os segmentos que compunham as cadeias desta série de polímeros, e através das integrais dos espectros pode-se determinar qual a porcentagem molar destes segmentos (A-D), sendo os resultados apresentados na Tabela 4.

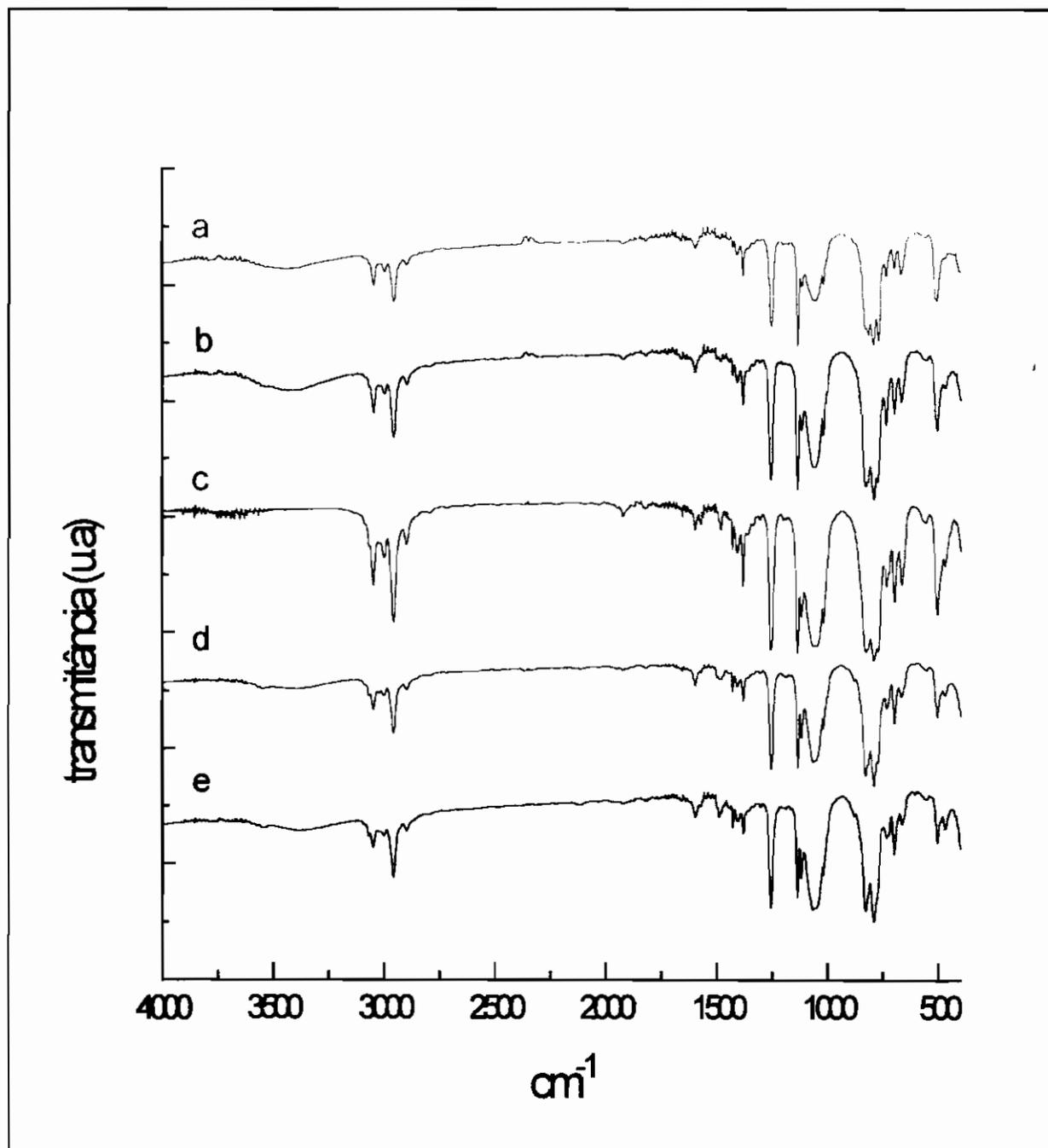


Figura 9 Espectros FTIR para os copolímeros aleatórios (filme sobre janela de KBr) a- PA 5 b- PA 4 c- PA 3 d- PA 2 e- PA 1

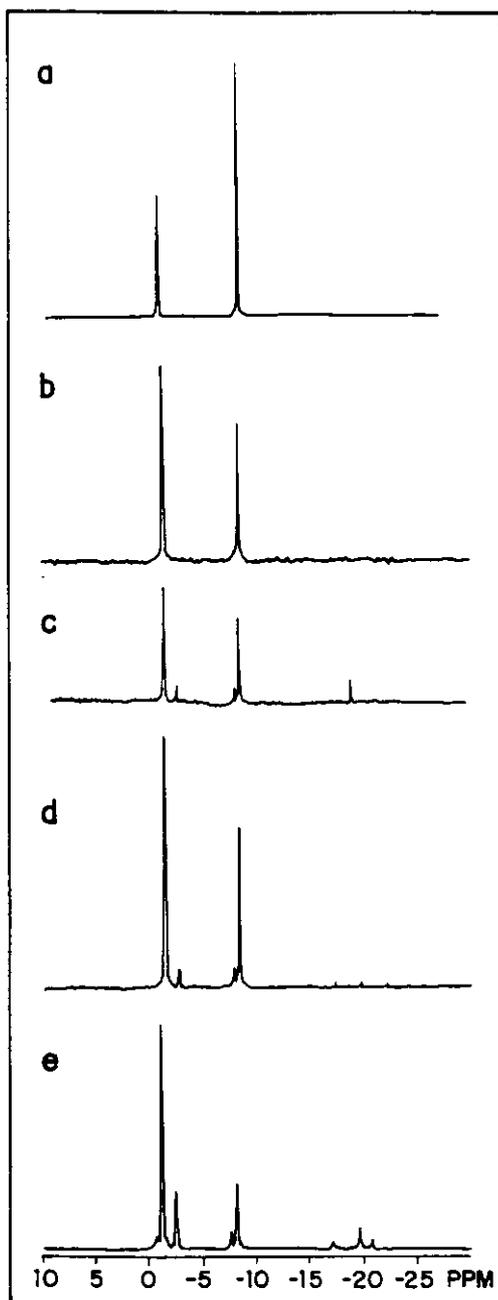


Figura 10 Espectros de RMN ^{29}Si dos copolímeros aleatórios, em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1), na presença de $\text{Cr}(\text{acac})_3$: a- PA 5 b- PA 4 c- PA 3 d- PA 2 e- PA 1

Tabela 4 Atribuição dos principais picos dos espectros de RMN ^{29}Si e porcentagem dos diferentes segmentos que compõem os copolímeros aleatórios²⁷

Segmento	Estrutura
A	$\text{Me}_2\text{Si}^1\text{Ar}$
B	$\text{Me}_2^2\text{SiArSi}^2\text{Me}_2\text{O}$
C	$\text{Me}_2^3\text{SiArSi}^3\text{Me}_2\text{OSi}^4\text{Me}_2\text{O}$
D	$\text{Me}_2^3\text{SiArSi}^3\text{Me}_2\text{OSi}^5\text{Me}_2\text{OSi}^6\text{Me}_2\text{O}$

$\delta(\text{ppm})$	Atribuição	Composição dos Copolímeros (% molar)					
		PA 1	PA 2	PA 3	PA 4	PA 5	PpSF
-	-						
-8,3	Si^1	36	56	55	66	79	100
-1,3	Si^2	54	42	41	34	21	
-2,6	Si^3	10	02	04			
-19,7	Si^4	8	02	04			
-20,9	Si^5	2					

Pode-se comprovar que, de fato, a amostra PA 1 é a que possui maior quantidade de grupos siloxanos ao longo da cadeia polimérica, conforme sugerido anteriormente pelos resultados dos espectros FTIR.

Conhecendo-se a atribuição dos picos nos espectros de RMN ^{29}Si , efetuou-se, através de um espectro bidimensional (^1H , ^{29}Si COLOC), Figura 11, a atribuição dos prótons metílicos, correspondentes ao Si^1 em 0,50 ppm e aos Si^2 e Si^3 em 0,30 ppm. O sinal em 0,06 ppm corresponde aos grupos metila do Si^4 e Si^5 dos segmentos C e D.

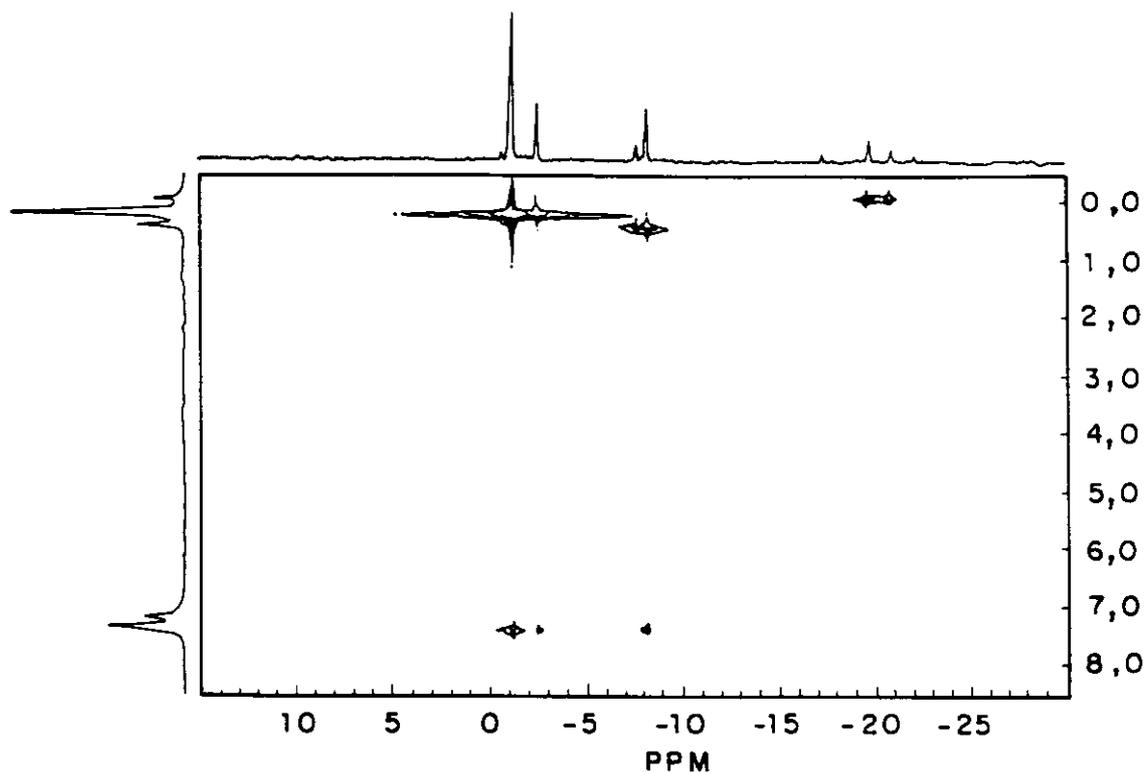


Figura 11 Espectro bidimensional ^1H , ^{29}Si COLOC, $J^2 = 10 \text{ Hz}$, PA 1

Uma vez conhecida a atribuição dos diferentes grupos metila, pode-se determinar a composição dos copolímeros através da integral dos espectros de RMN ^1H , Figura 12, sendo que os valores encontrados estão de acordo com aqueles determinados a partir dos espectros de RMN ^{29}Si .

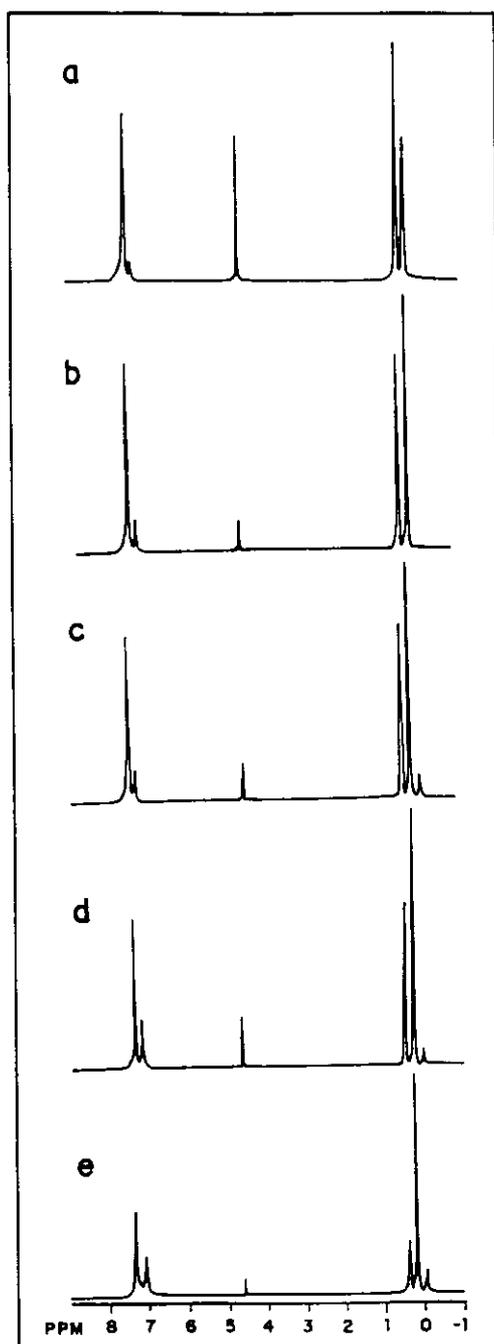


Figura 12 Espectros de RMN ^1H dos copolímeros aleatórios em CCl_4 (D_2O como padrão interno): a- PA 5 b- PA 4 c- PA 3 d- PA 2 e- PA 1

4.2.2 - Análise da Correlação Estrutura-Propriedades

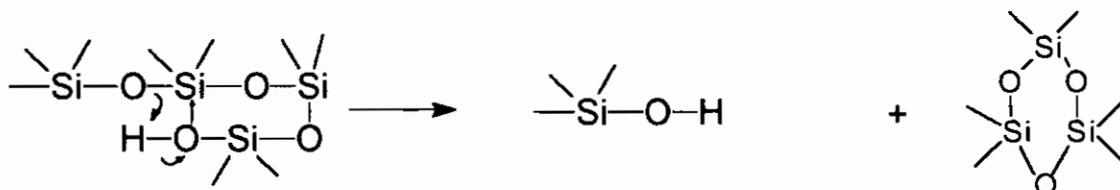
Na Tabela 5 pode-se observar alguns dados relativos ao comportamento térmico e massa molar destes copolímeros. O aumento da massa molar e da rigidez da cadeia polimérica, representado no limite pela amostra PA 5, levou a um aumento acentuado nos valores de Tg. Observando-se amostras de massas molares semelhantes (PA 1 e PA 2 ou PA 3 e PA 4), pode-se perceber que, aquelas que apresentaram um teor maior de grupos rígidos (segmento A, Tabela 4) exibiram um valor maior de Tg. Por outro lado, em amostras com composições semelhantes (PA 2 e PA 3), pode-se verificar diferenças nos valores de Tg decorrentes das diferentes massas molares apresentadas pelas mesmas. Esta foi mais uma evidência da influência da massa molar sobre a Tg destes polímeros.

Tabela 5 -Massas molares e valores de Tg e de temperatura inicial de perda de massa (Td) para os copolímeros aleatórios

Polímero	Mn (VPO) (g/mol)	Tg (K)	Td (K) 3% perda massa
PA 1	750	230	463
PA 2	740	242	473
PA 3	1200	255	503
PA 4	1260	270	553
PA 5	2100	305	643

Observou-se também que o aumento da rigidez da cadeia e da massa molar provocou um acréscimo no valor de Td, contribuindo para uma melhora na estabilidade térmica dos polímeros. Amostras com segmentos siloxanos mais longos (PA 1) podem sofrer rearranjos inter e/ou intramoleculares, a temperaturas relativamente baixas, levando à exclusão de ciclos voláteis da cadeia do polímero. É importante salientar que, neste caso, os polímeros possuem grupos SiOH terminais, o que deve ser considerado ao se analisar a estabilidade térmica dos mesmos. Grassie e Macfarlane⁶⁵ comprovaram que grupos SiOH terminais influenciam a degradação

do PDMS, abaixando a estabilidade térmica deste, e sugeriram o seguinte esquema de ataque dos grupos SiOH à cadeia polimérica:



Desta forma, em polímeros de baixa massa molar, onde a quantidade de grupos SiOH é alta em relação aos grupos da cadeia polimérica, o processo de degradação iniciado por estes tem maior probabilidade de ocorrer, e as amostras começam a perder massa a temperaturas mais baixas.

Nesta série de polímeros, em virtude dos grupos siloxanos se encontrarem distribuídos de forma aleatória ao longo da cadeia polimérica, não ocorreu cristalização dos mesmos.

4.3 - Estudo dos Copolímeros em Bloco

4.3.1 - Caracterização Estrutural

Foram sintetizados três polissilarilenos do tipo bloco, $(PpSF)_a-(PmSF)_b$, com diferentes composições a:b, conforme pode ser observado na Tabela 6, a partir de reações de policondensação envolvendo intermediários di-Grignard, sendo que no final do processo foi efetuado o bloqueio do crescimento das cadeias poliméricas, por grupos fenila.

Tabela 6 - Características dos copolímeros em bloco

Polímero	Composição molar % (a:b)		Mn (VPO) (g/mol)	Mn (GPC) (g/mol)	Mw/Mn
	comonômeros	produto final			
PpSF (a)	100 : 0	100 : 0	1090	1150	1,2
PB 1	75 : 25	77 : 23	1020	950	1,4
PB 2	50 : 50	60 : 40	750	-	-
PB 3	20 : 80	34 : 66	610	-	-
PmSF (b)	0 : 100	0 : 100	600	-	-

Verificou-se que houve maior incorporação de blocos de PpSF, pois o produto final apresentou uma porcentagem de unidades 1,4-dissubstituídas maior do que aquela definida pela composição inicial dos comonômeros. De certa forma, isto já era esperado, uma vez que na síntese do PmSF obteve-se um produto de baixa massa molar, indicando que a reação de policondensação envolvendo intermediários di-Grignard, derivados do 1,3-dibromobenzeno e diclorodimetilsilano, é pouco eficiente. Pode-se perceber também uma diminuição da massa molar com o aumento da porcentagem de PmSF.

A composição destes copolímeros foi determinada por RMN 1H , Figura 13, a partir da integral correspondente ao H, na posição 2, da unidade 1,3-dissubstituída do PmSF (l°) e da integral correspondente aos prótons metílicos (0,50 ppm). A incorporação dos diferentes monômeros também pode ser evidenciada por FTIR, Figura 14, através das bandas características do grupo 1,3Si(C₆H₄) em 1110 e 425 cm⁻¹, e das bandas em 1130 e 500 cm⁻¹, correspondentes à unidade 1,4Si(C₆H₄).

Para esta série de polímeros os espectros de RMN ^{29}Si revelaram, em todos os casos, um único sinal em -8,3 ppm, concordante com o valor encontrado para os homopolímeros PpSF e PmSF.

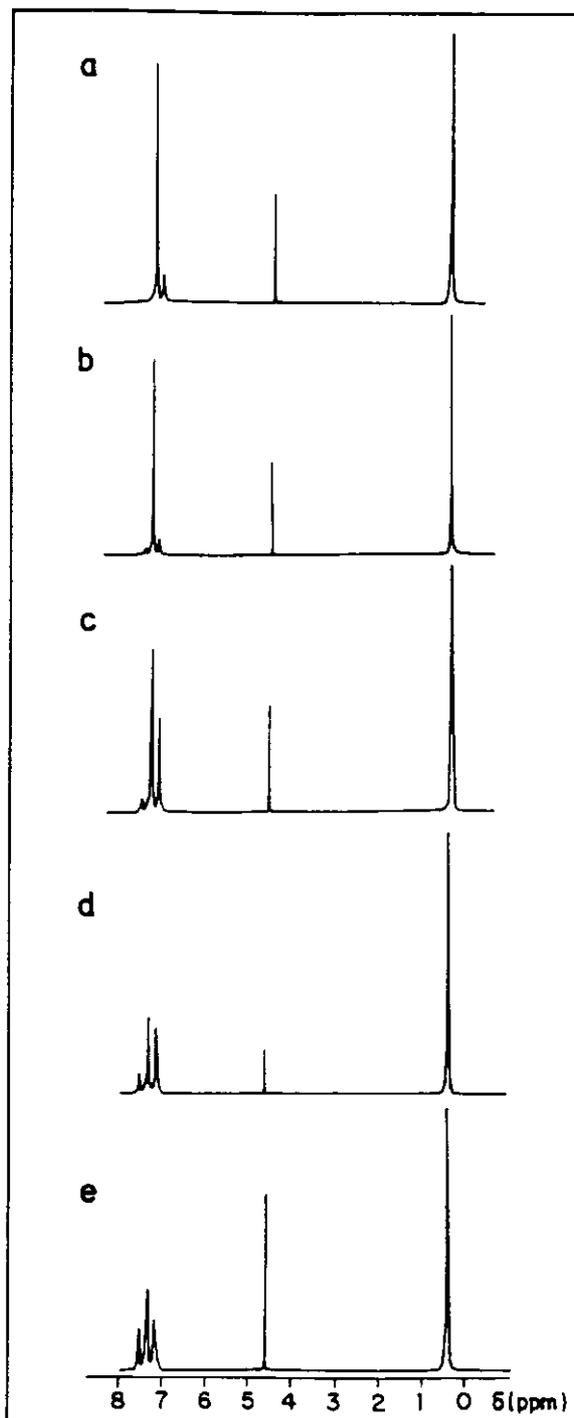


Figura 13 Espectros de RMN ^1H dos copolímeros em bloco, em CCl_4 (D_2O como padrão interno): a- PpSF b- PB 1 c- PB 2 d- PB 3 e- PmSF

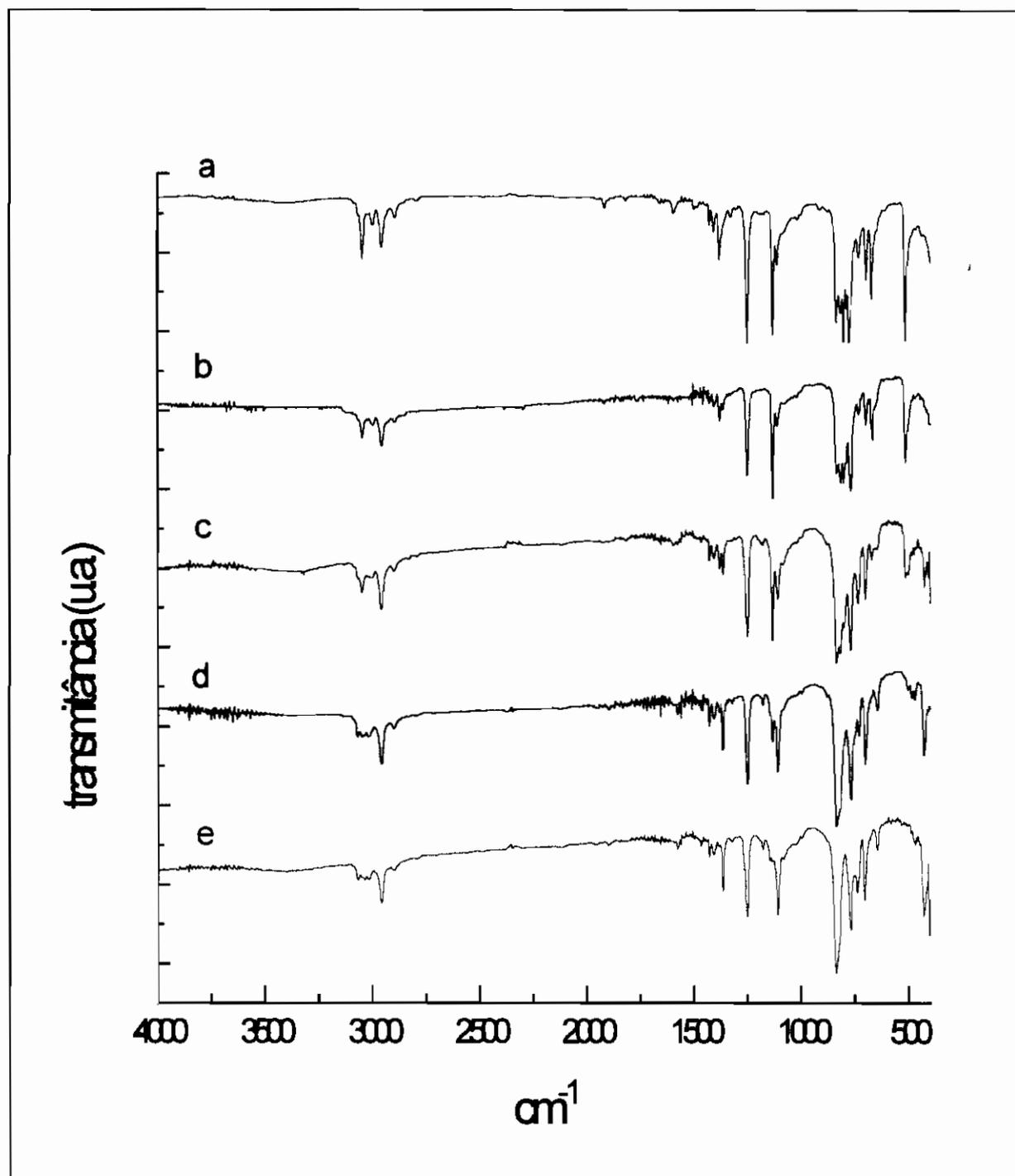


Figura 14 Espectros FTIR dos copolímeros em bloco (filme sobre janela de KBr): a- PpSF b- PB 1 c- PB 2 d- PB 3 e- PmSF

4.3.2 - Análise da Correlação Estrutura-Propriedades

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 7, constata-se que a incorporação de unidades 1,3-dissubstituídas acarretou diminuição da Tg, da estabilidade térmica e da cristalinidade dos copolímeros, em relação ao PpSF.

A queda nos valores de Tg pode ser atribuída ao aumento do volume livre entre as cadeias, decorrente da incorporação do anel aromático 1,3-disubstituído e à diminuição da massa molar com esta incorporação.

Tabela 7 - Valores da temperatura inicial de perda de massa (Td), de Tg e de cristalinidade dos copolímeros em bloco

Polímero	Tg (K)	Td (K) (3 % perda de massa)	% Cristalinidade (XRD)
PpSF	307	603	30
PB 1	297	603	28
PB 2	270	503	15
PB 3	262	493	-
PmSF	261	533	-

As amostras PB 2 e PB 3 apresentaram estabilidade térmica inferior ao PmSF, provavelmente pelo fato de poder ter uma maior polidispersão de massa molar. Entretanto, como possuem valores muito baixos de Mn, não se pode efetuar a análise por GPC a fim de se determinar a razão Mw/Mn.

A análise por difração de raios-X destes copolímeros, Figura 15, mostrou diminuição no teor de material cristalino com o aumento da porcentagem de segmentos do tipo 1,3SiC₆H₄, o que foi confirmado por TEM, Figura 16. Uma pequena quantidade de unidades do tipo 1,3SiC₆H₄ já foi o suficiente para alterar a forma cristalina secundária do PpSF.

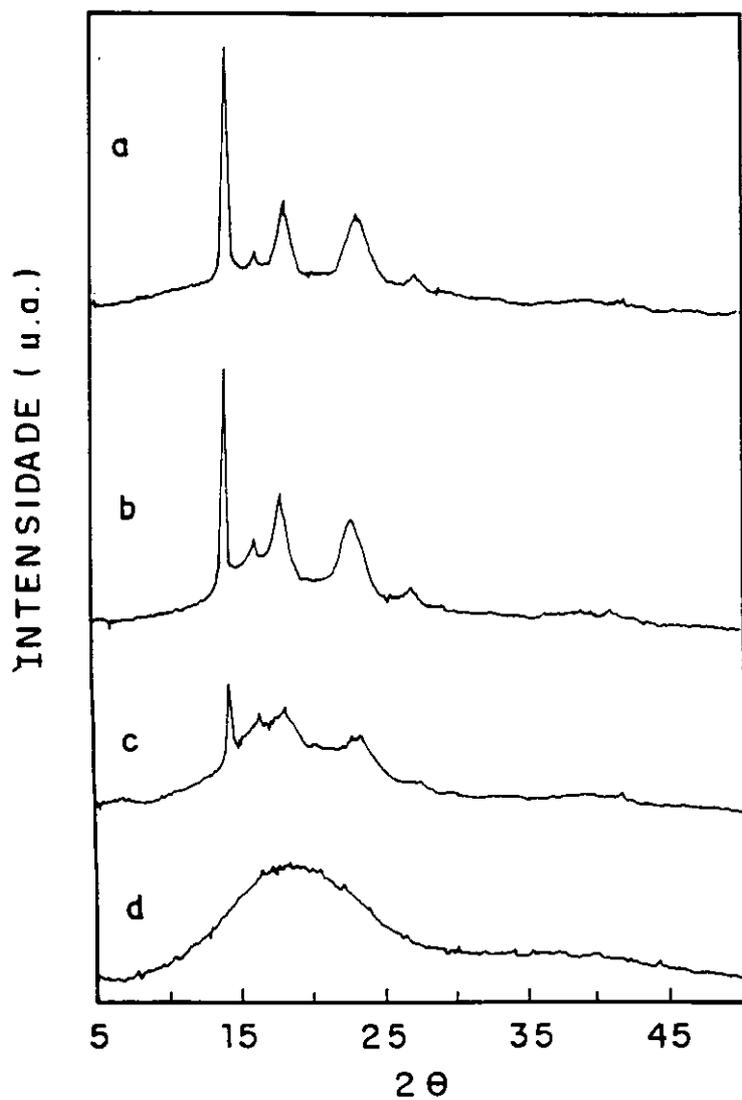


Figura 15 Difrátogramas de raios-X para os copolímeros em bloco: a- PpSF
b- PB 1 c- PB 2 d- PmSF

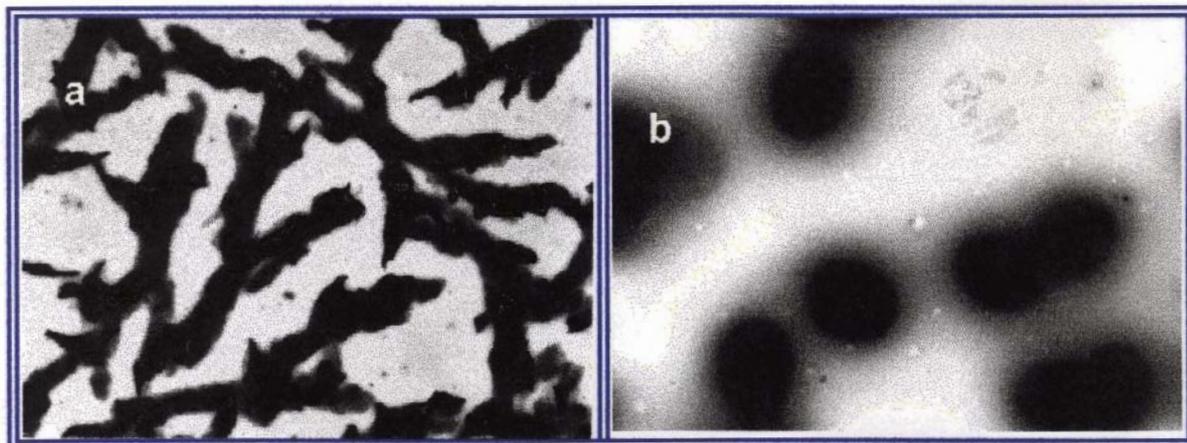


Figura 16 Micrografia eletrônica de transmissão para os copolímeros em bloco: a- PB 1 b- PB 2 (Escala : 3 cm = 10 μ m)

4.4 - Misturas Poliméricas

4.4.1- Análise das Blendas contendo PpSF, por TEM

Após a obtenção e caracterização de uma série de polímeros do tipo polissilarilenos e poli(silarileno-siloxanos), iniciou-se o estudo de misturas poliméricas envolvendo um polímero representativo de cada uma destas classes e poliestireno (PS) ou poli(oxi[2,6-dimetil-1,4-fenileno]), PPE.

Como já abordado anteriormente, a mistura de polímeros visa não apenas a obtenção de materiais novos, bem como a melhora na qualidade dos já existentes. A miscibilidade e compatibilidade entre os polímeros constituintes da mistura polimérica tem grande influência sobre o desempenho do produto final. Atualmente são conhecidas centenas de pares poliméricos miscíveis; entretanto, eles ainda são a minoria. Um dos pares poliméricos miscíveis e mais estudado é aquele formado por PS e PPE. A miscibilidade desse sistema tem sido analisada sob diferentes formas, por diversos pesquisadores, sendo atribuída à interação entre os grupos metila do PPE e os anéis aromáticos do PS⁶⁶, ou à interação entre os anéis aromáticos do PS e do PPE^{67,68}. Entretanto, alguns estudos sobre dinâmica molecular têm sugerido que tais interações não são, necessariamente, as responsáveis pela miscibilidade desta mistura⁶⁹.

Dos trabalhos sobre blendas descritos na literatura, são poucos aqueles em que um dos componentes é um polímero contendo silício, e esses trabalhos normalmente se restringem a misturas envolvendo PDMS, como homopolímero⁷⁰, ou como um bloco em copolímero^{45,47}, misturado a polímeros orgânicos. Entretanto, além do PDMS, alguns outros polímeros à base de silício também podem ser empregados em misturas. Recentemente, West e colaboradores⁷¹ descreveram o estudo de misturas de polissilanos com poliestireno ou polipropileno, verificando que as mesmas levaram a um aumento da condutividade elétrica da superfície, da dureza e da estabilidade à luz ultra-violeta destes últimos. Outros polímeros que também podem formar misturas de interesse científico e tecnológico são o poli(tetrametil-p-silfenileno-siloxano), PSFS, e o poli(dimetil-p-silfenileno), PpSF, já discutidos anteriormente (item 4.1).

Deste modo, analisou-se neste trabalho a miscibilidade de PpSF ou PSFS com PS ou PPE. O fato destes polímeros de silício apresentarem baixos valores de Tg,

comparados aos polímeros orgânicos, sugere que os materiais resultantes das misturas propostas possam, em princípio, atuar à temperatura ambiente, como modificadores de impacto. Muitas pesquisas tem sido efetuadas visando a obtenção de materiais com alta resistência ao impacto, pois a maioria dos polímeros termoplásticos apresenta limitações em relação a esta propriedade em baixas temperaturas. A resistência ao impacto tem sido geralmente melhorada misturando-se o termoplástico a uma pequena quantidade de um polímero elastomérico. O material resultante consiste de uma matriz rígida de alta temperatura de transição vítrea na qual as partículas elastoméricas, com baixos valores de T_g, encontram-se dispersas. Estas partículas dissipam a energia mecânica resultante do impacto. A eficiência do componente elastomérico em melhorar a resistência ao impacto depende do tamanho dos domínios e da sua adesão à matriz polimérica²⁹.

Além disso, a presença de grupos aromáticos ao longo da cadeia principal do PpSF e PSFS pode permitir interações semelhantes àquelas sugeridas para o sistema PS/PPE, favorecendo a miscibilidade entre os polímeros.

Dependendo das interações específicas e dos coeficientes de difusão dos polímeros, uma grande variedade de morfologias pode ser encontrada em misturas de um polímero amorfo com outro parcialmente cristalino. O componente amorfo pode estar localizado entre as lamelas cristalinas (interlamelar)⁷², pode estar incorporado entre os cristalitos, dentro do esferulito (interfibrilar)⁷³, ou pode ser rejeitado pelo esferulito (interesferulítico)⁷⁴. Em tais sistemas, a co-ocorrência de separação de fases e cristalização, e a velocidade destes processos até se atingir a condição de equilíbrio, são fatores determinantes da morfologia da mistura resultante, e portanto, das propriedades dos materiais.

Como já foi descrito anteriormente, o método pelo qual se efetua a mistura polimérica exerce grande influência sobre o desempenho do produto final. Para o sistema estudado, onde um dos componentes pode cristalizar, as condições sob as quais se efetuou a mistura e a formação da morfologia terão que ser levadas em consideração.

Na Tabela 8 pode-se observar algumas características dos homopolímeros utilizados na formação das blendas.

Tabela 8 - Características físicas dos homopolímeros utilizados nas misturas

Homopolímero	Mn ^a (g/mol)	Mw/Mn ^a	Tg ^b (K)	Tm ^b (K)	Cristalinidade ^c (%)
PSFS	108000	1,57	258	402	45
PpSF	800 ^c	-	288	373-433	45
PS	170000	1,47	383	-	-
PPE	19600	2,00	484	-	-
PS _b	2600	1,06	342	-	-

^aGPC, ^bDSC, ^cVPO, ^dfaixa larga de fusão, com máximos em 410 e 421 K, ^eXDR

Inicialmente avaliou-se a miscibilidade das misturas PpSF/PS, PpSF/PPE, PSFS/PS e PSFS/PPE, obtidas a partir da evaporação do solvente, à temperatura ambiente, de soluções diluídas dos polímeros em benzeno (2% massa/volume).

Os filmes obtidos a partir da mistura PpSF/PPE 20/80 foram homogêneos e parecem formar um sistema miscível. Com o aumento da porcentagem de PpSF, surge uma fase cristalina, como pode ser observado na Figura 17 a-c. No caso das blendas PpSF/PS, Figura 17 d-f, na composição 20/80 observou-se uma fase dendrítica de PpSF dispersa na matriz de PS. O surgimento desta fase ordenada pode estar associado à menor miscibilidade dos componentes nesta mistura, em comparação a do par PpSF/PPE. Neste caso, no final da evaporação do solvente, a matriz de PS pode favorecer a cristalização parcial da fase rica em PpSF mais facilmente do que a matriz de PPE, pois esta última é muito mais viscosa que a primeira. A maior viscosidade da matriz de PPE é atribuída ao maior entrelaçamento das cadeias deste polímero, em relação às do PS, o que leva à formação de um novelo mais compacto para o primeiro⁵³. Essa também é uma das razões que dificultam a processabilidade deste polímero.

Para se verificar a influência da temperatura sobre a miscibilidade das blendas 50/50 envolvendo PpSF, os filmes foram mantidos durante três dias a 373 e 443 K, e a seguir foram resfriados rapidamente, à temperatura de 277 K, sendo então mantidos à temperatura ambiente até se efetuar a análise por TEM. Na blenda PpSF/PS 50/50, mantida a 443 K durante três dias, pode-se observar a separação de fases e formação de grandes domínios globulares, Figura 18 a. Misturas de PpSF e PPE, tratadas da mesma forma, não apresentaram variações consideráveis na

morfologia, exceto pela fusão das regiões cristalinas, Figura 18 b. Neste caso, as cadeias de PpSF não apresentaram mobilidade suficiente à formação de domínios maiores, pois a matriz de PPE, a essa temperatura, é ainda mais viscosa que a do PS, não permitindo mudanças acentuadas na miscibilidade do sistema.

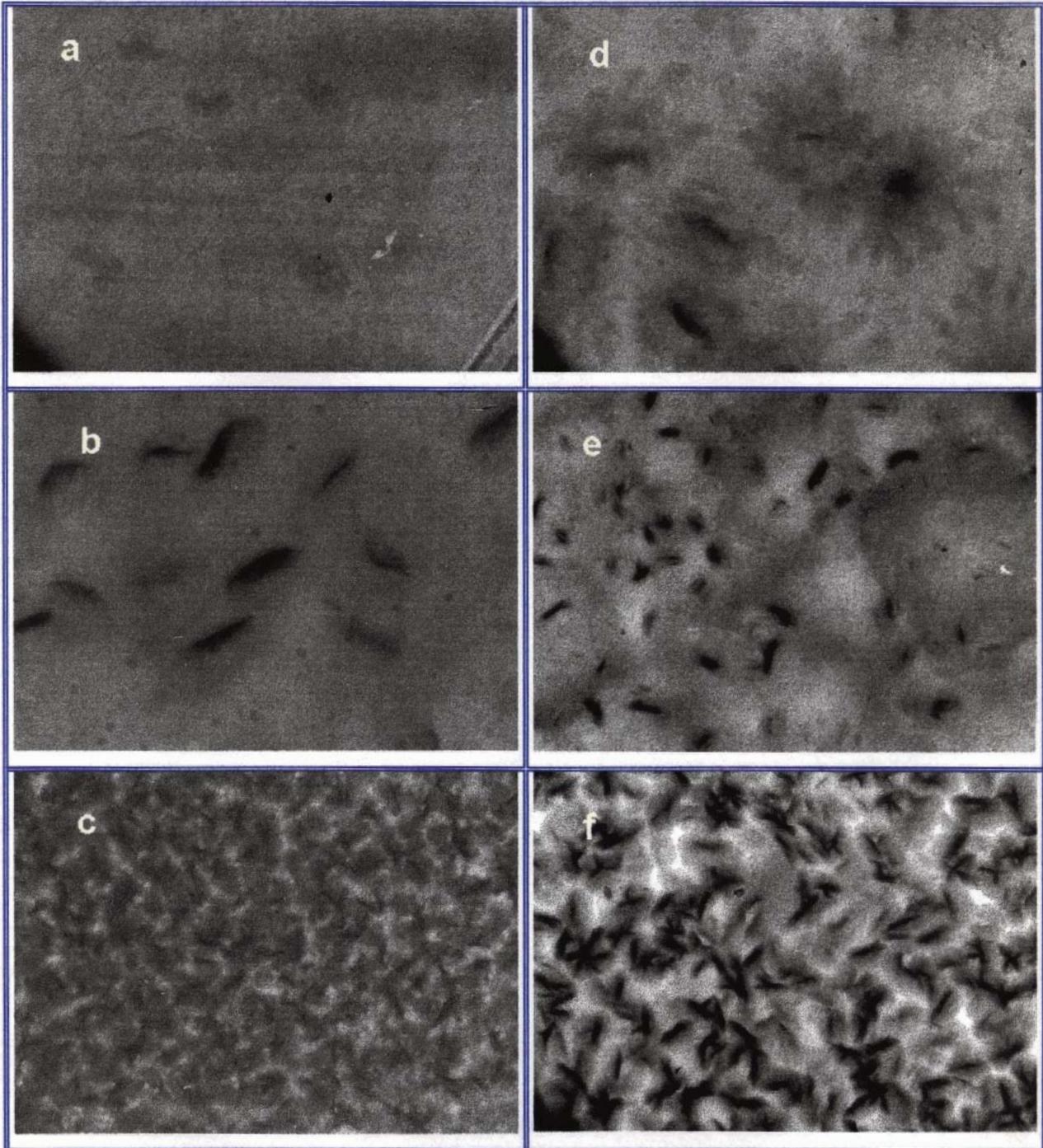


Figura 17 Micrografia eletrônica de transmissão das misturas a- PpSF/PPE 20/80 b- PpSF/PPE 50/50 c- PpSF/PPE 80/20 d- PpSF/PS 20/80 e- PpSF/PS 50/50 f- PpSF/PS 80/20 (Escala: 5 cm = 10 μ m)

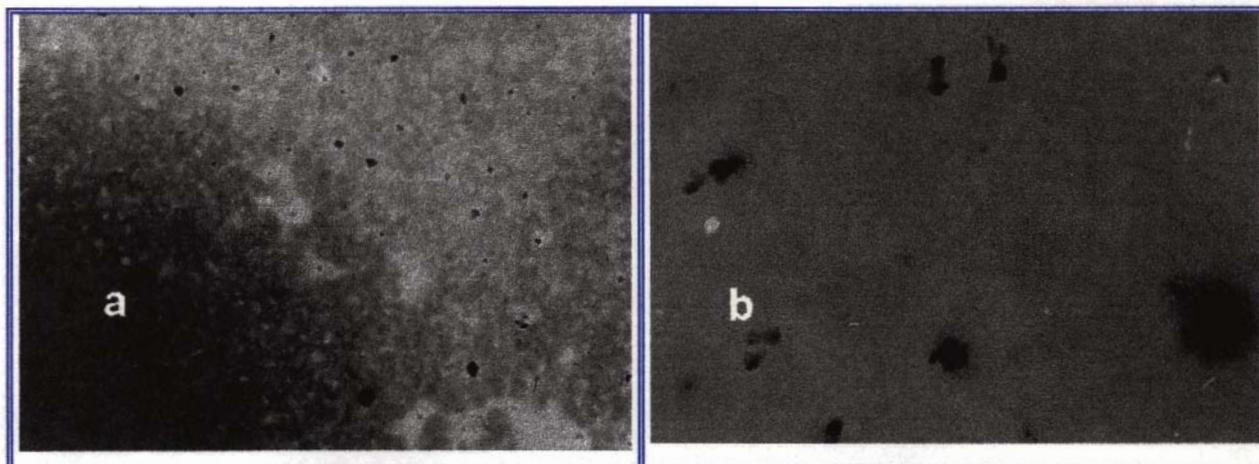


Figura 18 Micrografia eletrônica de transmissão das misturas 50/50 aquecidas a 443 K, durante 3 dias. a- PpSF/PS b- PpSF/PPE (Escala : 5 cm = 10 μ m)

4.4.2 Análise das Blendas Contendo PSFS, por TEM

Nas misturas PSFS/PS e PSFS/PPE a imiscibilidade foi evidente, sendo que a morfologia destas foi similar em toda escala de composição, Figura 19 a-f. As misturas 50/50 mostraram uma matriz rica em PS (ou PPE), na qual encontram-se dispersos domínios globulares de PSFS. Imagens obtidas com elétrons inelásticos ($\Delta E=1839$ eV, característicos para o Si) confirmaram que esses domínios são ricos em PSFS, e correspondem às regiões mais claras da Figura 20. Nestes casos, à medida que o solvente evaporou, durante a formação da blenda, a separação de fases precedeu o processo de cristalização, o qual tomou lugar dentro dos domínios ricos em PSFS. Em blendas com alto teor de PSFS observou-se uma matriz cristalina, a qual impediu uma maior separação de fases. Neste caso, a cristalização pode ter ocorrido mais rapidamente do que a separação de fases, congelando uma morfologia que provavelmente estava fora do estado de equilíbrio, dificultando a formação de domínios (Figura 19c e 19f). Nas misturas com baixo teor de PSFS

pode-se observar pequenos domínios globulares deste polímero, dispersos na matriz de PS ou PPE (Figura 19 a e 19 d).

Quando a mistura PSFS/PPE 50/50 foi submetida ao tratamento térmico, a 443 K, observou-se apenas a fusão das regiões cristalinas. Neste caso, não se verificou uma maior separação de fases porque a matriz de PPE, muito viscosa a esta temperatura, restringiu a mobilidade do sistema, impedindo uma maior segregação de fases. Já a mistura PSFS/PS 50/50, mantida por 3 dias a 373 K, apresentou um aumento no tamanho dos domínios de PSFS, Figura 21 a. Nesta temperatura, próxima à T_g do PS, o sistema apresentou mobilidade suficiente para permitir a coalescência dos domínios de PSFS. Quando esta blenda foi mantida a 443 K, permaneceu a separação de fases, mas o aspecto interno e o tamanho dos domínios de PSFS foram diferentes daqueles observados no tratamento a 373 K, Figura 21 b. O aquecimento a 443 K provocou a fusão do PSFS, e o PS, que estava incorporado dentro dos domínios de PSFS, foi rejeitado. Por isso, pode ter ocorrido uma pequena diminuição no tamanho dos domínios em relação à morfologia anterior, Figura 21 a, bem como variou o aspecto interno dos domínios. Essas mudanças de morfologia, em função da temperatura, podem ser decorrentes, principalmente, das diferenças dos coeficientes de expansão térmica que provavelmente existem para estes polímeros.

Deste modo, constatou-se que as misturas poliméricas contendo PSFS apresentam uma menor tendência à miscibilidade do que as análogas com PpSF.

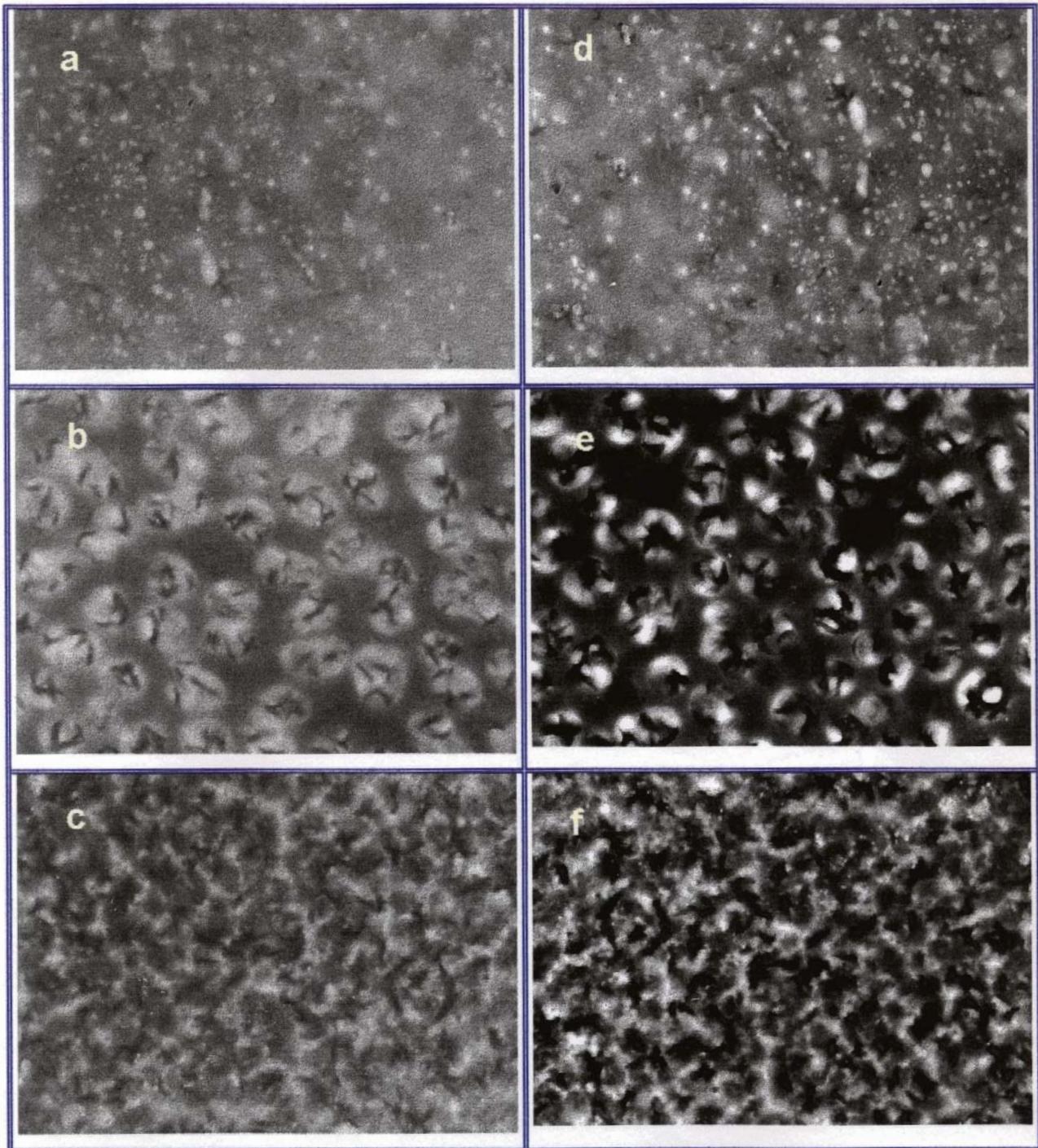


Figura 19 Micrografia eletrônica de transmissão das misturas a- PSFS/PPE 20/80 b- PSFS/PPE 50/50 c- PSFS/PPE 80/20 d- PSFS/PS 20/80 e- PSFS/PS 50/50 f- PSFS/PS 80/20 (Escala: 5 cm = 10 μ m)

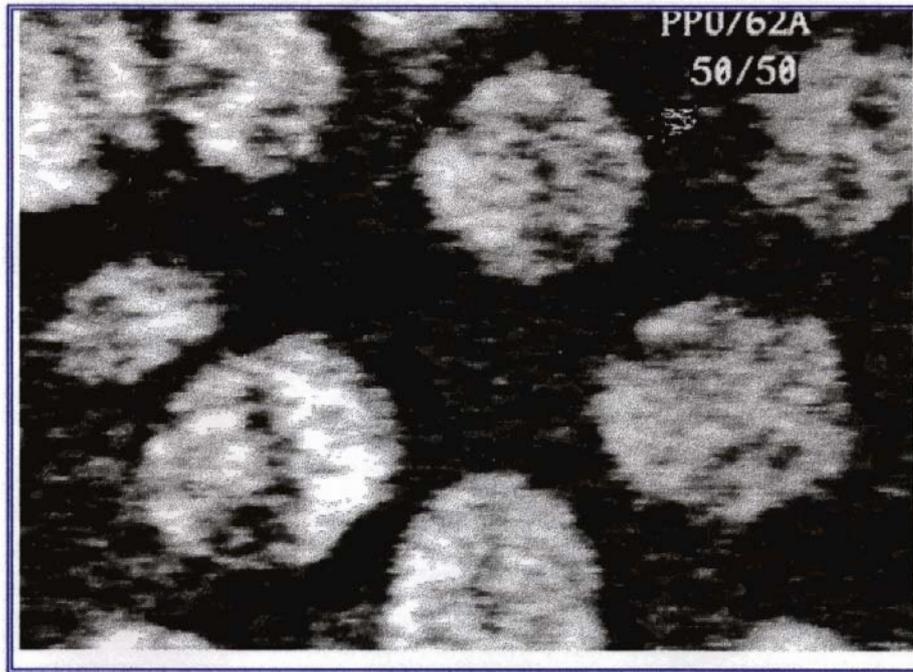


Figura 20 Micrografia eletrônica de transmissão para a mistura PSFS/PPE 50/50, obtida com elétrons inelásticos característicos para o Si ($\Delta E=1839$ eV)

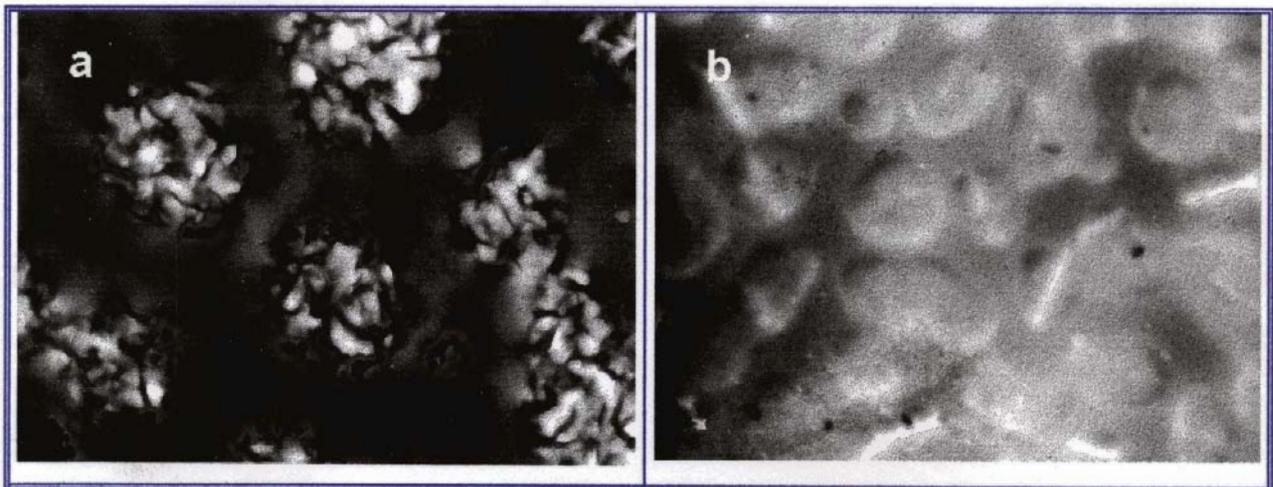


Figura 21 Micrografia eletrônica de transmissão para a mistura PSFS/PS 50/50 mantida 3 dias a: a- 373 K b- 443 K (Escala: 5 cm = 10 μ m)

4.4.3 Análise das Blendas por DSC

A análise térmica por DSC também foi utilizada para investigar as misturas poliméricas, observando-se o deslocamento dos valores da T_g e da T_m em função da composição das blendas. Entretanto, como PpSF e PSFS apresentaram alto teor de material cristalino, não foi possível se determinar a T_g destes componentes nas misturas, mesmo em uma fase mais rica nos mesmos. Por outro lado, a T_g do PS encontrava-se situada na mesma região da T_m do PSFS e PpSF, enquanto que a T_g do PPE estava situada em uma região acima da temperatura na qual se iniciava o processo de perda de massa para o PpSF. Essas razões dificultaram a análise destas misturas através da determinação das temperaturas de transição vítrea das mesmas. O estudo da variação da T_m do PSFS, em função da composição, sugeriu imiscibilidade entre os polímeros constituintes das blendas, comprovando os resultados obtidos por TEM. Esta análise não pode ser efetuada para as blendas contendo PpSF, pois esse polímero apresentava uma ampla faixa de fusão (373–433 K), e não um pico bem definido, como no caso do PSFS.

Para viabilizar o estudo de blendas contendo PpSF ou PSFS e PS, através da técnica de DSC, acompanhando-se os valores de T_g , preparou-se algumas misturas com poliestireno de baixa massa molar (PS_b), para o qual foi detectado T_g a 342 K, em uma faixa de temperatura inferior ao valor da T_m do PSFS e do PpSF.

Na análise das curvas de DSC obtidas para a blenda PSFS/ PS_b , pode-se determinar com precisão a T_g do PS_b , obtendo-se valor igual ao deste homopolímero, confirmando, mais uma vez, a imiscibilidade deste par polimérico.

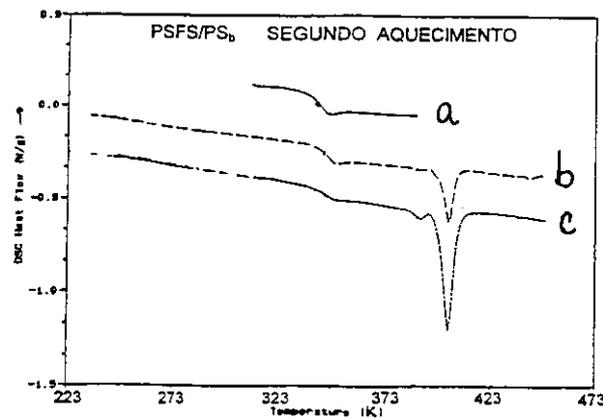


Figura 22 Análise por DSC do (a) PS_b puro e das blendas $PSFS/PS_b$ de composição (b) 20/80 (c) 50/50

As misturas de PpSF com PS_b mostraram comportamento diferente das análogas com PSFS, podendo-se detectar claramente uma única temperatura de transição vítrea, situada entre aquelas dos componentes individuais, comprovando a miscibilidade deste par polimérico. Na Tabela 9 encontram-se as temperaturas de transição vítrea (T_g), em função da composição das misturas e na Figura 23 pode-se comparar os resultados obtidos com aqueles previstos pela equação de Fox $(1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2})^8$, onde W = fração em massa de cada um dos componentes.

Tabela 9 - Valores de T_g das misturas $PpSF/PS_b$ em função da composição

PS_b	T_g (K)
0	288,0
10	294,4
20	305,1
30	309,9
40	313,3
50	314,2
60	318,4
70	320,4
80	335,1
90	340,9
100	342,2

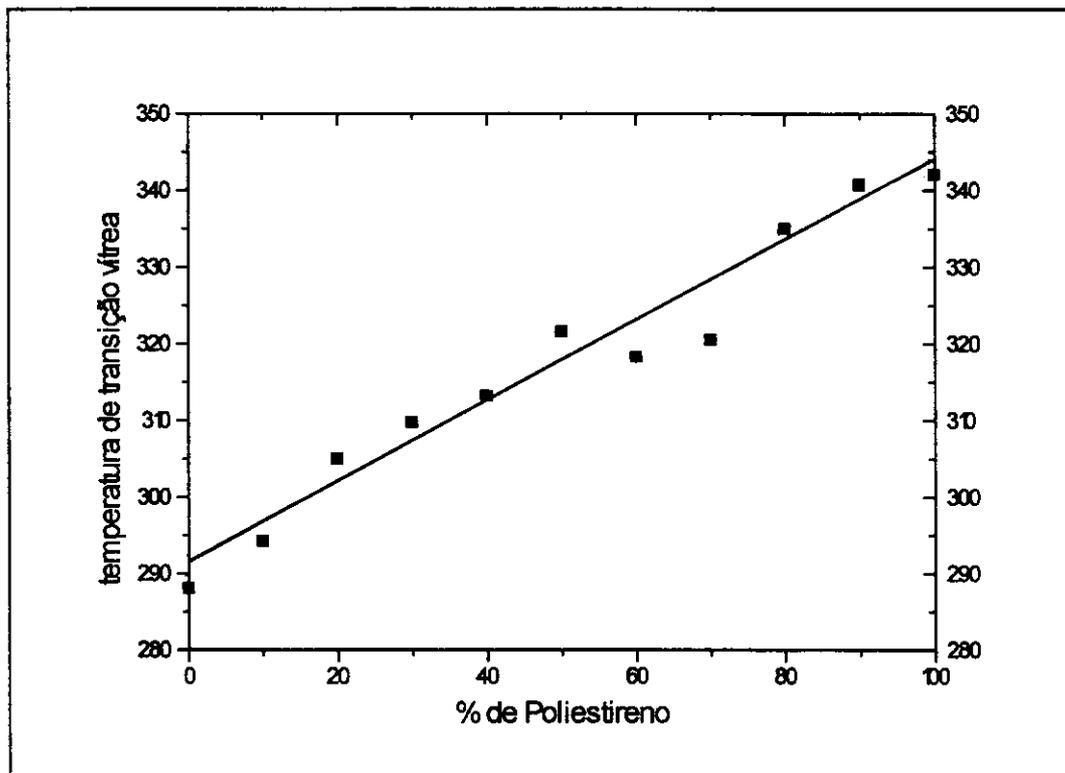


Figura 23 Gráfico de Tg em função da composição para blendas PpSF/PS_b.

Nesta série de misturas contendo PS_b (poliestireno de baixa massa molar), verificou-se que as mesmas são miscíveis em toda faixa de composição. Os valores de Tg das blendas estão próximos do valor previsto pela equação de Fox e parece não existir nenhuma interação específica entre os polímeros, o que resultaria em valores de Tg superiores àqueles calculados por esta equação³⁰. A miscibilidade deste par polimérico deve-se, provavelmente, à contribuição favorável do fator entrópico ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) decorrente da baixa massa molar apresentada por estes polímeros. Por outro lado, as misturas entre PS_b e PSFS apresentaram comportamento análogo àquelas com PS, ou seja, estes polímeros são imiscíveis. Blendas entre PS_b e PSFS de baixa massa molar ($M_n = 18000$ g/mol), obtidas por evaporação do solvente e submetidas à análise por DSC, também indicaram imiscibilidade entre os polímeros. De uma forma geral, pode-se constatar uma maior segregação de fases em blendas com PSFS.

4.4.4 - Análise das Blendas por DMA

Já foi dito, anteriormente, que o método pelo qual é efetuada a mistura dos polímeros exerce grande influência sobre a morfologia da mesma. Do mesmo modo, o método de análise utilizado poderá levar a informações mais ou menos detalhadas a respeito do grau de miscibilidade e/ou compatibilidade existente entre os polímeros.

Durante as análises, efetuadas por TEM e DSC, das misturas obtidas através da evaporação do solvente, excetuando-se o par PpSF/PS_b, pode-se constatar uma co-ocorrência de separação de fases e cristalização. Com o objetivo de evitar a competição entre estes dois processos, foi efetuado um experimento onde se tentou impedir a cristalização do polímero de silício, através da preparação de algumas blendas por fusão, seguidas por um resfriamento rápido em N₂ líquido. Buscou-se evitar a formação de uma fase cristalina, com o objetivo de favorecer a miscibilidade do par polimérico. Entretanto, como já foi discutido anteriormente, a temperatura exerce grande influência sobre a miscibilidade dos polímeros, e uma nova morfologia poderia ser esperada neste caso. Para se analisar as misturas poliméricas PpSF/PS e PSFS/PS, obtidas por fusão, optou-se pelas técnicas de análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). DMA é mais sensível do que a técnica de DSC, sendo capaz de detectar domínios de até 5 nm³¹. Por outro lado, análise por SEM é rápida e fácil de ser efetuada, fornecendo informações valiosas a respeito da miscibilidade e tamanho dos domínios, caso exista separação de fases.

As blendas PpSF/PS, obtidas por fusão, de acordo com o descrito no ítem 3.3.2, apresentaram-se homogêneas e transparentes a olho nu, nas composições estudadas (50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 05/95, 02/98). A análise por SEM também revelou a presença de uma única fase, ou seja, este sistema forma, sob as condições experimentais descritas, uma mistura miscível, conforme pode ser observado na Figura 24.

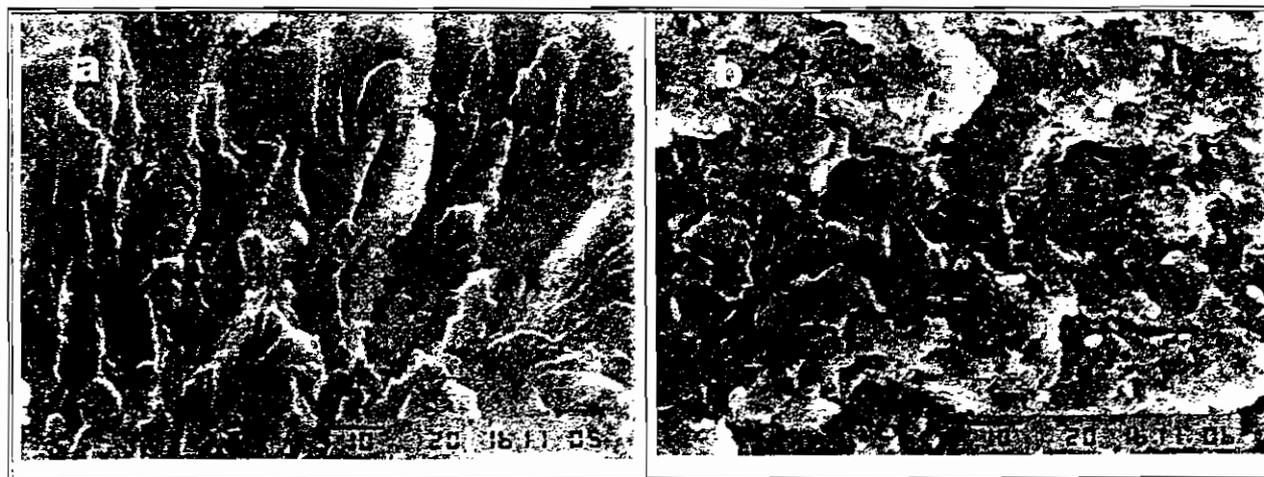


Figura 24 Micrografia eletrônica de varredura das misturas PpSF/PS de composição a- 20/80 b- 50/50, obtidas por fusão

O estudo destas misturas por DMA revelou a presença de uma única temperatura de transição vítrea, conforme pode ser visto na Figura 25, confirmando os resultados obtidos por SEM. Entretanto, medidas por DMA só puderam ser efetuada para misturas contendo 20 % ou menos de PpSF, pois as demais amostras eram muito quebradiças, impedindo esta análise. Na Tabela 10 encontram-se os valores de T_g, determinados por DMA, em função da composição para esta série de misturas.

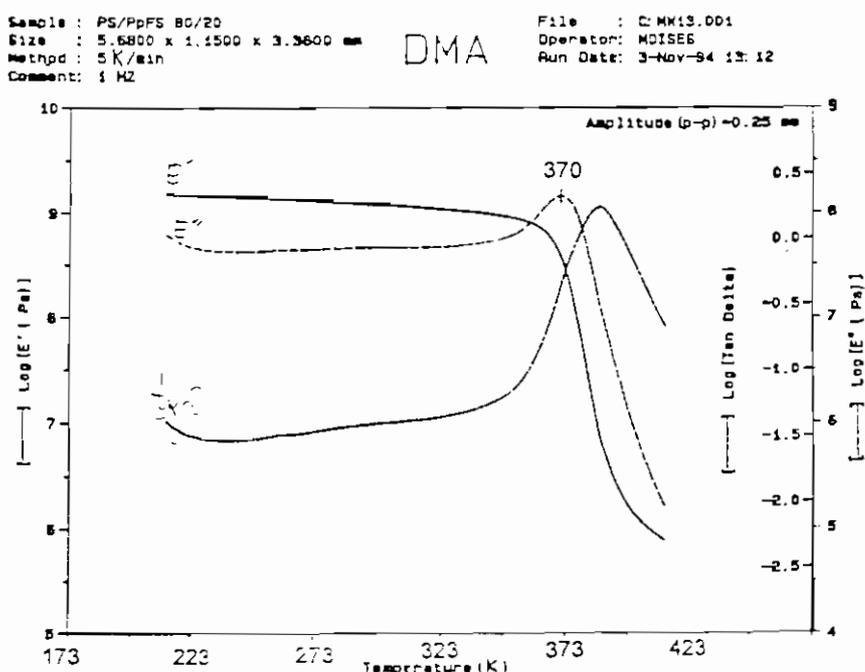


Figura 25 - Análise dinâmico-mecânica da blenda PpSF/PS 20/80

Tabela 10 - Valores de Tg para as misturas PpSF/PS obtidas por fusão*

Amostra	Tg (K) (máximo de E'')
PS puro	386
PpSF/PS 98/02	386
PpSF/PS 95/05	383
PpSF/PS 90/10	381
PpSF/PS 80/20	370
PpSF puro**	288

* frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 5 K/min

** Tg determinada por DSC, a 20 K/min, sob fluxo de N₂

No caso das misturas de PS com PSFS, efetuadas por fusão, as amostras se apresentaram opacas e de cor branca. A análise destas blendas por SEM revelou a presença de domínios globulares de PSFS dispersos na matriz de PS, Figura 26 a-b. Observou-se, nestes casos, baixa adesividade entre as fases pois, quando foi efetuada a fratura em N₂ líquido, os domínios de PSFS se desprenderam totalmente da matriz de PS. O estudo destas blendas por DMA, Figura 27, revelou transições vítreas características do PSFS e PS, na região de 258 e 388 K, respectivamente, conforme o esperado para um sistema imiscível constituído por este par polimérico. Observando-se o tamanho dos domínios de PSFS na blenda PSFS/PS 20/80, obtida por fusão, verificou-se que os mesmos são maiores do que aqueles observados para a mistura obtida por evaporação do solvente (Figura 19 d), o que confirmou as informações anteriores de que, quando esta mistura é submetida ao aquecimento, ocorre uma coalescência dos domínios de PSFS (Figura 21). Na micrografia eletrônica de varredura da blenda 50/50, Figura 25 c, não se observou domínios de PSFS dispersos na matriz de PS, como ocorreu quando tal mistura foi obtida por evaporação (Figura 19 d). Os resultados sugeriram a existência de duas fases entrelaçadas. Entretanto, a análise por DMA mostrou ainda a presença de duas transições vítreas, uma em 276 K e outra em 390 K. O deslocamento da Tg do PSFS para regiões de mais alta temperatura pode ser um reflexo do entrelaçamento entre os polímeros e/ou, mais provavelmente, ser decorrente do alto grau de cristalinidade

deste polímero. O alargamento da faixa de transição vítrea, com subsequente deslocamento da T_g para maiores temperaturas, é decorrente da presença dos cristalitos, que reduzem a mobilidade da fase amorfa. Observando-se o gráfico da curva do módulo de armazenamento (E'), em função da temperatura, pode-se constatar a queda de E' da região vítrea (10^9 Pa), para a viscoelástica (10^6 Pa), quando se aproximou da temperatura de transição vítrea do PS, o que sugeriu ser este a matriz polimérica.

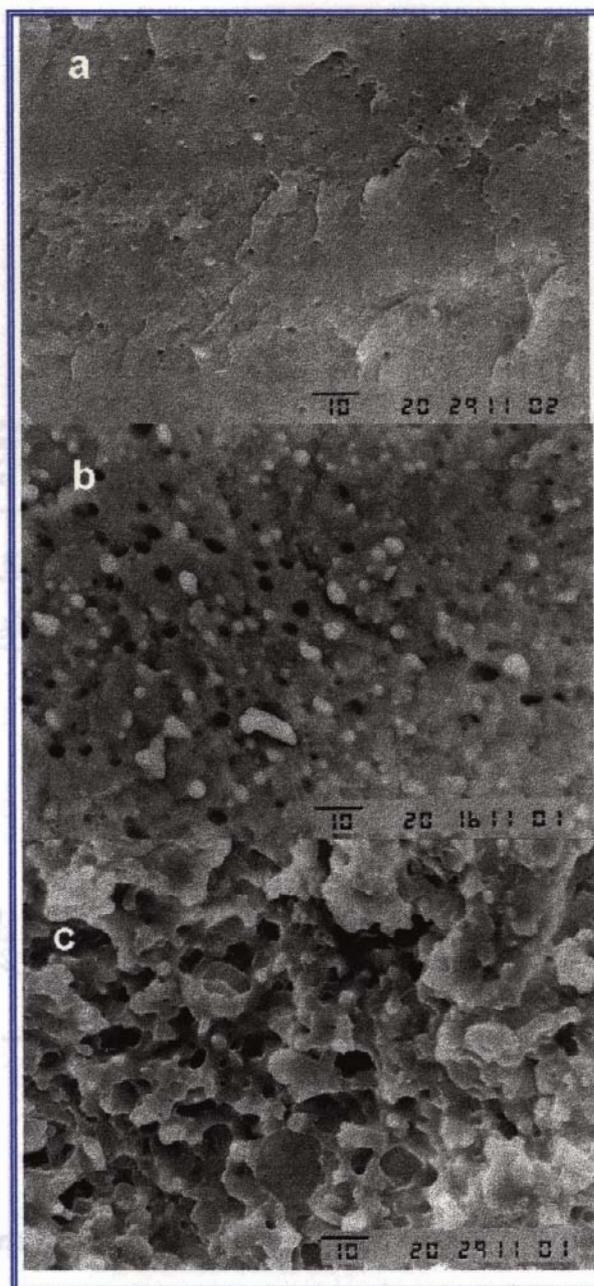


Figura 26 Micrografia eletrônica de varredura das misturas PSFS/PS a- 10/90 b- 20/80 c- 50/50, obtidas por fusão

O aumento da T_g do PS na mistura, em relação ao componente puro, pode ainda ser analisado como uma consequência da diminuição da mobilidade deste polímero na mistura, em consequência da presença da fase cristalina de PSFS. Neste caso o resfriamento rápido, após a fusão, não foi suficiente para tornar o material totalmente amorfo, conforme comprovado pela observação de um pico de fusão, na região de 403 K, atribuído ao PSFS, nas medidas efetuadas por DSC.

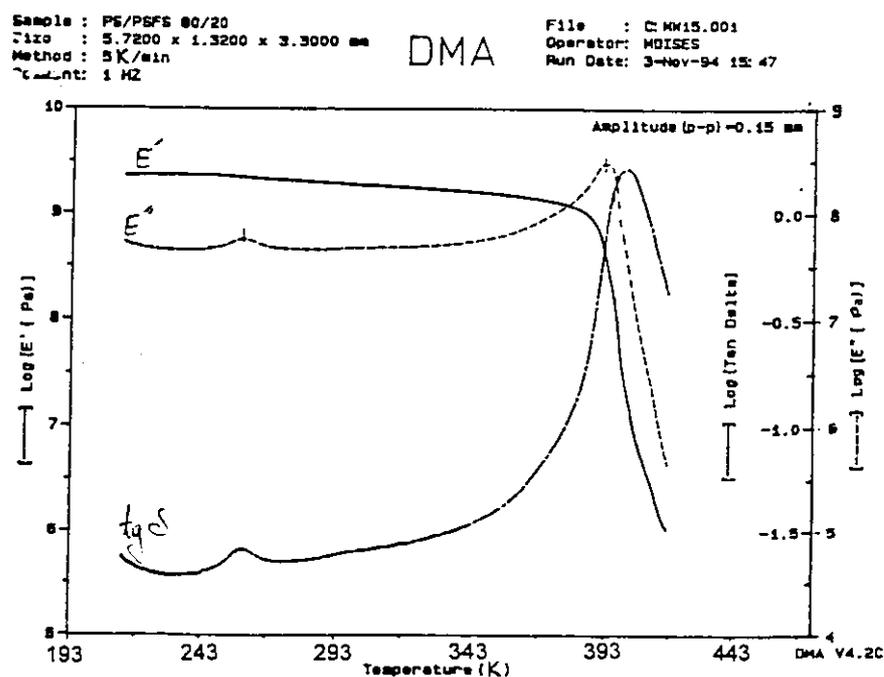


Figura 27 Análise dinâmico-mecânica da blenda PSFS/PS 20/80, obtida por fusão

Peelas análises efetuadas pode-se, de fato, constatar que o método de preparação das misturas poliméricas exerce grande influência sobre a morfologia das mesmas. Por esta razão, polímeros que formam blendas imiscíveis obtidas a partir da evaporação do solvente (PpSF/PS), podem formar misturas miscíveis a partir do material fundido. Da mesma forma, pode ocorrer variação no tamanho dos domínios de um polímero em função do método de preparação da mistura (PSFS/PS).

5. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar e caracterizar uma série de polímeros do tipo polissilarileno e poli(silarileno-siloxano) e efetuar a correlação entre estrutura e propriedades.

A partir da análise dos polímeros sintetizados, pode-se concluir que a introdução de segmentos flexíveis (Si-O-Si) na cadeia polimérica provoca uma acentuada diminuição nos valores das temperaturas de transição vítrea dos mesmos, entretanto, a elevada presença destes segmentos acarreta uma diminuição drástica na estabilidade térmica destes compostos. Por outro lado, dentre os polissilarilenos, pode-se perceber que o aumento na rigidez da cadeia polimérica afeta principalmente a Tg, exercendo pouca influência sobre a estabilidade térmica.

Com relação à influência da massa molar sobre as propriedades dos polímeros, pode-se constatar que a mesma exerce grande influência sobre a Tg e a estabilidade térmica. O efeito sobre a Tg deve-se à maior contribuição dos grupos terminais para o aumento do volume livre entre as cadeias, o que acarreta diminuição neste valor. Com relação à estabilidade térmica, o efeito da massa molar é mais pronunciado em cadeias contendo grupos SiMe_2OH terminais, pois neste caso, quanto menor a massa molar, maior a concentração destes grupos, os quais favorecem o início do processo de degradação do polímero.

Na análise dos copolímeros aleatórios, verificou-se que a composição e a sequência dos grupos (tamanho dos blocos) tem grande efeito sobre a temperatura inicial de perda de massa e sobre a Tg. A presença de longos segmentos SiOSi favorece reações de ciclização, as quais serão responsáveis pelo início do processo de perda de massa.

O estudo dos copolímeros silfenilênicos em bloco, indicou que o aumento no teor de PmSF é o grande responsável pela diminuição da massa molar, acarretando diminuição na estabilidade térmica, no valor de Tg e na cristalinidade dos copolímeros. Ainda nesta série, observou-se que a introdução de unidades 1,3-dissubstituídas ao longo da cadeia do PpSF, influenciou na forma de cristalização (copolímero PB 1), e que a presença elevada desses segmentos na cadeia inibiu completamente este processo. A presença de unidades 1,3-dissubstituídas, que podem assumir diferentes conformações, dificulta a cristalização do material. Por

outro lado, polímeros do tipo PSFS e PpSF apresentaram alto teor de material cristalino, conforme determinado por DRX. A análise destes polímeros por TEM mostrou que o primeiro cristaliza sob a forma de esferulitos, enquanto que o segundo cristaliza sob duas formas cristalinas secundárias diferentes, justificando a faixa larga de T_m apresentada por esse polímero (373 a 433 K).

Além da síntese, caracterização e correlação entre estrutura e propriedades, foi também objetivo deste trabalho estudar algumas misturas constituídas por alguns dos polímeros sintetizados e PS ou PPE. Este estudo foi efetuado através de diferentes técnicas analíticas (DSC, DMA, SEM, TEM) e pode-se concluir que as misturas obtidas por evaporação do solvente (PSFS/PS, PSFS/PPE, PpSF/PS) formaram pares poliméricos imiscíveis, com exceção da mistura PpSF/PPE, que parece formar um sistema mais homogêneo. Todavia, misturas de PSFS e PpSF com poliestireno de baixa massa molar (PS_b), quando avaliadas por DSC, indicaram que PSFS e PS_b são imiscíveis, enquanto que PpSF e PS_b formam um par miscível nas composições e condições estudadas. A miscibilidade verificada neste sistema provavelmente é decorrente da baixa massa molar apresentada pelos dois polímeros.

Em virtude do PSFS e PpSF apresentarem alto teor de material cristalino, durante a obtenção das blendas por evaporação do solvente poderia estar ocorrendo uma co-ocorrência de separação de fases e cristalização. Para reprimir este processo, favorecendo a miscibilidade entre os compostos, foram obtidas algumas misturas por fusão seguido de resfriamento rápido, a fim de evitar a recristalização dos polímeros a base de silício. A análise efetuada por DMA das blendas PpSF/PS, obtidas por prensagem a 453 K, mostrou que tais polímeros formam, sob esta condição, um sistema miscível, o que foi confirmado por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Já as blendas PSFS/PS, obtidas sob as mesmas condições, apresentaram-se imiscíveis, o que também foi confirmado pela análise por SEM. Nesta última mistura, observou-se a presença de domínios globulares de PSFS e uma baixa adesão entre as fases.

A partir destes estudos, pode-se concluir que não houve interação suficiente entre os anéis aromáticos dos polímeros à base de silício e os anéis do PPE ou PS, a fim de favorecer a miscibilidade nestes sistemas.

6.REFERÊNCIAS

- 1 Stark, F. O.; Falender, J. R.; Wright, A. P. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Wilkinson, G. Ed, Pergamon:Oxford, 1982, Vol. 2.
- 2 Kipping, F. S. *Proc. Roy. Soc. A* 159, 139, 1937
- 3 Rochow, E. G. *Silicon and Silicones*; Springer-Verlag: Berlin, 1987.
- 4 Odian, G. *Principles of Polymerization*, 2nd ed.; Wiley - Interscience: New York, 1981.
- 5 Babu, G. N.; Christopher, S. S.; Newmark, R. A. *Macromolecules*, 20, 2654 (1987).
- 6 Mark, J. E.; *Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*, Ziegler, J. M. and Fearon, F. W. G., American Chemical Society, Washington DC, 1990, *Advanced in Chem. Series 224*.
- 7 Mark, J. E. *Macromolecules*, 11, 627 (1978).
- 8 Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. *Macromolecules*, 25, 3769 (1992).
- 9 Merker, R. L.; Scott, M. J. *J. Polym. Sci.: Part A*, 2, 15 (1964).
- 10 Dvornic, P. R. *Polym. Bull.*, 28, 339 (1992).
- 11 Newmark, R. A.; Babu, G. N. *Macromolecules*, 24, 4510 (1991).
- 12 Dunnavant, R. *Inorg. Macromol. Rev.*, 1, 165 (1971).
- 13 Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 20, 951 (1982).
- 14 Williams, E. A.; Wengravius, J. H.; Valkenburgh, V. M. V.; Smith, J. F. *Macromolecules*, 24, 1445 (1991).
- 15 Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 20, 593 (1982)
- 16 Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. *Macromolecules*, 27, 5833 (1994).
- 17 Dvornic, P. R.; Perpall, H. J.; Uden, P. C.; Lenz, R. W. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 27, 3503 (1989).
- 18 Lai, Y.; Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 20, 2277 (1982).
- 19 Mori, M. N.; Yoshida, I V. P. *Polym. Bull.*, 29, 35 (1992).
- 20 Albizane, A.; Corriu, R. J. P.; Douglas, W. E.; Fisch, H. *Polym. Internat.*, 26, 93 (1991).
- 21 Noltes, J. G.; Kerk, G. J. M. V. *Recueil*, 81, 565 (1962).

- 22 Podol'skii, A. V.; Bulatov, M. A.; Yezhova, N. Y. *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 20, 137 (1978).
- 23 Yamaguchi, T.; Kimura, A. *Kobunshi Kagaku, Eng. Ed.*, 1, 1035 (1972).
- 24 Habel, W.; Judenau, H. P.; Sartori, P. *J. Prakt. Chem.*, 335, 197 (1993).
- 25 Habel, W.; Judenau, H. P.; Sartori, P. *J. Prakt. Chem.*, 335, 375 (1993).
- 26 Habel, W.; Judenau, H. P.; Sartori, P. *J. Prakt. Chem.*, 335, 561 (1993).
- 27 Werlang, M. M.; Yoshida, I. V. P.; Araújo, M. A. de *J. Inorg. and Organomet. Polym.*, 5, 75 (1995).
- 28 Utracki, L. A.; "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", New York, Hanser, 1989.
- 29 Kryszewski, M.; Galeski, A.; Martuscelli, E. em "Polymer Blends: Processing, Morphology, and Properties", Vol. 2, Plenum Press, New York, 1984.
- 30 Cesteros, L. C.; Meaurio, E.; Katime, I. *Macromolecules*, 26, 2323 (1993).
- 31 Eisenbach, C. D.; Hofmann, J.; Macknight, W. J. *Macromolecules*, 27, 3162 (1994).
- 32 Nishio, Y.; Haratami, T.; Takahashi, T.; *J. Polym. Sci.: Polym Phys.*, 28, 355 (1990).
- 33 Cheung, Y. W.; Stein, R. S.; Lin, J. S.; Wignall, G. D. *Macromolecules*, 27, 2520 (1994).
- 34 Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules*, 27, 1489 (1994).
- 35 Shonaike, G. O.; Yamaguchi, S.; Ohta, M.; Hamada, H.; Maekawa, Z.; Nakamichi, M.; Kosaka, W. *Eur. Polym. J.*, 30, 413 (1994).
- 36 Organ, S. J.; Barham, P. J. *Polymer*, 34, 459 (1993).
- 37 Hung, C. C.; Carson, W. G.; Bohan, S. P. *J. Polym. Sci.: Polym Phys.*, 32, 141 (1994).
- 38 Yalof, S.; Zika, K. *Chemtech*, 682 (1975).
- 39 Zetsche, A.; Kremer, F.; Jung, W.; Schulze, H. *Polymer*, 31, 1883 (1990).
- 40 Kulshreshtha, A. K.; Singh, B. P.; Sharma, Y. N. *Eur. Polym. J.*, 24, 29 (1988)
- 41 Chee, K. K. *Eur. Polym. J.*, 26, 423 (1990).
- 42 White, J. L.; Mirau, P. A. *Macromolecules*, 27, 1648 (1994).
- 43 Sakurai, K.; Douglas, E. P.; Macnight, W. J. *Macromolecules*, 25, 4506 (1992).
- 44 Huang, W.; Frisch, H. L. *Makromol. Chem., Suppl.* 15, 137 (1989).
- 45 Bajaj, P.; Gupta, D. C.; Varshney, S. K. *Polym. Eng. Sci.*, 23, 820 (1983).

- 46 Wang, B.; Krause, S. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 26, 2237 (1988).
- 47 Lu, Z.; Krause, S.; Iskandar, M. *Macromolecules*, 15, 367 (1982).
- 48 Krause, S.; Wang, B. *J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed.*, 24, 35 (1986).
- 49 Petitjean, S.; Ghitti, G.; Jerome, R.; Teyssié, P.; Marien, J.; Riga, J.; Verbist, J. *Macromolecules*, 27, 4127 (1994).
- 50 Perrin, D. D.; Armargo, W. L. *Purification of Laboratory Chemical* 3rd ed., Pergamon Press, 1968.
- 51 Pittman, C.; Patterson, W. J.; McManus, S. P. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 14, 1715 (1976).
- 52 Babu, G. N.; Newmark, R. A. *Macromolecules*, 24, 4503 (1991).
- 53 Araújo, M. A. de, Stadler, R. *Makromol. Chem.*, 189, 2169 (1988).
- 54 Babu, G. N.; Newmark, R. A. *Macromolecules*, 25, 2561 (1992).
- 55 Chu, C. W.; Dickinson, L. C.; Fugishiro, K.; Itoh, M.; Lenz, R. W.; Chien, J. C. W. *Macromolecules*, 24, 4615 (1991).
- 56 Dobos, S.; Szabó, A.; Zelei, B. *Spectrochimica Acta*, 32, 1393 (1976).
- 57 Dobos, S.; Zelei, B. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 17, 2651 (1979).
- 58 Neto, N.; Sbrana, G.; Miranda, M.; Dobos, S.; Zelei, B.; Harsányi, L. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 21, 3389 (1983).
- 59 Cowie, J. M. G.; McEwen, I. J. *Polymer*, 14, 423 (1973).
- 60 Clarson, S. J.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A.; *Polymer*, 26, 930 (1985).
- 61 Koshak, V. V.; Vinogradova, S. V.; *Russian Chem. Rev.*, 37, 885 (1968).
- 62 Corriu, R.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Samson, H.; Vioux, A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 32, 187 (1994).
- 63 Ikeda, M.; Nakamura, T.; Nagase, Y.; Ikeda, K.; Sekine, Y. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 19, 2595 (1981).
- 64 Thomas, T. H.; Kendrick, T. C. *J. Polym. Sci.: Part A-2*, 7, 537 (1969).
- 65 Grassie, N.; MacFarlane, I. G. *Eur. Polym. J.*, 14, 875 (1978).
- 66 Djordjevic, M. B.; Porter, R. S. *Polym. Eng. and Sci.*, 23, 650 (1983).
- 67 Wellinghoff, S. T.; Koenig, J. L.; Baer, E. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 15, 1913 (1977).
- 68 Feng, H.; Feng, Z.; Ruan, H.; Shen, L. *Macromolecules*, 25, 5981 (1992).
- 69 Araújo, M. A. de; Oelfin, D.; Stadler, R.; Möller, M. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 10, 259 (1989).

- 70 Kirste, R. G.; Lehnen, B. R. *Makromol. Chem.*, 177, 1137 (1976).
- 71 Asume, T.; Chien-Hua, Y.; West, R. *Macromolecules*, 27, 3023 (1994).
- 72 Russell, T. P.; Stein, R. S.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 21, 999 (1983).
- 73 Warner, F. P.; Macknight, W. J.; Stein, R. S. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 15, 2113 (1977).
- 74 Keith, H. D.; Padden, F. J. Jr. *J. App. Phys.*, 35, 1270 (1964).

APÊNDICE A

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Nos últimos anos a análise estrutural de materiais, de um modo geral, vem empregando de forma sistemática a técnica de ressonância magnética nuclear multinuclear.

A obtenção de um sinal em RMN está ligada à absorção de uma radiofrequência, por um determinado núcleo, através de uma interação com seu spin nuclear. Como resultado, ocorre uma transição do spin a estados energéticos excitados. Para voltar ao estado fundamental, o excesso de energia armazenado no sistema deve ser dissipado para a vizinhança. O processo é de primeira ordem com um tempo característico chamado de tempo de relaxamento spin-rede, T_1 , ou seja, com constante de velocidade $1/T_1$. Há muitas contribuições para o processo de relaxamento, sendo que o tempo de relaxamento total (T_1) pode ser definido da seguinte forma:

$$1/T_1 = 1/T_{1DD} + 1/T_{1SR} + 1/T_{1CSA} + 1/T_{1SC} + 1/T_{1E}$$

onde:

T_{1DD} = tempo de relaxamento devido à interação dipolar

T_{1SR} = tempo de relaxamento devido à rotação das moléculas

T_{1CSA} = tempo de relaxamento devido a anisotropia do meio

T_{1SC} = tempo de relaxamento devido ao acoplamento escalar

T_{1E} = tempo de relaxamento devido à interação com elétrons desemparelhados

Todos estes caminhos de relaxamento dependem dos movimentos intra e intermoleculares das moléculas contendo um determinado núcleo, como por exemplo o isótopo ^{29}Si . Entretanto, serão discutidos com mais detalhes a seguir, somente alguns destes processos, que foram importantes para a obtenção das medidas utilizadas neste trabalho, e aplicadas ao núcleo de ^{29}Si .

1. Relaxamento Dipolo-Dipolo - T_{1DD} ¹

A força de um campo magnético produzido por um dipolo S, sob o efeito de outro dipolo A, depende da distância r e do ângulo θ entre estes dipolos. Tanto r como θ são afetados pelos movimentos das moléculas. A variação do ângulo θ em solução isotrópica não viscosa é descrita por uma função de autocorrelação com tempo característico τ_c .

Deste modo, o relaxamento dipolar está relacionado à distância entre os núcleos (r), às constantes magnetogíricas (γ) dos mesmos e ao tempo de correlação τ_c :

$$1/T_{1DD} \propto (\gamma_A^2 \gamma_S^2) / r^6 \cdot \tau_c$$

Como pode-se observar, o tempo de relaxamento dipolar (T_{1DD}) é fortemente dependente da distância entre os núcleos. Como o comprimento das ligações entre o silício e os núcleos com spin, como os prótons, é geralmente longo, em relação às distâncias carbono-próton, obtem-se altos valores de T_{1DD} para o núcleo de ^{29}Si . Por isso, é necessário esperar-se um tempo elevado entre um pulso de radiofrequência e outro, e o tempo para se obter um espectro com boa relação sinal /ruído torna-se extremamente longo.

Uma das maneiras de se obter bons espectros de RMN ^{13}C , em menor espaço de tempo, é irradiar um outro núcleo (geralmente H), o que provocará um aumento na diferença de população de spin entre o estado fundamental e o estado de maior energia, situação esta que resultará num aumento da intensidade do sinal. Este efeito é conhecido como NOE (efeito nuclear Overhouse). Entretanto, o NOE não será o mesmo para todos os núcleos da amostra e, conseqüentemente, não se pode considerar as integrais de tais espectros, uma vez que estas devem ser proporcionais à quantidade de determinados núcleos. Entretanto, como silício tem constante magnetogírica negativa, o NOE produzido neste caso terá efeito contrário, ou seja, exercerá uma contribuição negativa sobre a intensidade do sinal. O efeito NOE está diretamente relacionado ao relaxamento dipolar, sendo que no caso do silício tem-se a seguinte relação:

$$\text{NOE} = - 2,52 (T_1^{\text{total}}/T_{1DD})$$

Se o núcleo relaxar exclusivamente pelo mecanismo dipolar ($T_1^{\text{total}} = T_{1\text{DD}}$), tem-se NOE máximo, que resultará num sinal negativo, mas com intensidade 1,52 vezes maior. Quando outros mecanismos estão presentes, o efeito NOE negativo resultará numa diminuição da intensidade absoluta, e, normalmente, obtêm-se espectros de ^{29}Si sem o efeito NOE. Uma das maneiras de se suprimir o efeito NOE é fazer com que o tempo de relaxamento total seja muito menor do que o tempo de relaxamento dipolar ($T_1^{\text{total}} \ll T_{1\text{DD}}$).

2. Relaxamento Spin-Elétrons - $T_{1E}^{1,2,3}$

Elétrons desemparelhados induzem campos magnéticos locais cerca de 10^6 vezes maior do que o campo induzido por prótons, atuando de forma muito eficiente no processo de relaxamento dos núcleos.

Devido aos tempos elevados de relaxamento (T_1) encontrados para o Si, o mecanismo associado a este fenômeno tem muita importância prática. O alto momento magnético dos elétrons desemparelhados revela que até mesmo uma pequena quantidade de material paramagnético pode encurtar consideravelmente T_1^{total} . O tempo de relaxamento spin-elétrons está relacionado à concentração da espécie paramagnética (N_s) na solução de medida, onde $1/T_{1E} \propto N_s$.

A adição de uma substância paramagnética, como $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ou $\text{Cr}(\text{acac})_3$, tem efeito muito acentuado sobre T_1^{total} , mas tem um efeito pequeno no tempo de relaxamento T_2 , que determina a largura do sinal. Na presença destas substâncias, o relaxamento passa a ser praticamente estabelecido através do mecanismo spin-elétrons, sendo negligenciável a contribuição dos demais mecanismos de relaxamento sobre T_1^{total} . Desta forma, passa a ser negligenciável também o efeito nuclear Overhouse (NOE) e diminui-se muito o tempo de relaxamento total, podendo-se obter espectros com melhor razão sinal/ruído. Outra forma de se obter espectros sem efeito NOE e com boa relação sinal/ruído é através da técnica "gated decoupling".

“Gated Decoupling”^{4,5}

As informações presentes em um espectro acoplado facilitam em muito a caracterização estrutural dos compostos. Entretanto, a presença do acoplamento diminui a intensidade do sinal e, conseqüentemente, a razão sinal/ruído.

A técnica “gated decoupling” pode ser utilizada para obter-se espectros acoplados (estruturas com multipletes) com efeito NOE, mantendo-se as informações decorrentes do acoplamento e aumentando-se a intensidade do sinal quando o efeito NOE é favorável, ou espectros desacoplados, sem efeito NOE. Basicamente, esta técnica consiste em deixar ligado ou não o desacoplador durante o período antes do pulso ou durante a aquisição do espectro. O aparecimento do acoplamento em um espectro é determinado pela presença ou ausência do desacoplamento durante a aquisição do sinal, e é independente das condições de desacoplamento imediatamente antes e depois disto. O núcleo sendo observado é desacoplado no momento que o desacoplador é ligado, mas as mudanças de população levam um tempo característico, que é aproximadamente igual a T_1 , para estabelecer um estado estacionário durante a irradiação, ou voltar ao equilíbrio depois que o desacoplador for desligado. Conseqüentemente, se um núcleo é irradiado antes do pulso (desacoplador ligado), as populações de spins serão perturbadas (haverá aumento da população do estado mais energético). Se o desacoplador é desligado e o pulso é imediatamente aplicado, a intensidade do sinal corresponderá àquela obtida sob condições de desacoplamento, e o NOE será mantido. Entretanto, desde que o desacoplador está desligado durante a aquisição do sinal, obter-se-á um espectro acoplado. Desta forma, obtem-se um espectro de ^{13}C boa relação sinal/ruído (devido ao efeito NOE), mantendo-se as informações importantes fornecidas pelo espectro acoplado.

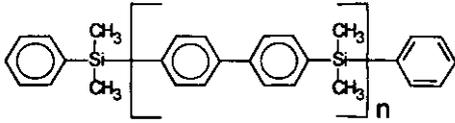
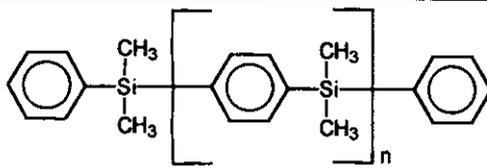
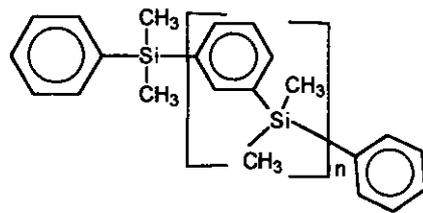
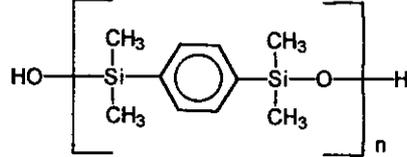
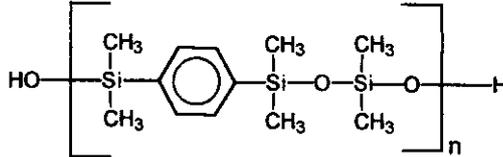
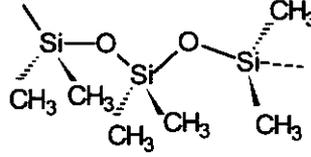
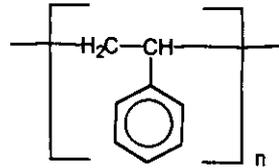
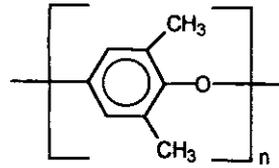
Por outro lado, se o desacoplador estiver desligado um tempo suficiente antes de se aplicar o pulso, quando este for aplicado, os spins terão sua população no estado normal. Neste momento, se o desacoplador for ligado, e, se permanecer assim durante a aquisição do sinal, um espectro completamente desacoplado e sem efeito NOE será obtido. Este último artifício, conhecido como “inverse gated”, foi o utilizado na obtenção dos espectros de RMN ^{29}Si .

REFERÊNCIAS

- 1 Marsmann, H. em "*NMR Basic Principles and Progress*", Verlag Springer, Heidelberg and New York, 1981
- 2 Levy, G. C.; Cargioli, J. D. *J. of Magn. Res.*, 10, 231 (1973)
- 3 Levy, G. C.; Cargioli, J. D.; Juliano, P. C.; Mitchell, T. D. *J. of Magn. Res.*, 8, 399 (1972)
- 4 Abraham, R. J.; Loftus, P. em "*Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy - An Integrated Approach*", Heyden & Son Ltd., 1978
- 5 Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K. em "*Modern NMR Spectroscopy. A Guide for Chemists*", Oxford University Press, 1987

APÊNDICE B

Principais Estruturas Poliméricas e suas Respectivas Siglas

Siglas	Estruturas
PSBF	
PpSF	
PmSF	
PSFS	
PSFS-S	
PDMS	
PS	
PPE	

APÊNDICE C

FORMAÇÃO ACADÊMICA

1. COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

Título: "Polissilfenilenos Contendo Quantidades Variadas de Grupos Siloxanos na Cadeia"

Evento: XVI Reunião Anual da SBQ

Local e data: Caxambu, 25 a 29 de maio de 1993

Título: "Silarilenos-Siloxanos: Síntese, Caracterização e Avaliação do Comportamento Térmico"

Evento: 2º Congresso Brasileiro de Polímeros

Local e data: São Paulo, 05 a 08 de outubro de 1993

Título: "Polissilfenilenos: Obtenção e Correlação Estrutura-Propriedades"

Evento: XVII Reunião Anual da SBQ

Local e data: Caxambu, 24 a 27 de maio de 1994

Título: "Morphology of Poly(silphenylene) and Poly(sylphenylene-siloxane) Blends With PPO and PS"

Evento: 2º Simpósio Iberoamericano de Polímeros, 4º Simpósio Latinoamericano de Polímeros e 6º Colóquio Internacional de Macromoléculas

Local e data: Gramado-RS, de 04 a 08 de setembro de 1994

Título: “Estudo da Influência da Massa Molar sobre o Comportamento Térmico do Poli(tetrametilsilfenilenossiloxano)”

Evento: XVIII Reunião Anual da SBQ

Local e data: Caxambu, 30 de maio a 02 de junho de 1995

Título: “Síntese e Caracterização de Poli(silarilenos)

Evento: XVIII Reunião anual da SBQ

Local e data: Caxambu, 30 de maio a 02 de junho de 1995

Título: “Análise da Miscibilidade de Blendas de PS com PDSP e TMPS por DMA e SEM”

Evento: 3º Congresso Brasileiro de Polímeros

Local e data: Rio de Janeiro, 30 de outubro a 02 de novembro de 1995

2. TRABALHOS PUBLICADOS

2.1. Moisés M. Werlang, I. Valéria P. Yoshida e Marco A. de Araujo, "Silarilenos-Siloxanos: Síntese, Caracterização e Avaliação do Comportamento Térmico", Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, Vol. 2, pag. 899 (1993)

2.2. Moisés M. Werlang, Suzana P. Nunes, Marco A. de Araujo, I. Valéria P. Yoshida, "Morphology of Poly(silphenylene) and Poly(silphenylene-siloxane) Blends With PPO and PS", Anais do 2º Simpósio Iberoamericano de Polímeros, 4º Simpósio Latinoamericano de Polímeros e 6º Colóquio Internacional de Macromoléculas -Vol 1, pag.202 - (1994)

2.3. Werlang, M. M., Araujo, M. A. de, Yoshida, I. V. P., "Silphenylene and Silphenylene-Siloxane Olygomers. Structure-Property relationships", J. of Inorg. Organomet. Polym.; 5 (1), 75 (1995)

2.4. Moisés M. Werlang, Suzana P. Nunes, Marco A. de Araujo e I. Valéria P. Yoshida "Análise da Miscibilidade de Blendas de PS com PDSP e TMPS por DMA e SEM", Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, Vol. 2, pag. 664 (1995)

3. CURSOS E ESTÁGIOS

3.1 - Bolsista de Iniciação Científica, no período de 01/89 a 12/91, exercendo atividades em Síntese e Análise Térmica de Polímeros, sob a orientação do professor Marco Aurélio de Araújo (UFRGS).

3.2 - Plásticos - Propriedades e Transformação. Curso ministrado pelo químico Alfredo Schmitt, em novembro de 1991, com duração de 16 horas/aula, na CIENTEC (RS).

3.3 - Estágio realizado na Indústria Tintas Renner S/A, de 07/91 a 02/92, exercendo a atividade de Caracterização de Vernizes Automotivos a Base de Resinas Amínicas e Síntese e Avaliação do Comportamento Físico de Resinas Melamina-Formaldeído- Álcool Butílico (Gravataí-RS).

3.4 - Curso Básico de Cromatografia Líquida (HPLC) . Curso ministrado pelo Gerente de Aplicações da Waters, Carl W. Bergquist, no período de 03 a 05 de abril de 1995, no Instituto de Química da Unicamp.

3.5 - Curso Básico de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), ministrado pelo Gerente de Aplicações da Waters, Carl W. Bergquist, no período de 06 a 07 de abril de 1995, no Instituto de Química da Unicamp.