



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Blendas de PDMS-PMMA: Preparação e Compatibilização com organosilano

Débora Santos Carvalho dos Anjos

Recife-PE, Brasil

Junho, 2006.



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-graduação em Química

Blendas de PDMS-PMMA: Preparação e Compatibilização com organosilano

Débora Santos Carvalho dos Anjos*

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Química da UFPE como parte
dos requisitos necessários para a
obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. André Galembeck

*Bolsista CAPES.

Recife-PE, Brasil

Junho, 2006

Anjos, Débora Santos Carvalho dos
Blendas de PDMS-PMMA: preparação e compatibilização
com organosilano / Débora Santos Carvalho dos Anjos. –
Recife : O autor, 2006.
207 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2006.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Físico-química. 2. Polímeros. 3. Blendas poliméricas.
4. Organosilano. I. Título.

541

CDD (22.ed.)

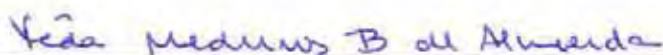
FQ2006-0018

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

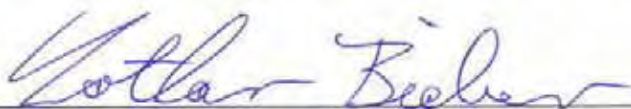
Aprovada:



Prof. André Galembeck
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)



Profª Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof. Lothar Wilhelm Bieber
Departamento de Química Fundamental da UFPE

"Blendas de PDMS-PMMA: Preparação e Compatibilização com organosilano"

por

Débora Santos Carvalho dos Anjos

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
28 de junho de 2006

Agradecimentos

Primeiramente a **DEUS** e **A Nossa Senhora**, agradeço por estarem sempre comigo nesses dois anos e em todos os momentos da minha vida;

A minha amada e grande família: **Meus pais: Fernando e Iracema**, e minha irmã **Fernanda**, por me amarem e sempre me apoiarem em todos os instantes, pelo imenso incentivo e carinho prestados a mim sempre; e também a minha irmãzota por me sustentar cerca de três meses sem bolsa;

Ao Professor André Galembeck, pelo aprendizado, pelo conhecimento obtido, pelas reuniões e discussões freqüentes no decorrer da pesquisa, pela orientação, pela paciência e pelo apoio sempre prestado a mim desde a minha chegada ao Recife;

A Eliane Revôredo, chefe do setor de próteses buco maxilo faciais do Hospital do Câncer de Pernambuco pela colaboração;

Muito especialmente a Rosanne Albuquerque (Rosaninha) e Ana Paula Souza (Paulinha), amigas que dividiram comigo apartamento aqui em Recife, pelo carinho, pela amizade, pelo todos os tipos de apoio prestados desde a minha chegada aqui ao Recife, meus sinceros agradecimentos;

Especialmente à Juliana Manso (Ju), amiga que ama a orgânica de paixão, obrigada pela amizade, pelo grande carinho, pelas conversas, pelas risadas, em fim por tudo;

Em especial ao meu grande amigo Aderi, por sua grande amizade, apoio, companheirismo e carinho;

Aos meus queridos amigos do DQF, Joca, Robson, Wálber, Nélia, Ana Paula, Mônica, Wagner, Wagner Faustino, Juliana Alves, Michelle, Rapha, Nelho, Lilica, Alison, Jayme, Dimas, Rogério, Andréa Ferraz, Lisandra, Gemima, Andréa Amiga e Zinha, obrigada por todos os momentos de descontração e amizade;

A todos os colegas e amigos do DQF e do DF;

Aos amigos do Laboratório CHICO: Fred “*Malta*”, Sidicleia, Luiz, Clauzinha, Vivi, Edwin, Rodrigo, Júlio (meu irmão), Denise, Beate, Márcia, Marcos e Ingrid;

Aos professores do Departamento de Química Fundamental da UFPE;

Aos técnicos e amigos da Central Analítica do DQF, Eliete e Ricardo, pelo apoio, pelas análises e pela amizade;

Aos amigos e técnicos do Departamento de Física, Clécio e Francisco, pela grande ajuda nas análises de IV e MEV, e pela amizade;

As amigas do Laboratório de Vidros e Cerâmicas, pela amizade e pelo grande carinho;

Ao professor Edson, do Laboratório de Polímeros não-convencionais, pelo grande apoio nas análises de ângulo de contacto;

Ao Alexandre pelo auxílio nos ensaios de tração e as professoras Yêda e Glória, do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização, do Departamento de Engenharia Química desta instituição, por terem concedido gentilmente o equipamento e o laboratório para a realização dos ensaios de tração e pela atenção de sempre;

A professora Cristiane pelas dicas e atenção prestadas a mim;

A Ana e ao Ricardo da Universidade Federal de Campinas, pelas análises de Cromatografia de Permeação em Gel;

Ao Maurílio e a Patrícia, amigos e funcionários da Coordenadoria de Pós Graduação em Química;

A Joana e Ana, funcionárias sempre gentis e dispostas a ajudar;

A Arineide da Secretaria Geral e Marta do Setor Financeiro pela atenção de sempre;

Ao Inácio, amigo que apesar de morar em outra cidade, sempre me incentivou a chegar até aqui e a sempre lutar pelos meus objetivos e sonhos;

A todos professores amigos que tive oportunidade de conhecer durante a minha graduação na Universidade Federal de Sergipe, os quais foram e são muito importante para mim, obrigada pelo conhecimento, pelo carinho e pela amizade de sempre;

A Dona Edinalva (UFS) e a Professora Regivânia (ETFSe), pessoas que me fizeram crescer profissionalmente e pessoalmente, que sem dúvida contribuíram para que eu chegasse até aqui, obrigada pela amizade, carinho e amor;

A todos os meus amigos de Aracaju, pessoas que sempre estarão em meu coração e que com certeza sempre torceram e torcem por mim;

Ao Hospital do Câncer de Pernambuco pela colaboração ao trabalho;

A CAPES pela bolsa concedida e ao CNPq pelo apoio financeiro ao Projeto;

Obrigada a todos vocês!

A meus amados Pais,
Fernando e Iracema, e a minha
irmãzona que amo tanto, Fernanda.

“A vida é muito curta pra fazer
todas as coisas que eu quero fazer,
pra viver tudo o que eu quero viver
pra ver tudo o que eu quero ver”
(Tempestade – Gabriel, O Pensador).

Índice

Índice de Figuras	1
Índice de Tabelas.....	6
Lista de Abreviaturas	8
Resumo	11
Abstract	13
1. Introdução.....	15
1.1. Polímeros: Introdução Geral	16
1.1.1. Massa Molar	20
1.1.2. Taticidade polimérica	22
1.2. Silicones	22
1.2.1. Estrutura	23
1.2.2. Obtenção de silicones	24
1.2.3. Borrachas de silicone	27
1.2.3.1. Borracha de silicone de pré-polímero simples vulcanizável a temperatura ambiente.	27
1.2.3.2. Borracha de silicone de dois pré-polímeros vulcanizável a temperatura ambiente	28
1.2.3.3. Borracha de silicone vulcanizável à quente com peróxido	30
1.2.4. Propriedades gerais dos silicones e Aplicações.....	30
1.3. Resinas Acrílicas	31
1.4. Blendas Poliméricas e Redes Interpenetrantes.....	36
1.4.1. Aplicações.....	37
1.4.2. Estratégias de síntese	38
1.4.3. Compatibilização polimérica.....	38
1.4.4. Exemplos de blendas	41
1.5. Próteses buco maxilo faciais	44
1.5.1. Resinas acrílicas autopolimerizáveis para próteses buco maxilo faciais.....	44
1.5.2. Silicone para próteses buco maxilo faciais	45
1.5.3. Ângulo de contato.....	46
1.5.4. Propriedades mecânicas	48
1.5.5. Pigmentação	52
1.5.6. Biocompatibilidade.....	53
2. Objetivos	55
2.1. Objetivos Específicos	56
3. Metodologia	57
3. 1. Materiais	58
3.1.1. Silicones	58
3.1.2. Resinas acrílicas.....	58
3. 2. Metodologia.....	58
3.2.1. Preparação das próteses à base de silicone	58
3.2.2. Sistemas PDMS-(MAPTMS) e PMMA-(MAPTMS)	59
3.2.3. Blendas de PDMS-PMMA.....	59

3.2.4. Blendas de PDMS-PMMA utilizando o MAPTMS - agente compatibilizante	59
3.2.5. Blendas de PDMS-PMMA utilizando MAPTMS e água.	61
3.2.6. Planejamentos Fatoriais	62
3.2.6.1. Planejamentos fatoriais 2 ²	63
3.2.6.2. Planejamento fatorial 2 ³	63
3.2.7. Caracterização dos materiais	64
3.2.7.1. Caracterização estrutural	64
3.2.7.1.1. Absorção no infravermelho	64
3.2.7.1.2. Ressonância magnética nuclear	65
3.2.7.1.3. Difração de raios-X	65
3.2.7.1.4. Variação da massa	65
3.2.7.1.5. Viscosidade cinemática	65
3.2.7.1.6. Determinação da Massa Molar por Viscosidade	66
3.2.7.1.7. Determinação da Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel	66
3.2.7.2. Caracterização morfológica	67
3.2.7.2.1. Microscopia eletrônica de varredura	67
3.2.7.3. Caracterização térmica	67
3.2.7.3.1. Análise Termogravimétrica	67
3.2.7.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial	67
3.2.7.4. Caracterização da Superfície	68
3.2.7.4.1. Ângulo de contato	68
3.2.7.5. Caracterização Mecânica	69
3.2.7.5.1. Ensaios mecânicos de tração	69
4. Resultados e Discussão	71
4.1. Considerações preliminares	72
4.2. Caracterização dos Materiais de Partida	73
4.2.1. Resina Acrílica	73
4.2.2. Silicones	83
4.2.2.1 Silicone Ortho Pauher	83
4.2.2.2 Silicone Dow Corning	91
4.2.3. Caracterização do Agente Compatibilizante - MAPTMS	95
4.2.4. Viscosidade Cinemática	99
4.2.5. Determinação da Massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel...	105
4.2.6. Caracterização morfológica dos materiais	109
4.2.7. Caracterização do pós acrílicos pigmentados.	116
4.2.8. Caracterização térmica dos materiais	126
4.3. Estudos de reticulação do silicone, polimerização da resina acrílica e polimerização do sistema PMMA-MAPTMS na blenda de PDMS-PMMA.	136
4.3.1. Reticulação do silicone Ortho Pauher	136
4.3.1.1. Estudo da variação da massa durante a reticulação do silicone	136
4.3.1.2. Acompanhamento da reticulação do silicone por infravermelho	136
4.3.2. Polimerização da resina acrílica	137
4.3.3. Polimerização do sistema PMMA-(MAPTMS)	138
4.4. Caracterização morfológica das blendas e do sistema PMMA-(MAPTMS)	140
4.4.1. Caracterização morfológica das blendas de PDMS-PMMA	140

4.4.2. Caracterização morfológica do sistema PMMA-(MAPTMS).....	143
4.4.3. Caracterização morfológica das blendas com MAPTMS e água.....	149
4.5. Caracterização por TGA, DSC e IV.....	151
4.5.1 TGA	151
4.5.2 DSC	157
4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho	159
4.6. Medidas de ângulo de contacto (AC).....	161
4.7. Propriedades mecânicas (Ensaio de tração).....	165
4.7.1. Planejamentos Fatoriais 1 e 2.....	166
4.7.1.1. Módulo de elasticidade.....	169
4.7.1.2. Tensão na ruptura	170
4.7.1.3. Deformação específica	170
4.7.1.4. Análise Quimiométrica	171
4.7.2. Planejamento Fatorial 3.....	173
4.7.3. Considerações finais sobre os ensaios mecânicos	176
5. Conclusões	177
6. Perspectivas	179
7. Apresentações em Congressos	181
8. Referências Bibliográficas	182
9. Apêndice.....	188
9.1. Preparação das próteses de resina acrílica.....	189
9.2. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido da resina acrílica.....	191
9.3. Caracterização do líquido nº02 por espectroscopia de absorção no infravermelho e por ressonância magnética nuclear.....	192
9.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si em solução do silicone <i>Dow Corning</i> ...	194
9.5. Caracterização dos pós acrílicos pigmentados.	196
9.6. Resultados dos ensaios mecânicos	200

Índice de Figuras

Figura 01: Copolímeros de distribuição (a) aleatória (b) alternada (c) blocos e (d) graftados.	16
Figura 02: Representação de tipos de polímeros (a) linear (b) ramificado e (c) reticulado (adap. da ref. 1).	17
Figura 03: Representações de arranjos (a) <i>estrela</i> , (b) <i>pente</i> e (c) dendrímeros (adap. da ref. 1).	18
Figura 04: Formação de ligações cruzadas.	19
Figura 05: Estruturas (a) isotática, (b) sindiotática e (c) atática.	22
Figura 06: Estrutura geral do ζ, ω -bis-trimetilsiloxilpolidimetilsiloxano.	23
Figura 07: Formas estruturais das unidades de repetição encontradas em polisiloxanos (adaptada ref. 11).	23
Figura 08: Estrutura dos siloxano octametilciclotetrasiloxano (D4) (adaptada da ref. 13).	24
Figura 09: Polimerização aniônica de oligômeros ciclosiloxanos.	25
Figura 10: Hidrólise do dimetildiclorosilano para obtenção de poli(dimetilsiloxanos).	26
Figura 11: Reação de obtenção da borracha de silicone à temperatura ambiente.	27
Figura 12: Reação de obtenção da borracha de silicone – sistema de policondensação.	28
Figura 13: Representação do polímero reticulado.	29
Figura 14: Mecanismo da reação de hidrosilação proposto por Chalk e Harrod.	29
Figura 15: Reação de obtenção da borracha de silicone à quente.	30
Figura 16: Estrutura do monômero de metil metacrilato (MMA).	32
Figura 17: Reação de polimerização dos monômeros de metil metacrilato com peróxido de benzoíla	32
Figura 18: Esquema de uma das estratégias de síntese de blendas poliméricas.	38
Figura 19: Representação da interação dos co-polímeros com as diferentes fases em uma blenda polimérica.	39
Figura 20: Estrutura do metacrilóxi-propil-trimetóxisilano.	40
Figura 21: Representação de uma rede semi-interpenetrante de PMMA/Silicone (adaptada da ref. 75).	42
Figura 22: MEV da rede semi-IPN de PMMA/silicone (adaptada da ref. 75).	42
Figura 23: Definição do ângulo de contato χ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_s e γ_{LV} são a tensão superficial do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a tensão superficial da interface sólido – líquido.	46
Figura 24: (A) Corpo de prova, onde F_0 é carga aplicada durante o ensaio mecânico e (B) Gráfico tensão em função da deformação, obtido durante o ensaio mecânico.	49
Figura 25: Esquemas dos procedimentos das metodologias A e B para o preparo das blendas poliméricas.	60
Figura 26: Esquemas do procedimento da metodologia C para o preparo das blendas poliméricas.	61
Figura 27: Esquema do procedimento da metodologia D para o preparo das blendas poliméricas.	62
Figura 28: Imagens do Medidor de ângulo de contato.	68

Figura 29: Software do KSV 1000 – Medidor do ângulo de contato.....	69
Figura 30: Especificações de acordo com a ASTM D-412 C.	70
Figura 31: Equipamento de ensaios mecânicos e corpos de prova.	70
Figura 32: Equipamento de ensaios mecânicos com corpo de prova da blenda de PDMS-PMMA.	70
Figura 33: Espectros de absorção no infravermelho do líquido nº01 e do pó acrílico.....	74
Figura 34: Reação de polimerização do poli(metilmetacrilato).	76
Figura 35: Espectros de RMN de ^1H do líquido nº01 e do pó acrílico.....	77
Figura 36: Possíveis configurações (tríades) para o PMMA.....	79
Figura 37: Espectros de RMN de ^{13}C do líquido nº01 e do pó acrílico	81
Figura 38: Espectros de absorção no infravermelho do pré-polímero A, B e do sólido obtido (Ortho Pauher).....	83
Figura 39: Estruturas e espectro de RMN de ^1H do pré-polímero A e B em solução (CDCl_3) à temperatura ambiente.	86
Figura 40: Espectros de RMN de ^{13}C do pré-polímero A e B em solução (CDCl_3) à temperatura ambiente.	88
Figura 41: Espectros de RMN de ^{29}Si dos pré-polímeros A e B em solução (CDCl_3) e do sólido obtido pela mistura dos dois à temperatura ambiente.	89
Figura 42: Reação de reticulação do poli(dimetilsiloxano) – PDMS.....	91
Figura 43: Espectros de absorção no infravermelho dos pré-polímeros (X e Y) e do sólido obtido (Dow Corning).	91
Figura 44: Espectros de RMN de ^1H dos pré-polímeros X e Y do silicone da Dow Corning em solução (CDCl_3) à temperatura ambiente.....	93
Figura 45: Espectro de absorção no infravermelho do MAPTMS e associações das vibrações...	95
Figura 46: Espectro de RMN de ^1H do MAPTMS.....	96
Figura 47: Espectro de RMN de ^{13}C do MAPTMS.	97
Figura 48: Espectro de RMN de ^{29}Si do MAPTMS.....	98
Figura 49: Gráficos de viscosidade cinemática em função da concentração (g mL^{-1}) dos pré-polímeros A e B (Ortho Pauher) e dos pré-polímeros X e Y da Dow Corning.	100
Figura 50: Gráficos da viscosidade reduzida em função da concentração para a determinação da viscosidade intrínseca do pré-polímero A e B.	102
Figura 51: Gráficos da viscosidade reduzida em função da concentração para a determinação da viscosidade intrínseca do pré-polímero X e Y.	103
Figura 52: Curva de calibração para as análises de Cromatografia de Permeação em Gel.	105
Figura 53: Cromatograma do pré-polímero A de silicone (Ortho Pauher).	106
Figura 54: Cromatograma do pré-polímero B de silicone (Ortho Pauher).	106
Figura 55: Cromatograma do pré-polímero X de silicone (Dow Corning).....	107
Figura 56: Cromatograma do pré-polímero Y de silicone (Dow Corning).....	107
Figura 57: Amostras: (A) resina acrílica e (B) silicone.	109
Figura 58: Micrografia do pó acrílico (50x) e histograma do diâmetro das partículas.....	110

Figura 59: Superfície de fraturas: coluna à esquerda (A) temperatura ambiente e coluna à direita (B) fratura criogênica.....	110
Figura 60: Superfície dos silicones: (A) Ortho Pauher e (B) <i>Dow Corning</i>	113
Figura 61: Superfície de fratura a 298K dos silicones: (A) Ortho Pauher e (B) <i>Dow Corning</i> . .	114
Figura 62: Superfície de fratura a 77K dos silicones: (A) Ortho Pauher e (B) <i>Dow Corning</i>	115
Figura 63: (A) Esfera de PMMA recoberta com partículas do pigmento branco e (B) Superfície.	116
Figura 64: Imagem de SEI, mapeamentos de carbono, oxigênio, silício e titânio e espectro de raios-X do pó acrílico de cor branca.	118
Figura 65: DRX do pó acrílico de cor branca e do padrão de TiO_2 (rutilo) retirado do JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 nº21-1276.	119
Figura 66: (A) Esfera de PMMA recoberta com partículas do pigmento azul e (B) Superfície.	119
Figura 67: Imagem de SEI e mapeamentos de carbono, oxigênio, silício, sódio e alumínio do pó acrílico de cor azul.	121
Figura 68: DRX do pó acrílico de cor azul e padrão do $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ retirado do JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 nº36-796.	122
Figura 69: Imagem de SEI, mapeamentos de carbono, oxigênio, silício, enxofre, cádmio e zinco e espectro de raios-X para o pó acrílico de cor amarela.	124
Figura 70: DRX do pó acrílico de cor amarela e do padrão de $\text{Cd}_{8,05}\text{Zn}_{1,95}\text{S}_{10}$ retirado do JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 nº 40-835.	125
Figura 71: TGA do PMMA sob fluxo de nitrogênio 50mL min^{-1}	126
Figura 72: TGA e DTG da resina acrílica sob fluxo de nitrogênio 50mL min^{-1}	127
Figura 73: DSC do pó acrílico, sob fluxo de nitrogênio 50mL min^{-1}	127
Figura 74: TGA do MAPTMS sob fluxo de nitrogênio 50mL min^{-1}	129
Figura 75: TGA dos pré-polímeros de silicone (A e B) e do silicone reticulado sob fluxo de nitrogênio 50mL min^{-1}	128
Figura 76: DSC dos pré-polímeros A e B sob fluxo de nitrogênio 50mL min^{-1}	129
Figura 77: Variação da taxa de nucleação e de crescimento como função da temperatura de cristalização (adaptada da ref. 40).	132
Figura 78: DSC dos pré-polímeros X e Y, sob fluxo de nitrogênio 50mL min^{-1}	134
Figura 79: Espectros no infravermelho durante a polimerização do silicone (Ortho Pauher), em 0 (min) e 24 (horas).	134
Figura 80: Espectros no infravermelho durante a polimerização do PMMA em 0 (min), 25 (min) e 60 (min) e relação $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ em função do tempo.	137
Figura 81: Espectros de absorção no infravermelho durante a obtenção de uma das blendas poliméricas de PDMS-PMMA, em 0 (min), 25 (min) e 60 (min), na blenda de PDMS-PMMA.	138
Figura 82: Reação de polimerização do MAPTMS com o pó acrílico.	139
Figura 83: Fotografias das amostras: (A) Blenda de PDMS-PMMA e (B) Resina acrílica.	140
Figura 84: Micrografia da blenda de PDMS-PMMA 12,5%.	141
Figura 85: Imagem de SEI e mapeamentos para os elementos carbono, oxigênio e silício - Blenda de PDMS – PMMA (12,5%).	142

Figura 86: Micrografias da superfície do sistema PMMA-MAPTMS com diferentes teores de organossilano: (A) 17% (300x), (B) 17% (1000x), (C) 24% (300x) e (D) 34% (500x).....	144
Figura 87: Imagem de SEI e mapeamentos elementares de um filme de PMMA-(MAPTMS).	145
Figura 88: Micrografias da superfície das blendas de PDMS-PMMA 25,0% (A) Sem MAPTMS e (B) Com MAPTMS.	146
Figura 89: Micrografias da superfície de fratura (298K) das blendas de PDMS-PMMA 25,0%: coluna à esquerda (A) Sem MAPTMS e coluna à direita (B) Com MAPTMS.	147
Figura 90: Micrografias da superfície de fratura (77K) das blendas de PDMS-PMMA 25,0%: coluna à esquerda (A) Sem MAPTMS e coluna à direita (B) Com MAPTMS.	148
Figura 91: Imagem de SEI da blenda de PDMS-PMMA com PMMA, MAPTMS, Água (Fratura criogênica).	149
Figura 92: Imagem de SEI da blenda de PDMS-PMMA com MAPTMS e água (1:60).	150
Figura 93: TGA dos polímeros puros e de uma das blendas de PDMS-PMMA, sob fluxo de nitrogênio 50mL min ⁻¹	151
Figura 94: TGA do PMMA (esferas), PDMS, PMMA (resina acrílica), PMMA-(MAPTMS) e PDMS-MAPTMS, sob fluxo de nitrogênio 50mL min ⁻¹	152
Figura 95: TGA das blendas de PDMS-PMMA 12,5% sob fluxo de nitrogênio 50mL min ⁻¹	153
Figura 96: TGA das blendas de PDMS-PMMA 25,0% sob fluxo de nitrogênio 50mL min ⁻¹	155
Figura 97: DSC do PDMS e do sistema PDMS-(MAPTMS) sob fluxo de nitrogênio 50mL min ⁻¹	157
Figura 98: Espectros absorção do PMMA, PDMS, MAPTMS e blenda de PDMS-PMMA.	159
Figura 99: Reação de hidrólise do MAPTMS.	160
Figura 100: Ângulo de contato em função do tempo(s) - PMMA e PDMS-PMMA 25%.	161
Figura 101: Altura em função do tempo(s) e comprimento da base da gota de água em função do tempo(s) – PMMA e PDMS-PMMA com 25,0%.	162
Figura 102: Ângulos de contato (°) da água: (1) PDMS, (2) PDMS-MAPTMS, (3) PMMA e (4) PMMA-(MAPTMS).	163
Figura 103: Curva de tensão em função da deformação: Blenda: de PDMS-(MAPTMS)-PMMA 12,5% Metodologia A.	165
Figura 104: Passos para preparação das próteses de resina acrílica.	190
Figura 105: Espectro de RMN de ¹³ C no estado sólido da resina acrílica.	191
Figura 106: Espectro de absorção no infravermelho do líquido nº02.	192
Figura 107: Espectro de RMN de ¹ H do líquido nº02 em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.	193
Figura 108: Espectro de RMN de ¹³ C do líquido nº02 em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.	193
Figura 109: Espectro de RMN de ¹³ C dos pré-polímeros X e Y do silicone da Dow Corning em solução (CDCl ₃) à temperatura ambiente.	194
Figura 110: Espectro de RMN de ²⁹ Si dos pré-polímeros X e Y do silicone da Dow Corning em solução (CDCl ₃) à temperatura ambiente.	195
Figura 111: (A) Esfera de PMMA recoberta com partículas do pigmento amarelo e (B) Superfície.	196

Figura 112: (A) Esfera de PMMA recoberta com partículas do pigmento bege e (B) Superfície.	196
Figura 113: Imagem de SEI, mapeamentos de carbono, oxigênio, silício e titânio e espectro de raios-X para o pó acrílico de cor bege.....	198
Figura 114: Espectro de absorção raios-X do pó acrílico de cor vermelha.....	199

Índice de Tabelas

Tabela 01: Tipos de blendas poliméricas.	37
Tabela 02: Características do PMMA e do PDMS.	43
Tabela 03: Características desejáveis no desempenho de materiais utilizados para próteses.	51
Tabela 04: 1º Planejamento fatorial 2 ²	63
Tabela 05: 2º Planejamento fatorial 2 ²	63
Tabela 06: Planejamento fatorial 2 ³	64
Tabela 07: Valores de correção da energia cinemática.	66
Tabela 08: Atribuição tentativa das bandas de absorção no infravermelho do líquido nº01 e do pó acrílico.	75
Tabela 09: Interpretação do espectro de RMN de ¹ H para os líquidos e pó acrílicos.	78
Tabela 10: Deslocamentos químicos do RMN de ¹³ C do líquido nº01 e do pó acrílico.	81
Tabela 11: Associações das bandas de absorção no infravermelho dos pré-polímeros A e B (Ortho Pauher).	84
Tabela 12: Interpretação do espectro de RMN de ¹ H para os pré-polímeros A e B (Ortho Pauher).	87
Tabela 13: Interpretação do espectro de RMN de ¹³ C para os pré-polímeros A e B (Ortho Pauher).	88
Tabela 14: Interpretação do espectro de RMN de ²⁹ Si para os pré-polímeros A e B (Ortho Pauher) e do sólido obtido.	89
Tabela 15: Associações das bandas de absorção no infravermelho dos pré-polímeros X e Y (Dow Corning).	92
Tabela 16: Interpretação do espectro de RMN de ¹ H para os pré-polímeros X e Y (Dow Corning).	94
Tabela 17: Média dos valores de viscosidades cinemática determinados e seus desvios padrão.	99
Tabela 18: Valores referentes ao tempo de escoamento em segundos do solvente e das soluções dos pré-polímeros em várias concentrações (Temperatura 30°C).	101
Tabela 19: Valores das constantes de Huggins, viscosidades reduzidas, viscosidades intrínsecas e as massas molares médias dos pré-polímeros de silicone.	104
Tabela 20: Resultados do tempo de retenção, área do pico, massas molares e polidispersividade dos pré-polímeros de silicones analisados.	107
Tabela 21: Dependência da temperatura de transição vítrea com a taticidade do polímero ¹²³	129
Tabela 22: Valores dos calores envolvidos nas transformações físicas dos silicones, determinadas por DSC.	135
Tabela 23: Percentagens (%) de resíduos gerados durante a análise termogravimétrica.	156
Tabela 24: Valores das temperaturas e calores da fusão cristalina do PDMS nas blendas de PDMS-PMMA.	158
Tabela 25: Valores dos ângulos de contacto (AC) da água sob a superfície dos materiais e respectivos desvios padrão (DP).	163
Tabela 26: Valores de Q para o teste de rejeição de resultados.	166
Tabela 27: Fatores e níveis do planejamento fatorial 01.	166
Tabela 28: Fatores e níveis do planejamento fatorial 02.	167
Tabela 29: Médias dos nove corpos de prova e desvios padrão dos resultados dos ensaios mecânicos do planejamento fatorial 1, 2, PDMS e sistema PDMS-(MAPTMS).	168
Tabela 30: Comparações entre os resultados de ensaios mecânicos das blendas sem MAPTMS e PDMS.	169

Tabela 31: Comparações entre os resultados de ensaios mecânicos das blendas com MAPTMS e sem MAPTMS.....	169
Tabela 32: Efeitos estimados do planejamento fatorial 01.	171
Tabela 33: Efeitos estimados do planejamento fatorial 02.	172
Tabela 34: Fatores e níveis do planejamento fatorial 03.....	173
Tabela 35: Médias de nove corpos de prova e desvios padrão dos resultados dos ensaios mecânicos do planejamento fatorial 03.....	174
Tabela 36: Comparação entre os resultados de ensaios mecânicos das amostras preparadas pelo Planejamento Fatorial 03 e o PDMS.	175
Tabela 37: Efeitos estimados do planejamento fatorial 03.	175
Tabela 38: Associações do pico de RMN de ^{13}C para os pré-polímeros X e Y (<i>Dow Corning</i>).194	
Tabela 39: Associações do pico de RMN de ^{29}Si para os pré-polímeros X e Y (<i>Dow Corning</i>).....	195
Tabela 40: Resultados referentes aos ensaios mecânicos de tração do PDMS e das blendas de PDMS-PMMA dos planejamentos fatoriais 1 e 2.....	200
Tabela 41: Resultados referentes aos ensaios mecânicos de tração das blendas de PDMS-PMMA do planejamento fatorial 3.....	204

Lista de Abreviaturas

κ - deformação específica

ω - tensão na ruptura

γ_{LV} - tensão interfacial entre o líquido e o vapor

γ_S - tensão interfacial entre o líquido e o vapor

γ_{SL} - tensão interfacial entre o líquido e o vapor

$[\xi]$ - viscosidade intrínseca

AC - ângulo de contato

ACP - ácido 4,4'-azo-bis (4-cianopentaenóico).

AIBN - 2,2'-azo-bis-iso-butironitrila

AN - acrilonitrila

APTS - 3-amino-propil-trimetóxisilano

ASTM D - 412C - American Society for Testing and Materials D – 412C

CAP - *cellulose acetate hydrogen phthalate*

CP/MAS – Cross Polarization/Magic Angle Spinning

CPG - Cromatografia de Permeação em Gel

D4 - octametilciclotetrasiloxano

DBTL - di-n-butil dilaurato de estanho

DMA - dimetilacetal de benzila

DMF - dimetilformamida

DRX - difração de raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

E - módulo de elasticidade

EDS – Emission Diffraction Scanning

EPTS - 3-etileno-diamino-propil-trimetóxisilano

H.T.V. – borracha vulcanizável a alta temperatura

HCP - Hospital do Câncer de Pernambuco

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

IPNs - Redes interpenetrantes

IV - Espectroscopia de absorção no infravermelho

m - configuração meso

MAPTMS - metacrilóxi-propil-trimetóxisilano

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mm - configuração isotática

MMA – monômero metil metacrilato

M_n - massa molar numérica média

M_p - massa molar média baseada em um padrão de poliestireno monodisperso

MPDS-MF – poli(dimetilsiloxano) com terminais acrilatos

mr - configuração atática

M_v - massa molar viscosimétrica média

M_w - massa molar ponderada média

M_z - massa molar média

PBO - peróxido de benzoíla

PD - polidispersividade

PDMS - poli(dimetilsiloxano)

PDMS-(MAPTMS)-PMMA - Blenda de poli(dimetilsiloxano)-poli(metilmetacrilato) com o agente compatibilizante (MAPTMS)

PDMS-(MAPTMS) - Sistema poli(dimetilsiloxano) com o agente compatibilizante (MAPTMS)

PDMS-PMMA - Blenda de poli(dimetilsiloxano)-poli(metilmetacrilato)

PMMA - poli(metilmetacrilato)

PMMA-(MAPTMS) - Sistema poli(metilmetacrilato) com o agente compatibilizante (MAPTMS)

PS - poliestireno

PS-*b*-PDMS - copolímero em bloco de estireno e dimetilsiloxano

PS-PDMS - Blenda de poliestireno-poli(dimetilsiloxano)

PU - poli(uretano)

PVC - cloreto de polivinílico

r - configuração racêmica

R.T.V. – borracha vulcanizável à temperatura ambiente

RE - resina epóxi

RI - índice de refração

RMN - ressonância magnética nuclear

rr - configuração sindiotática

SAN - copolímero de estireno-acrilonitrila

SEI - imagem de elétrons secundários

semi-IPN - rede semi-interpenetrante

TEOS - tetraetil-ortosilicato

T_g - temperatura de transição vítrea

TGA - análise termogravimétrica

THF - tetrahidrofurano

T_m - temperatura de fusão cristalina

T_c – temperatura de cristalização

UV-VIS - espectroscopia de absorção no ultra-violeta visível

W_a - trabalho de adesão

Resumo

O principal objetivo deste trabalho foi a preparação de blendas de PDMS-PMMA, poli(dimetilsiloxano)-poli(metilmetacrilato), apropriadas para serem utilizadas como próteses externas. Inicialmente, utilizamos a metodologia atualmente empregada no Setor de Próteses Buco-Maxilo-Faciais no Hospital do Câncer de Pernambuco (HCP) na qual é baseada em materiais de PMMA. Os pré-polímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia de permeação em gel (CPG) e medidas de viscosidades. Além disso, as reações de polimerização foram investigadas e as amostras resultantes foram também estudadas por análise térmica (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os pré-polímeros de silicone são cadeias de poli(dimetilsiloxano) lineares com grupos vinílicos e -Si-H terminais, os quais podem ser reticulados quando os pré-polímeros são misturados.

A resina acrílica é formada pela adição de monômeros de MMA as esferas de PMMA nas quais o pigmento e o iniciador (PBO) foram adicionados. Os resultados de RMN mostraram que 49,5% do PMMA é isotático, com uma temperatura próxima a 83,58°C. A T_g do PDMS foi observada em -125°C a temperatura de cristalização em -85°C e temperaturas de fusão cristalinas próximas a -40°C e -50°C.

Numa segunda parte deste trabalho, blendas poliméricas de PDMS-PMMA foram preparadas com o objetivo de combinar as características de ambos os polímeros. Essas características consistem em promover cor a matriz de silicone a partir das resinas acrílicas pigmentadas, aumentar a umectabilidade do PDMS e aperfeiçoar as propriedades mecânicas.

Como o PDMS e PMMA são imiscíveis, nossa estratégia foi baseada na utilização de um organosilano como compatibilizante, o metacrilóxi-propil-trimetóxisilano, MAPTMS, objetivando melhorar a afinidade entre as fases das blendas de PDMS-PMMA. Este composto tem uma parte orgânica acrílica e grupos metóxos os quais podem ser hidrolisados. Por esta razão, blendas de PDMS-PMMA com o agente compatibilizante foram preparadas por duas metodologias. As blendas foram caracterizadas por MEV, TGA, DSC, espectroscopia no infravermelho, ângulo de contato e ensaios mecânicos de tração. A compatibilização entre o MAPTMS e a fase acrílica foi observada por espectroscopia no infravermelho.

As blendas de PDMS-PMMA apresentaram menores valores de ângulos de contato do que para o PDMS, permitindo desta forma uma melhor umectabilidade dos materiais quando em contato com fluídos biológicos. Foram realizados três planejamentos fatoriais no intuito de observar quais as variáveis experimentais foram mais significativas para as propriedades mecânicas das blendas.

A percentagem de PMMA, a adição do agente compatibilizante, e duas metodologias, **A** e **B**, foram investigadas; Metodologia (**A**) Mistura seqüencial dos componentes: pré-polímero A, MAPTMS, PMMA e pré-polímero B; Metodologia (**B**) 30 min de reação entre o pré-polímero A, PMMA e o MAPTMS, adicionados nesta ordem, seguida da adição do pré-polímero B. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. A adição do MAPTMS foi fator significativo para um melhor desempenho das blendas, com relação a tensão na ruptura e módulo elástico. Os maiores valores de módulo de elasticidade ($0,0148 \pm 0,0007 \text{ kgf mm}^{-2}$) e tensão na ruptura ($0,4436 \pm 0,0368 \text{ MPa}$) foram obtidos para a amostra com adição do MAPTMS e 25,0% (PMMA/PDMS).

Em uma última etapa foi realizado um planejamento fatorial com a adição de água as blendas no intuito de promover uma maior hidrólise do agente compatibilizante e com isto uma melhor adesão entre as fases. Os fatores investigados foram a percentagem de PMMA, a relação MAPTMS:água e duas novas metodologias (**C** e **D**); Metodologia (**C**): Adição de água ao pré-polímero A, seguida da adição de MAPTMS e agitação por 60min. PMMA é então adicionado e a agitação prossegue por mais 60min. Após este período o pré-polímero B é adicionado para reticulação. Metodologia (**D**): Adição de água ao pré-polímero A, seguida da adição de PMMA e agitação por 10 min. MAPTMS é então adicionado e a agitação prossegue por 120min. Após este período o pré-polímero B é adicionado para reticulação. Quando água é adicionada ao sistema, 12,5% (PMMA/PDMS) são preferidos. A relação 1:3 de MAPTMS:água é preferida à relação 1:6, assim como a metodologia **C** em relação à metodologia **D**.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, compatibilização, PDMS.

Abstract

The main aim of this work was the preparation of poly(dimethyl-siloxane)- poly(methyl-methacrylate), PDMS-PMMA blends suitable to be used as external prostheses. Initially, we used the methodology currently employed in the Sector de Próteses Buco-Maxilo-Faciais at the Hospital do Câncer de Pernambuco (HCP) which is based in PMMA materials. PDMS and PMMA pre-polymers were characterized by infra-red (IR) and NMR spectroscopys, gel permeation chromatography (GPC) and viscosity measurement. Also the polymerization reactions were investigated and the resulting samples were also studied by thermal analysis (thermogravimetric and differential scanning calorimetry) and scanning electron microscopy.

The silicone pre-polymers are linear poly(dimethyl-siloxane) chains ended with vinyl and Si-H groups which are crosslinked when pre-polymers are added.

The acrylic resin is formed by the addition of MMA monomer to a PMMA spheres in which the pigments and the initiator (PBO) were added. ^1H NMR results showed that 49.5% of the PMMA is isotactic, with a T_g near $83,58^\circ\text{C}$. The T_g of the PDMS was observed in -125°C , its temperature of crystallization in -85°C and melt-crystalline temperatures around -40°C and -50°C .

In the second part of this work, PDMS-PMMA polymer blends were prepared, in order for combine characteristics of both polymers, that is supplying color the silicone matrix through pigmented acrylic resins, increased wettability in PDMS and improved mechanical properties.

As PDMS and PMMA are immiscible, our strategy was based in the use of an organosilane compatibilizer, methacryloxy-propyl-trimethoxysilane, MAPTMS, aiming to improve the affinity between these phases and obtain PDMS-PMMA blends. This compound has an acrylic organic part and methoxy groups which can be hydrolyzed. Therefore, in this direction, PDMS-PMMA blends with the compatibilizante agent for two methods had been prepared. The blends have been characterized by SEM, TGA, DSC, IR spectroscopy, contact angle and stress-strain (tensile) test. The compatibilization between the MAPTMS and the acrylic phase was observed by infra-red spectroscopy.

The PDMS-PMMA blends presented lower contact angle values than pure PDMS, improving better wettability of the materials when in contact with biological fluids. Three factorial designs were carried out in order to observe which experimental variables were more significant to mechanical properties of blends. The PMMA/PDMS percentage, addition of MAPTMS, and two methods, **A** and **B**, had been investigated; Method (**A**) Sequential, mixture of the components: pre-polymer A, MAPTMS, PMMA and pre-polymer B; (**B**) 30 minutes of reaction between pre-polymer A, PMMA and MAPTMS, added this order, followed by addition of pre-polymer B. All experiments were performed at room temperature. The addition MAPTMS

was significant factor for better performance (major tensile strength and modulus of elasticity) of the blends. The highest values of modulus of elasticity ($0.0148 \pm 0.0007 \text{ kgf.mm}^{-2}$) and tensile strength ($0.4436 \pm 0.0368 \text{ MPa}$) were obtained for the sample with the addition of MAPTMS and 25.0% (PMMA/PDMS).

In a last stage, other factorial design with water addition to blends in order to promote a higher hydrolysis of the compatibilizant agent and improve the adhesion between the two phases. The investigated factors were PMMA/PDMS percentage, MAPTMS/water ratio and two new methods (**C** and **D**); Methods (**C**): water addition to pre-polymer A, followed by MAPTMS addition and mixing for 60min, PMMA was added and the mixing it continues for 60min. After this time pre-polymer B was added for crosslink. Method (**D**): water addition to pre-polymer A, followed of PMMA addition and mixing for 10min. MAPTMS was added and mixing it continues more 120min. After this time pre-polymer B was added for crosslink. When water is added to the system, 12.5% (PMMA/PDMS) is preferred. The 1:3 of MAPTMS/water ratio is preferred than 1:6 ratio, as well as, the method **C** in relation to method **D**.

Keywords: Polymer blends, compatibilization, PDMS.

1. Introdução

1.1. Polímeros: Introdução Geral

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades repetitivas (denominadas monômeros) conectadas por ligações covalentes^{1,2}. O número de monômeros é conhecido como grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado por **n**.

O termo polímero vem do grego *poli* (muitas) + *meros* (unidades)³. Os polímeros de baixa massa molar são denominados *oligômeros* (poucas unidades). Os oligômeros são geralmente produtos viscosos, de massa molar da ordem de 10^3 g mol^{-1} . Na grande maioria dos polímeros industrializados, a massa molar se encontra entre 10^4 g mol^{-1} e 10^6 g mol^{-1} . No caso de polímeros naturais, as massas moleculares são mais altas e podem atingir até 10^8 g mol^{-1} . Em termos de dimensões, os segmentos moleculares apresentam comprimentos entre 10^2 e 10^5 Å .¹ Todos os polímeros apresentam longos segmentos moleculares que propiciam entrelaçamentos, alterando desta forma, os espaços vazios entre as cadeias, denominado volume livre³.

Quando o polímero possui apenas um tipo de monômero, utiliza-se a expressão *homopolímero*. Quando há mais de um tipo de monômero é designado *copolímero*, e os *monômeros* que lhe dão origem são chamados de *comonômeros*. A distribuição dos comonômeros pode ser aleatória, alternada ou em blocos, como apresentado na Figura 01.

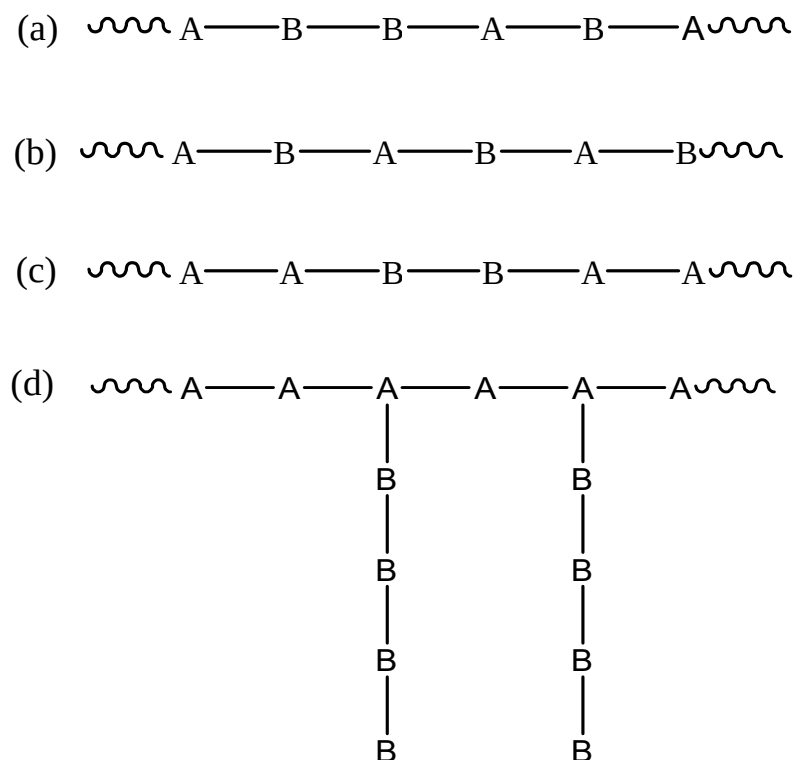


Figura 01: Copolímeros de distribuição (a) aleatória (b) alternada (c) blocos e (d) graftados.

A existência de ramificações pode alterar algumas propriedades, como o ponto de fusão e a solubilidade. Os ramos laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, portanto, diminuem as interações intermoleculares. A formação de ligações cruzadas “amarra” as cadeias poliméricas, impedindo o seu deslizamento umas sobre as outras, aumentando desta forma a resistência mecânica, e tornando o polímero insolúvel e infusível.

A depender do arranjo das cadeias poliméricas, os polímeros podem ser classificados como lineares, ramificados ou reticulados (formação de ligações cruzadas), como apresentados na Figura 02. Outros arranjos, menos comuns, podem ocorrer, tais como as formas “*estrela*”, “*pente*” e dendrímeros, apresentadas na Figura 03, entre outras¹.

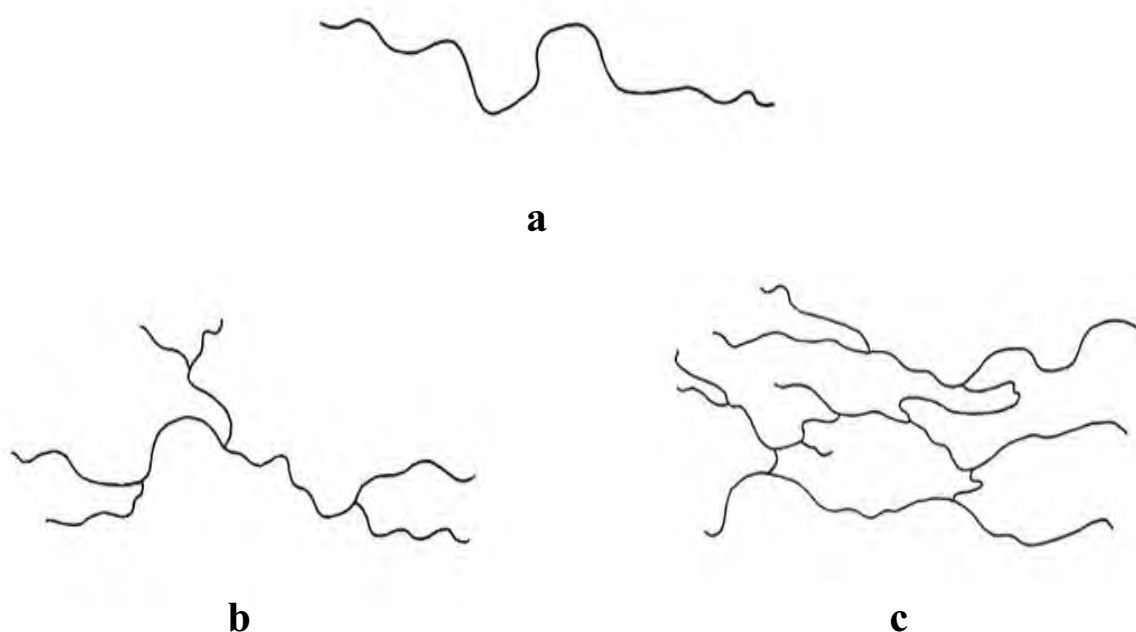


Figura 02: Representação de tipos de polímeros (a) linear (b) ramificado e (c) reticulado (adaptadas da ref. 1).

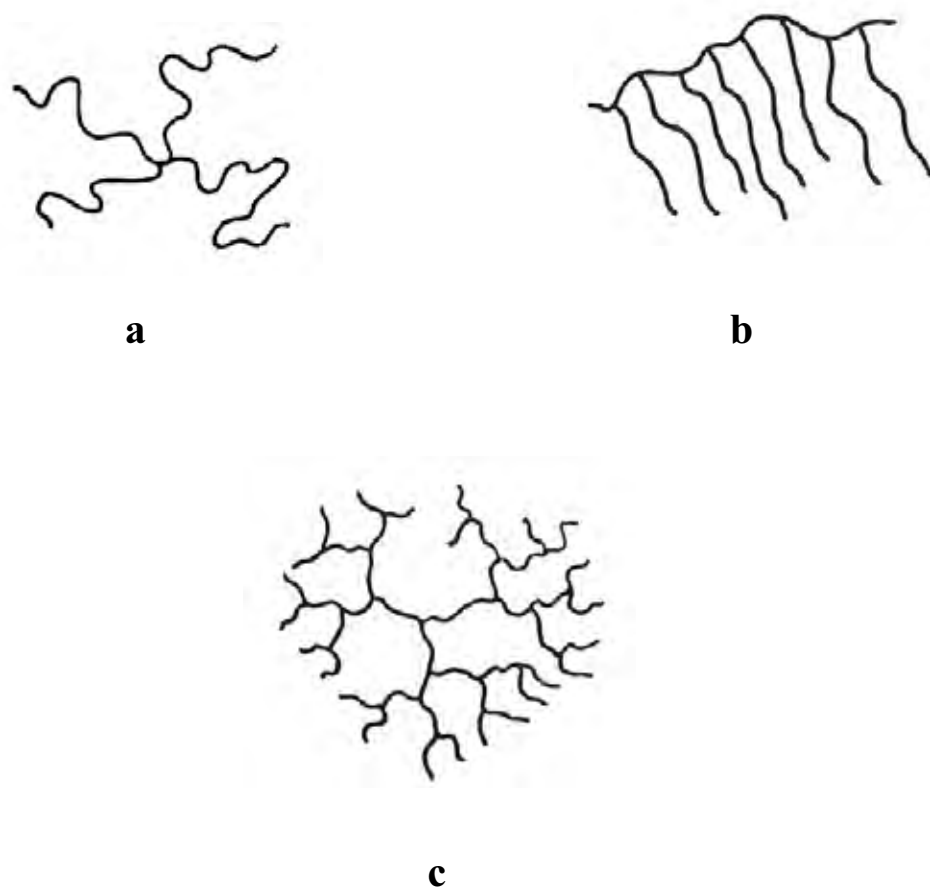


Figura 03: Representações de arranjos (a) *estrela* (b) *pente* e (c) dendrímeros (adaptadas da ref. 1).

Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos, termofixos ou elastômeros. Termoplásticos tem capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura. Ao ser resfriado, o polímero solidifica. Se submetido novamente a um tratamento térmico, o mesmo amolece novamente e é capaz de fluir, ou seja, esta alteração é uma transformação física, reversível. Esses polímeros são, geralmente, solúveis, tais como poliestireno, polietileno e as poliamidas^{1,4,5}.

Os termofixos são polímeros que, com o aquecimento, sofrem reticulação (formação de ligações cruzadas), processo químico, irreversível, que os torna rígidos. Com isto, se o polímero for novamente aquecido o seu estado físico não é mais alterado. Termofixos são insolúveis e infusíveis^{1,5}. Exemplos de polímeros termofixos são epóxi e baquelite (resina de fenol-formaldeído).

Elastômeros são polímeros reticulados cuja temperatura de transição vítrea encontra-se abaixo da temperatura ambiente¹. Se fraturados esses polímeros dissipam energia através de perdas viscoelásticas dependendo da velocidade de propagação da quebra e da densidade da

reticulação. Os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis “amarradas” umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada o que define suas propriedades, podendo ser deformados repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original^{1,4}. Uma vez retirado o esforço, o elastômero deve voltar rapidamente ao seu tamanho original. Na Figura 04 é apresentado um esquema de reticulação (formação de ligações cruzadas).

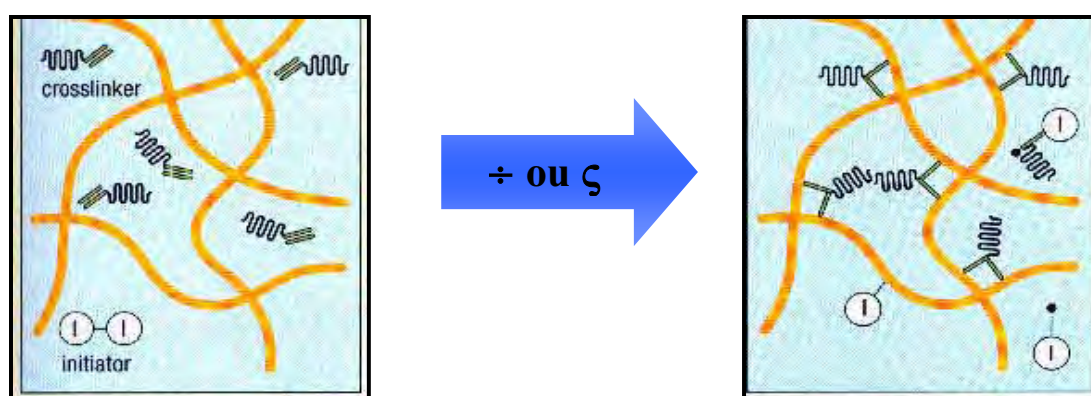


Figura 04: Formação de ligações cruzadas.

A massa molar e sua distribuição, a presença de ramificações, de ligações cruzadas (reticulação), assim como o grau de cristalinidade são fatores que alteram as propriedades dos polímeros^{1,2}. Outros fatores incluem a presença de aditivos, que consiste em todo e qualquer material adicionado a um polímero, como cargas (reforçantes ou não), plastificantes, lubrificantes, estabilizantes e pigmentos⁵. Os polímeros aceitam uma grande variedade de aditivos, e isto é de fundamental importância, não só para a melhoria de suas propriedades físico-químicas, mas também para seu apelo visual, permitindo uma vasta gama de aplicações.

Exemplos de cargas que não são reforçantes e que são utilizadas como enchimento, visando principalmente à redução de custos, são: o talco (silicato hidratado de magnésio $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$), a caulim (argila composta de caulinita e haloisita) e a serragem. As cargas reforçantes conferem, ao composto, melhores propriedades mecânicas, principalmente aumentando o módulo de elasticidade (em tração e em flexão) e a resistência mecânica⁶. Essas cargas podem ser subdivididas em fibrosas e particuladas, tais como as fibras de vidro e as cargas cerâmicas. Os reforços utilizados em elastômeros são constituídos de diferentes partículas inorgânicas, tais como a sílica.

Os plastificantes normalmente são líquidos utilizados para aumentar a flexibilidade e a distensibilidade do composto, na temperatura de utilização da peça pronta. Os pigmentos são materiais inorgânicos ou orgânicos utilizados para conferir cor.

1.1.1. Massa Molar

A massa molar de polímeros é fator extremamente importante, visto que está relacionada diretamente as propriedades físicas dos polímeros. A determinação da massa molar de polímeros é consideravelmente mais complexa do que para os complexos não polímeros, pois o tamanho das cadeias poliméricas em um polímero é variável e deve-se determinar, portanto uma massa molar média^{1,7,8}.

A massa molar polimérica pode ser determinada por diferentes métodos, tais como a titulação potenciométrica, osmometria, espalhamento de luz, cromatografia de permeação em gel (CPG), entre outros^{1,7,8}.

A massa molar pode ser expressa como:

- × Massa mola numérica média (M_n)
- × Massa molar ponderal média (M_w)
- × Massa molar viscosimétrica (M_v)

A massa molecular numérica média (M_n) é dada pelo somatório da multiplicação das massas molares dos diferentes tamanhos de cadeias poliméricas pelo número de cadeias correspondente a cada um destes tamanhos, dividido pelo somatório do número de cadeias^{1,8}.

Ou seja:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (02)$$

Onde:

N_i = número de cadeias de um determinado tamanho;

M_i = massa molar da cadeia.

A massa molar ponderal média (M_w) depende do número, das massas molares e do peso das cadeias presentes. É expressa da seguinte forma:

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (03)$$

Onde:

w_i = peso de uma determinada fração de cadeias poliméricas;

M_i = massa molar da cadeia;

N_i = número de cadeias de um determinado tamanho;

Uma equação geral para a massa molar média é expressa como:

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i^a} \quad (04)$$

Para M_n e M_w , a equivale a 0 e 1, respectivamente. Uma massa molar média de elevada ordem (M_z) resulta quando $a = 2$. Esta expressão é utilizada quando o interesse é de se levar mais fortemente em conta a massa molar de cada fração.

A polidispersividade será maior quanto maior for a heterogeneidade das massas molares, desta forma:

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (05)$$

Apesar de ser um método não absoluto, a determinação da viscosidade pode ser utilizada para estimar a massa molar média de polímeros. É um método simples e bastante empregado em análises industriais. Na viscosimetria mede-se a diferença de tempo entre o escoamento de volumes iguais de uma solução de polímero e de seu solvente, à temperatura constante, através de um capilar¹.

A expressão utilizada é apresentada abaixo:

$$[\xi] = \lim_{c \rightarrow 0} [\xi]_c \quad (06)$$

$$[\xi] = K \cdot M_v^a \quad (07)$$

Onde:

K e a são constantes (dependem do polímero, solvente e temperatura);

M_v = massa molar viscosimétrica média;

$[\xi]$ = viscosidade intrínseca.

1.1.2. Taticidade polimérica

As reações de polimerização podem gerar vários tipos de configurações macromoleculares⁹. A maneira como se arranjam essas configurações é descrita pelo termo taticidade, que consiste na regularidade espacial com que grupos laterais são alocados na cadeia polimérica. Quando todos os átomos de carbono assimétricos têm a mesma configuração, o polímero é dito isotático; quando há alternância de configuração, ele é denominado sindiotático; e quando não há ordem na configuração, o polímero é dito atático. Essas configurações estão mostradas na Figura 05¹⁰.

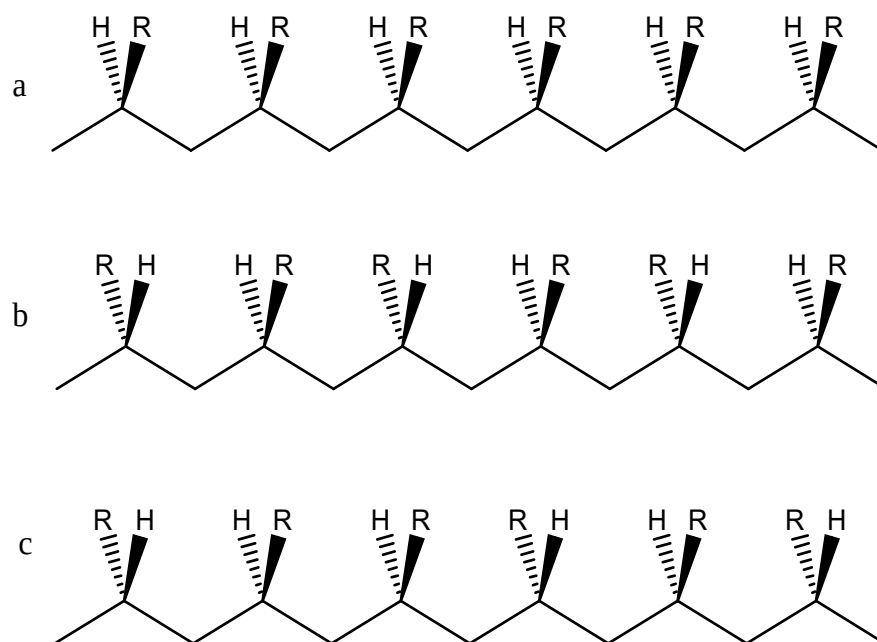


Figura 05: Estruturas (a) isotática, (b) sindiotática e (c) atática.

Neste trabalho daremos mais ênfase aos silicones, mais especificamente aos polidimetilsiloxano, e as resinas acrílicas (polimetilmetacrilato), polímeros que foram os objetos de estudo desta pesquisa.

1.2. Silicones

Silicones são polímeros sintéticos cujas cadeias são formadas por ligações covalentes silício-oxigênio e possuem grupos orgânicos ligados diretamente aos átomos de silício¹¹. O termo silicone vem da denominação dada por F.S. Kipping, por achar que se tratavam de cetonas dos compostos silícicos (do inglês: Silicon + Ketone)¹².

Friedel e Crafts¹³ foram os primeiros a sintetizar polímeros de silicone em 1863, e este trabalho abriu caminho para a produção industrial de silicones.

1.2.1. Estrutura

Os siloxanos (Si-O-Si) presentes na estrutura do silicone podem sofrer rotação livremente em torno do eixo SiO, especialmente quando o substituinte é pouco volumoso. A rotação também é livre sobre o eixo Si-C, quando o substituinte for pequeno. Como resultado da liberdade de movimento, a distância intermolecular entre cadeias poliméricas é maior que entre hidrocarbonetos, e, portanto as forças intermoleculares são de menor intensidade.

A ligação Si-O é 50% iônica e o seu calor de formação é de 452 kJ mol^{-1} . É muito resistente à clivagem homolítica e susceptível à clivagem heterolítica. A ligação Si-C é 12% iônica e o seu calor de formação é de $318\text{-}356 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pode ou não ser susceptível à clivagem heterolítica, dependendo dos substituintes do carbono¹⁴.

As cadeias dos silicones podem ser lineares, ramificadas ou possuírem ligações cruzadas (rede). Os silicones mais simples são os ζ,ω -bis-trimetilsiloxilpolidimetilsiloxanos, como apresentado na Figura 06.

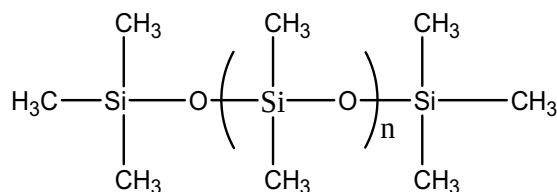


Figura 06: Estrutura geral do ζ,ω -bis-trimetilsiloxilpolidimetilsiloxano.

Os silicones podem ser classificados como poli(organosilanos), que por sua vez, são construídos pela combinação de unidades de $\text{R}_3\text{SiO}^{1/2}$ (monofuncional, abreviatura M), $\text{R}_2\text{SiO}^{2/2}$ (difuncional, abreviatura D), $\text{RSiO}^{3/2}$ (trifuncional, abreviatura T) e $\text{SiO}^{4/2}$ (tetrafuncional, abreviatura Q). Estas diferentes estruturas são apresentadas na Figura 07.

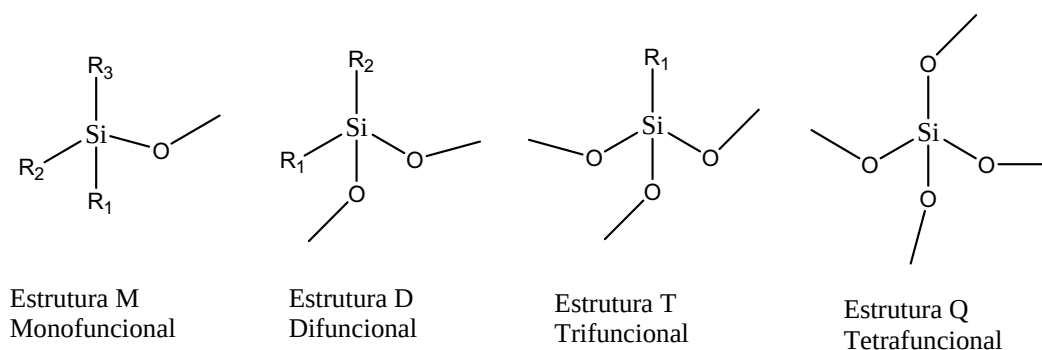


Figura 07: Formas estruturais das unidades de repetição encontradas em polisiloxanos (adaptada ref. 15).

A combinação de unidades monofuncionais (M) com unidades difuncionais (D), leva a formação de cadeias lineares de polisiloxanos com unidades terminais (M). A combinação de somente unidades difuncionais (D) produz poliorganosiloxanos cíclicos ou poliorganosiloxanos de cadeia aberta com grupos alcoxi ou hidroxí em fim de cadeia. A incorporação de unidades trifuncionais (T) e opcionalmente unidades tetrafuncionais (Q), leva a formação de poliorganosiloxanos ramificados.

Siloxanos com M, D, T e unidades Q podem ser produzidos a partir de silanos e de tetracloreto de silício por hidrólise ou por um rearranjo catalítico de siloxanos. Os diversos tipos de siloxanos formam a base de produtos de silicone produzidos industrialmente¹⁵.

1.2.2. Obtenção de silicones

Há diferentes rotas para obtenção de silicones a partir de diferentes matérias-primas. Estas seguem descritas.

A conversão de organosiloxanos cíclicos em polímeros de cadeias maiores é uma das formas de obtenção de polímeros de silicone. Na indústria, é preferida a utilização de octametilciclótetrasiloxano (Figura 08), ou uma mistura com outros siloxanos, para obtenção de copolímeros com aplicações específicas. Nos produtos de silicone fabricados industrialmente, o grupo R geralmente é um grupo metil ou um grupo fenil¹⁶.

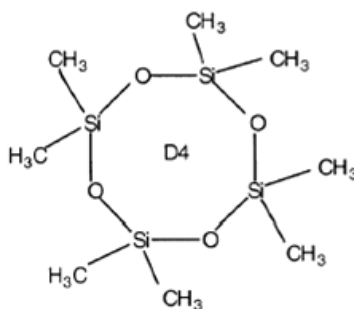


Figura 08: Estrutura dos siloxano octametilciclótetrasiloxano (D4) (adaptada da ref. 17).

A conversão de organosiloxanos cíclicos em polímeros de cadeias maiores pode se processar de forma aniônica¹⁸ ou catiônica.

A polimerização aniônica (catálise básica) é bastante utilizada industrialmente. A reação de polimerização é apresentada na Figura 08. A atividade dos catalisadores básicos diminui da seguinte forma: Cs > Rb > K > Na > Li.

O hidróxido de potássio (KOH) é catalisador básico mais freqüentemente utilizado. A polimerização se processa sob aquecimento (140°C) de uma suspensão de

octametilciclotetrasiloxano (Figura 09). Desta forma, é formado o siloxanolato de potássio, que leva a clivagens sucessivas das ligações Si-O-Si e a formação das cadeias poliméricas^{16,19}.

Na presença de água, o siloxanolato gera cadeias de polidimetilsiloxano (PDMS) com hidroxilas terminais e sucessiva formação de KOH. A distribuição do tamanho das cadeias é controlada pela quantidade de água adicionada.

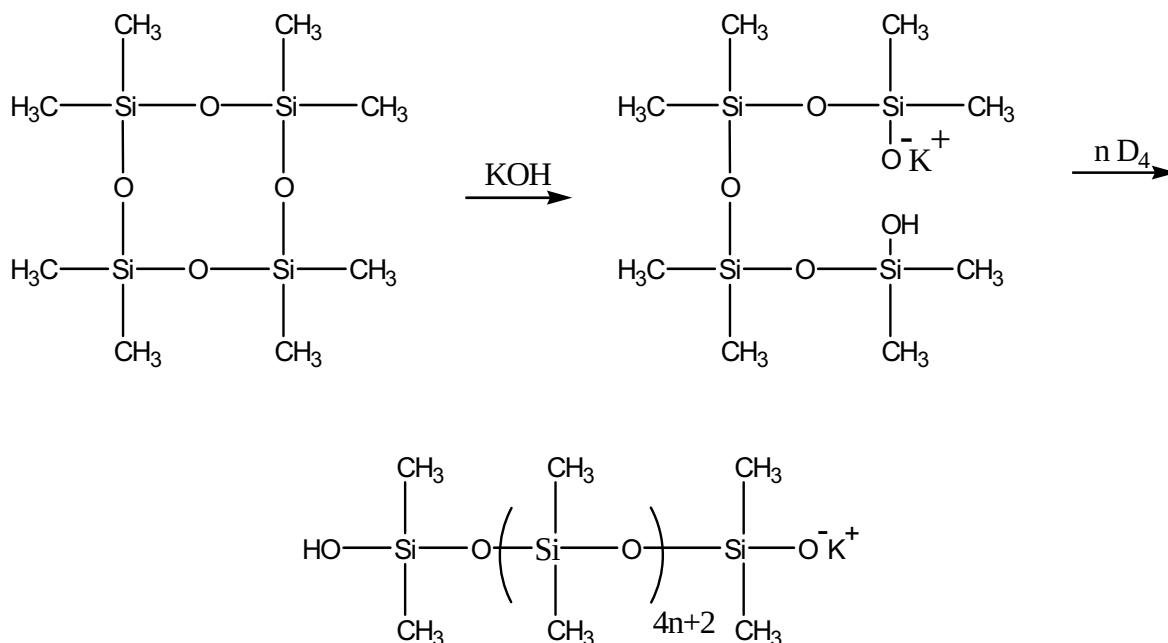


Figura 09: Polimerização aniônica de oligômeros ciclosiloxanos.

Se uma mistura de siloxanos contendo trimetilsiloxi (MD_nM) for adicionada, polidimetilsiloxanos permetilados (conhecidos como óleos M), com tamanhos de cadeias diferentes são formados. Quando a polimerização está completa, o polímero é estabilizado pela neutralização do catalisador alcalino.

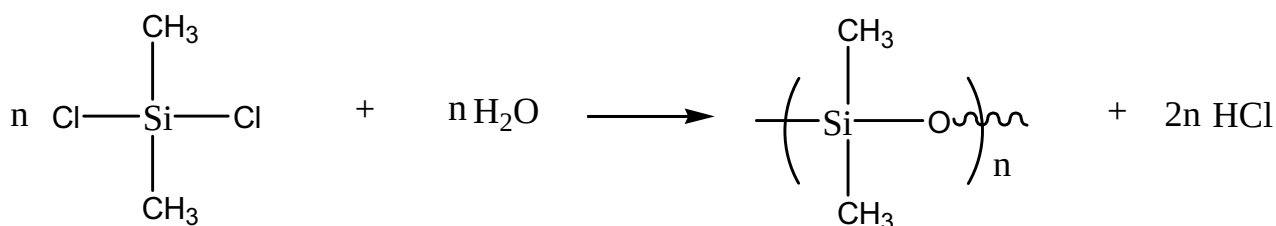
A polimerização catiônica (catálise ácida) dos ciclosiloxanos é conduzida com um eletrólito forte ou com um ácido de Lewis²⁰. Um catalisador deste tipo altamente importante é o ácido sulfúrico ou o ácido perfluoroalcanosulfônico.

Em uma outra forma de catálise ácida, a polimerização de siloxanos cíclicos e lineares, é conduzida em sólidos acíclicos, tais como resinas de troca iônica e silicatos ácidos ativados (catálise heterogênea)¹².

Os silicones também podem ser obtidos por hidrólise²¹ (Figura 10) ou por um processo conhecido como metanólise. Para isto, parte-se de compostos do tipo dimetildiclorosilanos. Para obtenção de polímeros siloxanos lineares, o dimetildiclorosilano de elevada pureza é necessário. Os dimetilclorosilanos são os mais importantes clorosilanos utilizados nas hidrólises e

metanólises industriais, seguido pelos clorosilanos que contém ligantes como, H-, C₆H₅-, CH₂=CH- e CF₃CH₂CH₂-, ligados diretamente aos átomos de silício.

No processo de hidrólise, cuja reação é apresentada na Figura 10 ocorre a conversão dos dimetildiclorosilanos em poli(dimetilsiloxanos), com a sucessiva liberação de ácido clorídrico, que é removido do processo. A quantidade de água adicionada define o tamanho das cadeias poliméricas.



Onde n = 3,4,5...

Figura 10: Hidrólise do dimetildiclorosilano para obtenção de poli(dimetilsiloxanos).

Quando uma molécula de água é adicionada em excesso em relação ao dimetildiclorosilano, cadeias de poli(dimetilsiloxanos) com terminais hidróxis são geradas. Quando a hidrólise é realizada com menos água (hidrólise reversa), formam-se cadeias de poli(dimetilsiloxanos) com terminais Si-Cl²².

O processo de metanólise é menos descrito na literatura¹⁶. Neste, ocorre a formação de cloreto de metila como subproduto de reação e o metanol é utilizado para converter os dimetildiclorosiloxanos em poli(dimetilsiloxanos).

Os poli(dimetilsiloxanos) de cadeias lineares curtas obtidos pelos processos de hidrólise ou de metanólise, citados anteriormente, são utilizados como matérias-prima na obtenção de poli(organosiloxanos) pelo processo de policondensação^{23,24,25}.

A policondensação pode ser conduzida descontinuamente ou continuamente na presença de um catalisador ácido, preferencialmente cloreto de fosfonitrila (PNCl₂)_x. A remoção de ácido clorídrico liberado no processo de policondensação é alcançada pela operação do processo a elevadas temperaturas e, opcionalmente, sob vácuo.

Os silicones ainda podem ser preparados através da reação de haletos de organosilício com reagente de Grignard^{26,27,28} pela reação direta de haletos de arila com silício²⁹, ou ainda pela adição de olefinas a silanos³⁰.

Dependendo do tamanho da cadeia polimérica e do grau de reticulação, o silicone pode

exemplo, com um outro, obtido da clivagem da água e forma um material “borrachudo” e elástico. A reticulação inicia-se na superfície e em seguida se espalha de acordo com a difusão da umidade dentro do polímero.

Na indústria de pré-polímeros de borrachas de silicone simples, o PDMS com viscosidade entre 5.000 e 100.000 mPa s e grupos hidróxis terminais são utilizados. Para aprimorar as propriedades mecânicas das borrachas de silicone, cargas (reforços) são adicionadas, preferencialmente sílica ou alumina¹⁶.

A maioria dos silicones, que reticulam a temperatura ambiente, é utilizada como preenchimento de buracos em construções e para o selamento de janelas. Podem ser utilizados também como adesivos resistentes ao aquecimento.

1.2.3.2. Borracha de silicone de dois pré-polímeros vulcanizável a temperatura ambiente

Neste tipo de silicone, o polímero e o pré-polímero de reticulação são misturados imediatamente antes da aplicação, onde dois sistemas de reticulação são utilizados. Um baseado na policondensação e outro baseado na poliadição. Ambos são descritos a seguir.

Em sistemas de policondensação, o PDMS com grupos hidróxis terminais e, geralmente, com uma viscosidade de 10^3 a 10^5 mPa s é reticulado com tetraalcoxissilanos, como por exemplo, o tetraetoxissilano (TEOS), na presença de um acelerador de condensação (composto de estanho, como o DBTL (di-n-butil dilaurato de estanho)¹⁸). A reação de policondensação é apresentada na Figura 12. Em contraste com o silicone de pré-polímero simples, o endurecimento deste não depende da difusão da água através da massa.

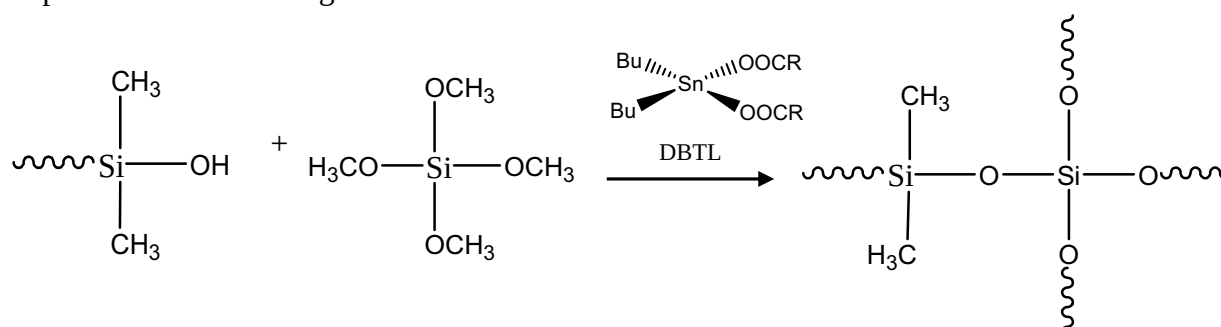


Figura 12: Reação de obtenção da borracha de silicone – sistema de policondensação.

Em sistemas de poliadição, o PDMS com grupos metilvinilsiloxi, trimetilsiloxi e/ou vinildimetilsiloxi terminais, com viscosidade similar ao sistema de policondensação, é reticulado por uma reação de hidrosililação com o PDMS contendo em média três grupos terminais metilhidrogensiloxi, trimetilsiloxi e/ou dimetilhidrogensiloxi, em presença de platina ou um derivado desta, como o ácido hexacloroplatínico, como catalisador³¹. Geralmente, as reações são conduzidas à temperatura ambiente ou em temperaturas acima desta, visando acelerar o processo

de reticulação. É importante ressaltar que esta temperatura deve ser inferior a temperatura inicial de degradação térmica do material.

Na Figura 13 é mostrada uma representação da rede de silicone formada no elastômero. As cadeias de poli(dimetilsiloxano) presentes nos pré-polímeros se interconectam através das pontes vinílicas.

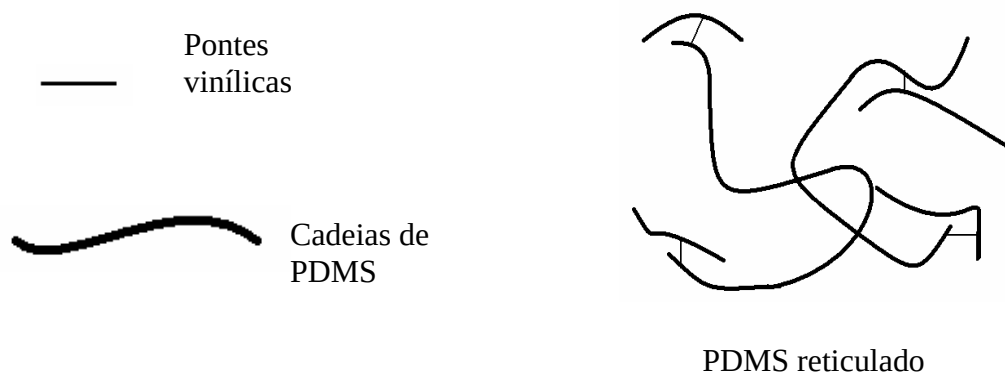


Figura 13: Representação do polímero reticulado.

O mecanismo da reação de hidrosililação proposto por Chalk e Harrod³² é o mais aceito e descreve a formação de um complexo entre a dupla ligação do reagente olefínico e a Platina, seguida pela reação com o hidrosilano (Si-H). Podem ocorrer ainda reações paralelas, como a isomerização de olefinas, além de etapas de adição oxidativa e eliminação redutiva. O mecanismo é apresentado na Figura 14.

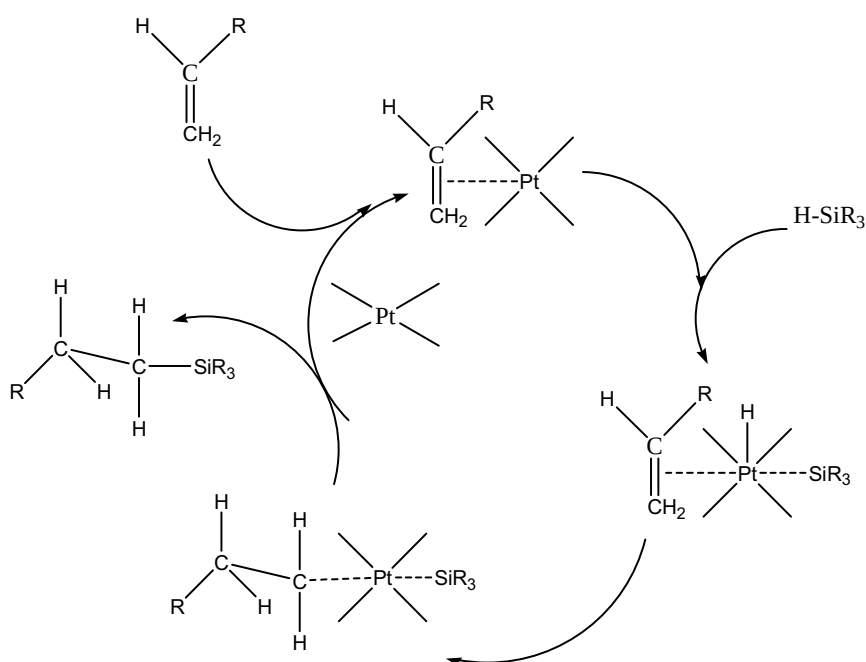


Figura 14: Mecanismo da reação de hidrosililação proposto por Chalk e Harrod³².

1.2.3.3. Borracha de silicone vulcanizável à quente com peróxido

A reticulação procede em presença de peróxidos orgânicos, como por exemplo, peróxido de dicumila (PD) ou peróxido de diclorobenzoíla, a elevadas temperaturas³³ (Figura 15). Consistem de silicone com cadeias longas (com viscosidade de 10^6 a 10^7 mPa s), geralmente contém PDMS com vinilmetilsiloxi, trimetilsiloxi e/ou vinildimetil terminais e um alto teor de sílica dispersa (cerca de 10 a 35% em massa).

Uma margem de dureza de 30-70 pode ser observada, assim como tensões de estiramentos de 12 N mm^{-2} . A dureza de borrachas de silicone perdura quase inalterada abaixo de $\sim -50^\circ\text{C}$, e desse modo eles podem ser usados numa larga faixa de temperatura, como por exemplo, de -50 a $+180^\circ\text{C}$ (acima de 300°C , pode ser utilizada por curtos períodos de tempo)¹⁶.

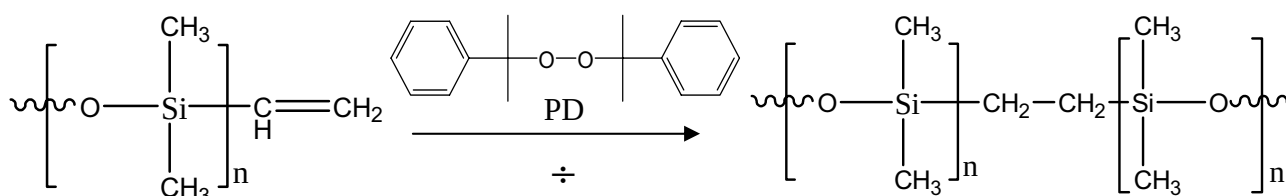


Figura 15: Reação de obtenção da borracha de silicone à quente.

1.2.4. Propriedades gerais dos silicones e Aplicações.

Os silicones exibem singulares propriedades físicas e químicas, tais como, estabilidade térmica e à oxidação, baixa reatividade, apresentam flexibilidade (devido à rotação livre em torno das ligações), alta permeabilidade a gases, alto grau de resistência química e ao intemperismo, grande volume livre, baixa temperatura de transição vítrea, baixa tensão superficial e uma elevada hidrofobicidade, além de possuir alta plasticidade e capacidade de lubrificação, ser inodoro, atóxico e antiaderente. Possui também baixa deformação permanente e excelentes propriedades isolantes^{34,35}.

As propriedades dos silicones variam de acordo com os grupos substituintes ligados aos átomos de silício. Como por exemplo, quando grupos metila de um siloxano são substituídos por grupos alquilas superiores, a resistência à oxidação diminui e a viscosidade aumenta¹⁶.

A relativa dependência de muitas propriedades físicas é explicada com base na flexibilidade da estrutura helicoidal para moléculas de polímeros lineares. Quando a temperatura aumenta, por exemplo, a hélice tende a relaxar, resultando em modificações dos ângulos de ligações das moléculas que é compensado, para o caso dos silicones, pela mobilidade normal do polímero. É por este motivo que a viscosidade de silicones não se modifica consideravelmente com o aumento da temperatura.

Devido as suas propriedades excepcionais, os produtos de silicone são largamente utilizados como matéria-prima e aditivos. Em níveis acima de 0,3% podem atuar com inibidores de espuma³⁶.

Atualmente existem silicones modificados, como os silicones glicóis (com grupos hidroxis terminais) que podem ser utilizados como formadores de espuma, umectantes, condicionadores e plastificantes. Os silicones glicóis de cadeia curta podem funcionar como eficaz tensoativo, reduzindo a tensão interfacial e superficial³⁵. Outro fator benéfico dos silicones glicóis em relação aos silicones é a sua boa solubilidade em água, bem como ser biodegradável³⁷.

Silicones são conhecidos por possuírem excelentes propriedades dielétricas, ou seja, permitem a passagem de um campo elétrico, mas não de uma corrente. Por isto são aplicados com sucesso como isolante elétrico^{38,39}. Borrachas de silicone também são utilizadas para a vedação de equipamentos em aeronaves, funciona também como amortecedor das vibrações e isolante elétrico nestes sistemas⁴⁰.

O primeiro biomaterial flexível a ser utilizado para manufatura de lentes intra-oculares foi o silicone⁴¹. Na medicina, os silicones também são largamente utilizados como implante na reconstrução ou aumento das mamas.

1.3. Resinas Acrílicas

O termo “resina” foi inicialmente aplicado a exsudações de plantas, que se apresentam sob a forma de líquidos muito viscosos, de cor amarelada e transparente, encontradas no tronco de árvores como pinheiros, cajueiros, mangueiras, etc. São materiais de massa molar intermediário a alto, que amolecem gradualmente por aquecimento, e são insolúveis em água, porém solúveis em alguns solventes orgânicos.

Resinas acrílicas são consideradas de excelente resistência química devido às ligações carbono-carbono muito mais resistentes do que ligações éster presentes em resinas alquílicas e poliésteres.

Os *monômeros* das resinas acrílicas (Figura 16) possuem duplas ligações, as quais são quebradas pelo iniciador de reação (geralmente peróxidos), permitindo assim o processo de polimerização por adição. Na obtenção de resinas acrílicas, os ácidos correspondentes possuem importância fundamental no sentido da reação de polimerização e, no produto acabado, já que sua acidez catalisará o processo.

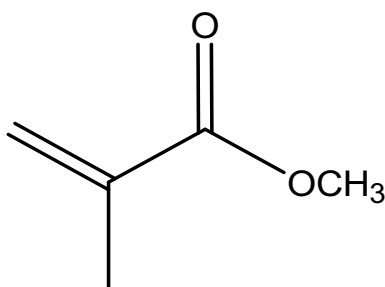


Figura 16: Estrutura do monômero de metil metacrilato (MMA).

A seguir a reação de polimerização do poli(metilmetacrilato), bem como o mecanismo de reação são apresentados.

O mecanismo de reação da polimerização do PMMA envolve três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação, o iniciador radicalar é quebrado pela ação de calor ou de luz UV-VIS. Geralmente os iniciadores radicalares são peróxidos orgânicos, tais como o peróxido de benzoíla (PBO). Outros exemplos de iniciadores radicalares são o AIBN (2,2'-azo-bis-iso-butironitrila), DMA (dimetilacetal de benzila), e o ACP (ácido 4,4'-azo-bis (4-cianopentaenóico)).

Na Figura 17 é apresentada a reação de polimerização do poli(metilmetacrilato).

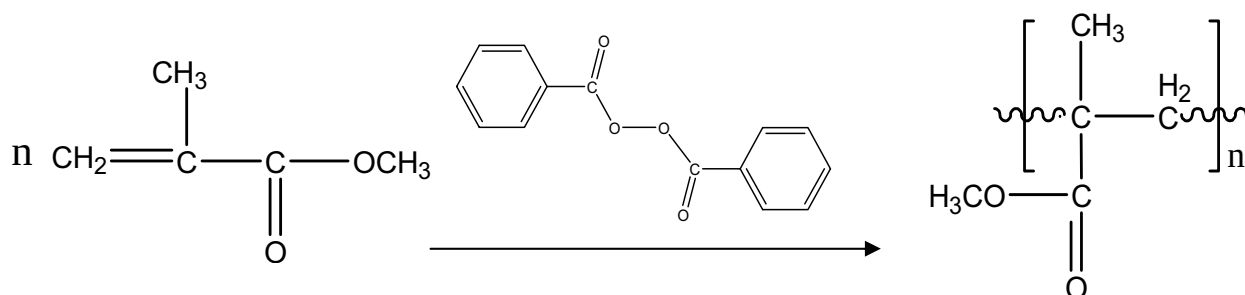
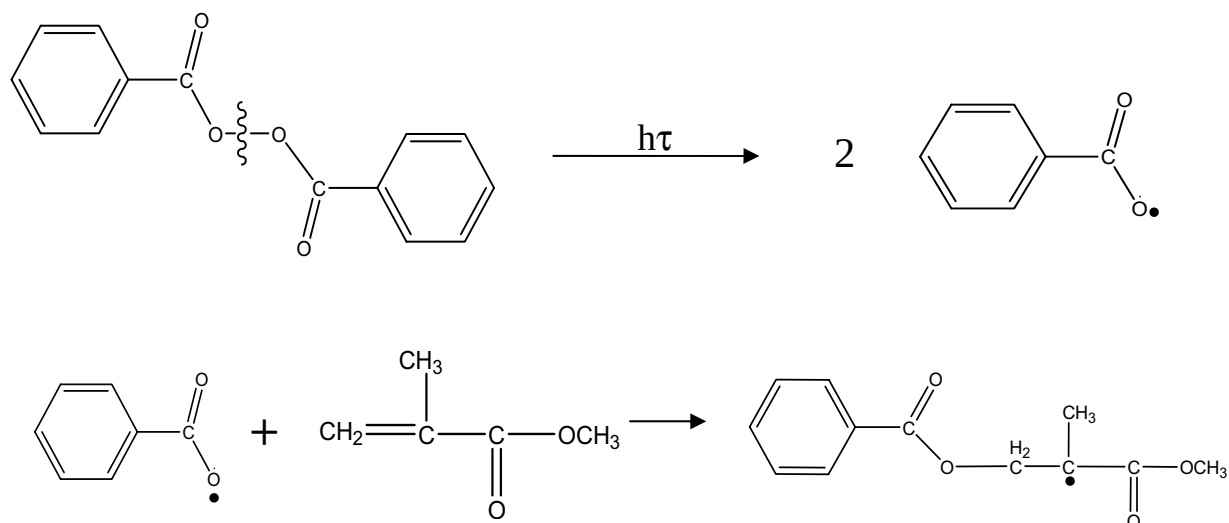
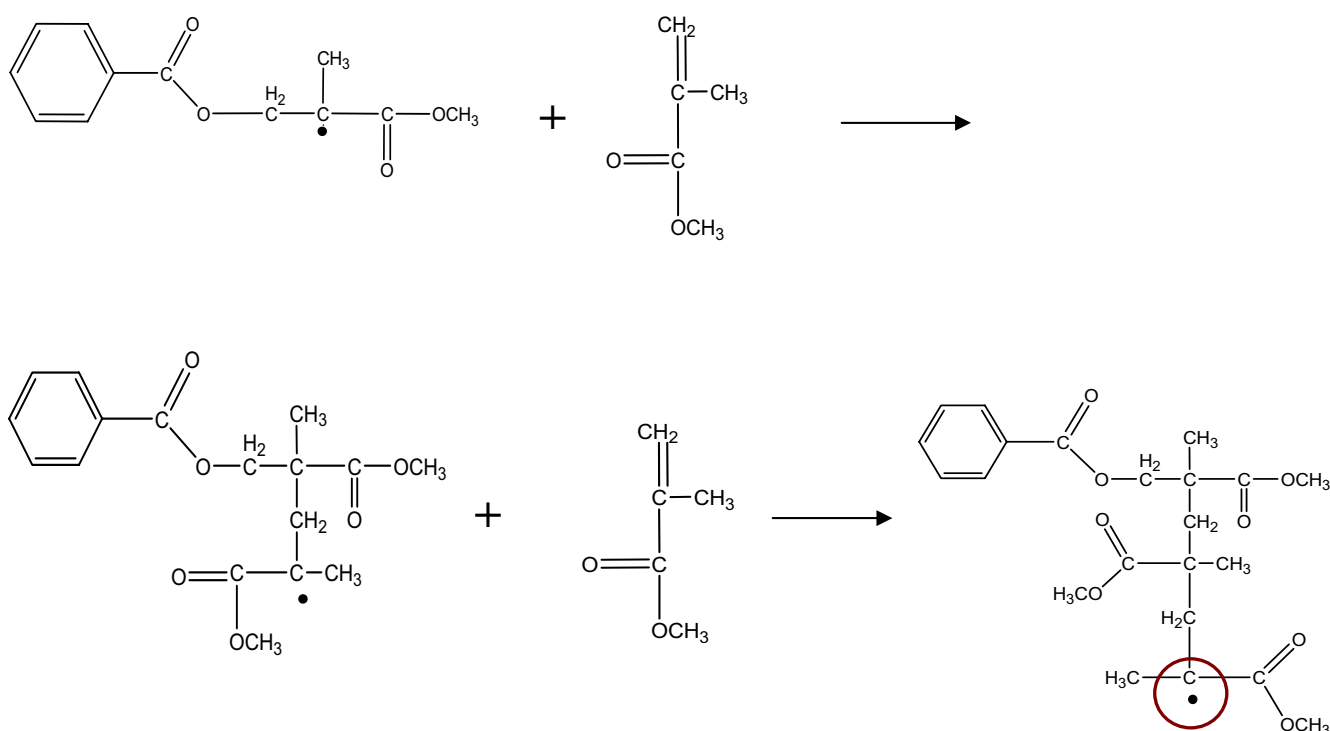


Figura 17: Reação de polimerização dos monômeros de metil metacrilato com peróxido de benzoíla⁴².

Com a formação de radicais livres formados pela cisão homolítica da ligação oxigênio-oxigênio, no caso do peróxido de benzoíla, ocorre o ataque deste à dupla ligação do carbono olefínico do monômero metilmetacrilato, gerando macroradicais⁷.

1ª etapa - Iniciação:

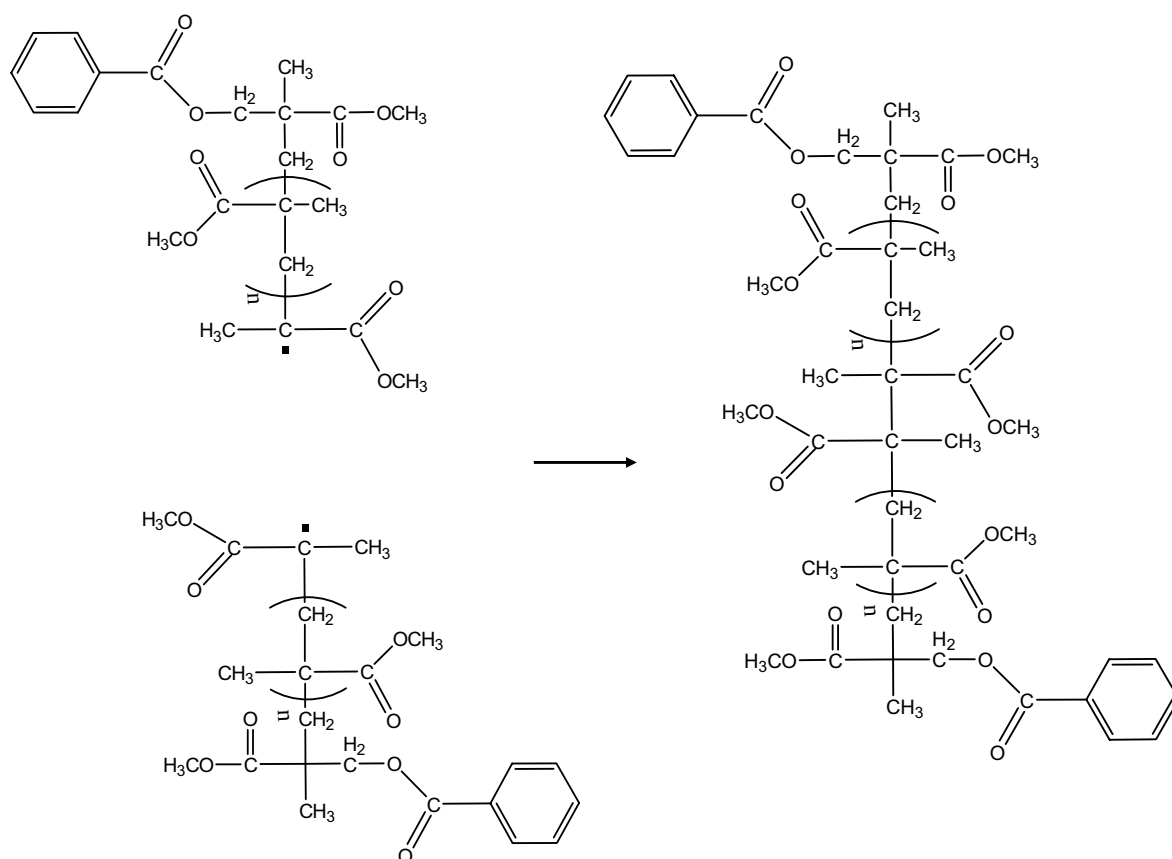
Esses macrorradicais se chocam com outras moléculas de monômeros, gerando outro macrorradical e assim sucessivamente. Desta forma ocorre o crescimento da cadeia polimérica (etapa de propagação)⁷.

2ª etapa - Propagação:

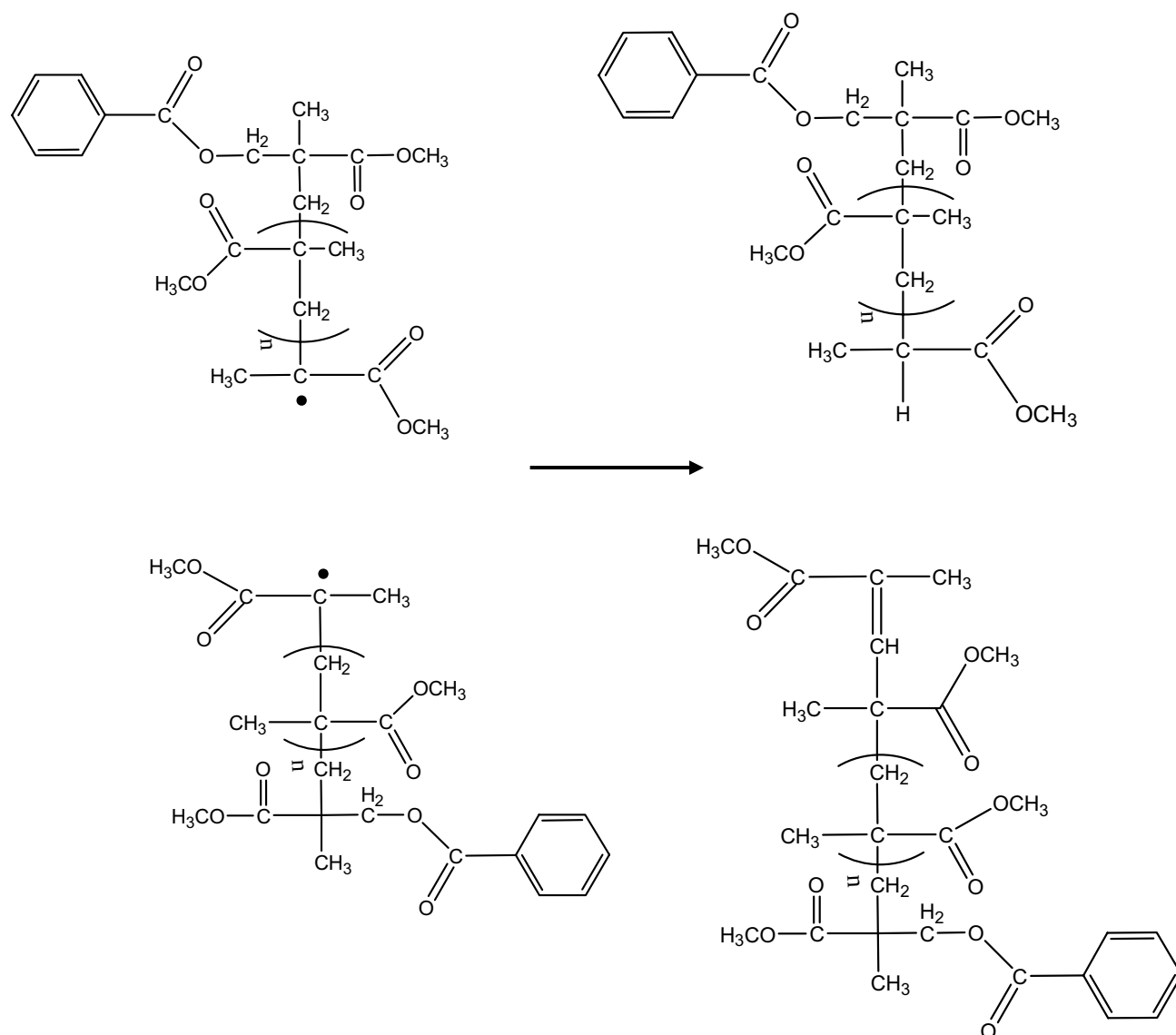
A etapa de terminação pode ocorrer por diferentes meios, tais como a combinação de dois macro-radicais, que pode ocorrer pela combinação de macro-radicais de tamanhos diferentes ou iguais. Isto gera cadeias poliméricas de alta massa molar, pois envolve a soma das massas molares individuais de cada macro-radical. Sua ocorrência pode ser dificultada ou até impedida, caso haja impedimento estérico entre os radicais laterais presentes, que podem ser volumosos⁷.

3ª etapa – Terminação:

Combinação de dois macro-radicais:



Outro meio de terminação consiste no desproporcionamento, onde ocorre a transferência intermolecular de hidrogênio do carbono-cauda de uma ponta da cadeia para o carbono-cabeça localizado na ponta da outra cadeia. Este mecanismo é favorecido quando o grupo lateral é volumoso, pois impede a aproximação dos dois carbonos ativos-cabeça o suficiente para que a ligação simples entre eles ocorra⁷.

Desproporcionamento:

Fazem parte também da etapa de terminação a transferência de cadeia e a transferência para o solvente. A transferência de cadeia ocorre quando durante o crescimento de uma cadeia polimérica, este pode abstrair um próton de um ponto qualquer de uma outra cadeia, interrompendo o seu crescimento. O radical (centro ativo) é então transferido para cadeia, permitindo a formação de ramificações longas através da adição de mais monômeros presentes. A transferência para o solvente ocorre quando este possui algum grupo reativo que possa inibir o crescimento da cadeia, reagindo, portanto, com o radical e interrompendo, desta forma, o crescimento da cadeia polimérica. O grupo que interrompe este crescimento pode ser um regulador de massa molecular ou um terminador de cadeia.

O PMMA é um termoplástico que possui semelhança ao vidro, resistência ao intemperismo, ao impacto e ao risco, que são aliados ao custo relativamente baixo, alta transparência e é de fácil processabilidade. Este polímero possui ainda características ópticas e por isto é utilizado em vidraças, painéis e letreiros. Porém, o PMMA apresenta-se quebradiço necessitando, geralmente, da adição de aditivos para as suas diversas aplicações.

Dentre os metacrilatos, o PMMA é o que possui maior aplicação tecnológica devido às suas propriedades. Além disso, é largamente empregado como biomaterial^{43,44}, como por exemplo, na fabricação de lentes de contato, na área odontológica, na fabricação de próteses dentárias e faciais⁴⁵, e para fixação protética em cirurgias ortopédicas⁴⁶.

1.4. Blendas Poliméricas e Redes Interpenetrantes

O termo *blenda* é utilizado para definir a mistura física de pelo menos dois polímeros, que não formam ligações covalentes entre si, visando a obtenção de um material com propriedades específicas^{1,10}. Misturas poliméricas ou blendas são largamente utilizadas na indústria moderna, representando uma área de grande crescimento na pesquisa em ciência de materiais poliméricos. Este campo tem sido intensamente desenvolvido durante os últimos anos⁴⁷.

Redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) especificamente, consistem de dois ou mais polímeros, onde estes formam duas ou mais redes interpenetradas por reticulação, ainda que estes polímeros apresentem uma baixa miscibilidade⁴⁸. As IPNs são obtidas a partir das soluções homogêneas de monômeros e respectivos reticulantes dos polímeros que irão gerar as redes. Podem ser classificadas em seqüenciais e simultâneas de acordo com o seu método de obtenção. Nas redes seqüenciais, uma primeira rede, já formada, é intumescida pelos monômeros e pelo reticulante da outra rede, e em seguida a reticulação é processada. Nas redes simultâneas, as duas redes são formadas simultaneamente e independentemente⁴⁹. Na Tabela 01 são apresentados os tipos de blendas poliméricas definidos por S. Malcolm¹.

Tabela 01: Tipos de blends poliméricas¹.

Tipo	Descrição
Blendas mecânicas	Polímeros são misturados em temperaturas acima da T_g ou T_m dos polímeros amorfo e semi-cristalino, respectivamente.
Blendas mecano-químicas	Polímeros são misturados a uma alta taxa de cisalhamento suficiente para causar degradação. Resultando na combinação de radicais livres para formar misturas complexas incluindo componentes graftados.
Blendas solução-casting	Polímeros são dissolvidos em um solvente comum e, em seguida, o solvente é removido.
Redes poliméricas interpenetrantes seqüenciais	Polímero reticulado é intumescido com um monômero diferente, e então, o monômero é polimerizado e reticulado.
Redes poliméricas semi-interpenetrantes	Monômero polifuncional é misturado com um polímero termoplástico, então o monômero é polimerizado e reticulado.
Redes poliméricas interpenetrantes simultâneas	Diferentes monômeros são misturados e, então, a homopolimerização e reticulação simultânea ocorrem, porém não há mecanismos de interações entre elas.

1.4.1. Aplicações

As blends poliméricas têm sido aplicadas em diversos campos, tais como adesão, estabilidade coloidal, design de compósitos e materiais biocompatíveis. Isto torna de fundamental importância o entendimento da composição, das fases e de suas interfaces, e da estrutura das blends. Blendas poliméricas, assim como as redes interpenetrantes, que serão descritas em seguida, podem ser consideradas como materiais compósitos.

As blends são, via de regra, sistemas heterogêneos com contorno de fases definidos entre os componentes constituintes. Na interface polímero-polímero são formadas camadas, cujas estruturas e propriedades dependem da interação termodinâmica entre os componentes. Devido a razões cinéticas e termodinâmicas, blends poliméricas são geralmente caracterizadas por duas fases, que surgem como resultado da imiscibilidade termodinâmica dos componentes iniciais⁵⁰.

1.4.2. Estratégias de síntese

A estratégia de preparação de blendas poliméricas mais comumente empregada industrialmente é a mistura mecânica por meio da extrusão ou em um misturador de alta intensidade. A solubilização dos polímeros em um solvente comum (Figura 18) é outra técnica bastante relatada na literatura^{51,52}. A blenda é formada pela evaporação do solvente. O filme pode ser gerado via *casting* ou *spin-casting*.

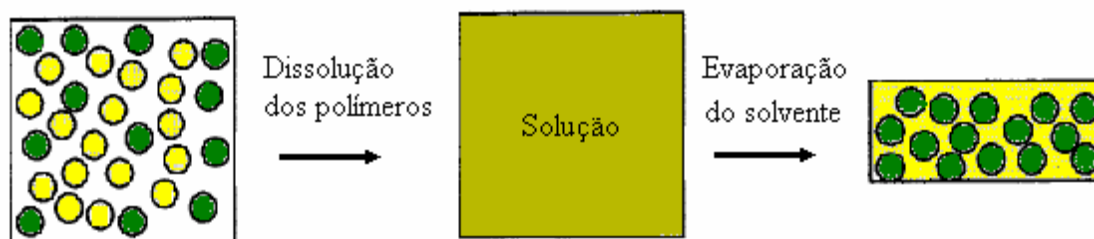


Figura 18: Esquema de uma das estratégias de síntese de blendas poliméricas.

1.4.3. Compatibilização polimérica

As misturas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis. A maioria das misturas poliméricas é parcialmente miscível ou imiscível. Termodinamicamente falando, a miscibilidade requer uma energia livre de mistura negativa, entretanto, quando dois polímeros de alta massa molar são misturados, o ganho de entropia do sistema pode ser negligenciado e a energia livre da mistura pode ser negativa se o calor da mistura for negativo. Em outras palavras, a mistura deve ser exotérmica, o que requer interações específicas entre os componentes da blenda. Essas interações podem ser ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo ou doador-receptor. Geralmente, nas blendas ocorrem somente interações Van de Waals, o que explica a tendência a imiscibilidade da maioria das blendas poliméricas^{1,50}.

Geralmente as misturas poliméricas apresentam propriedades mecânicas pobres devido a sua imiscibilidade. A sua morfologia instável e pobre adesão interfacial entre as fases justificam este fato. Por isto, a compatibilização entre as fases se faz necessária⁵³.

Compatibilizantes são espécies macromoleculares que exibem atividades interfaciais em blendas poliméricas imiscíveis⁵⁰. Blocos de copolímeros são extensivamente utilizados para modificar as propriedades de blendas imiscíveis^{54,55}. Geralmente, cada bloco do copolímero é escolhido de modo que seja compatível com cada fase da blenda. Sendo assim, os copolímeros, quando adicionados, migram para a interface e cada bloco interage com sua fase correspondente.

Essa interação provoca uma diminuição na tensão interfacial e estabiliza a fase da blenda menos coalescida, promovendo aumento nas propriedades mecânicas⁵⁶. Uma representação da

interação entre copolímeros e duas fases poliméricas é apresentada na Figura 19. As cores vermelha e verde representam cada qual um polímero, separadamente. O copolímero em bloco é representado pelas cadeias metade vermelha, metade verde.

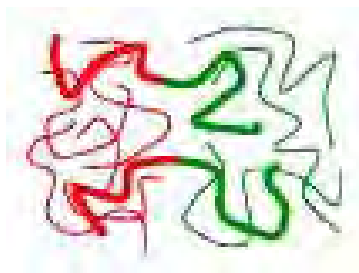


Figura 19: Representação da interação dos co-polímeros com as diferentes fases em uma blenda polimérica.

Este método é razoavelmente caro e por isto, freqüentemente não apropriado para blendas comerciais. Alguns estudos mostram que copolímeros podem formar micelas ao invés de localizar-se na interface^{57,58}. Pode ocorrer que o copolímero possua uma elevada predileção por uma das fases da blenda, localizando-se então nesta fase, ao invés de se localizar na interface^{54,55}.

Um outro método comumente utilizado é a compatibilização *in situ*, onde os copolímeros são formados pela reação de acoplamento entre os dois polímeros da blenda na sua interface⁵⁹. Este método para atuar como compatibilizante é requerido que os copolímeros formados *in situ* localizem-se na interface entre as duas fases. Alguns trabalhos recentes mostraram que os copolímeros formados *in situ* podem ser “arrancados” da região interfacial^{60,61}. Este mecanismo depende da cinética da reação interfacial, que controla a quantidade de copolímeros formados na interface e da instabilidade termodinâmica e hidrodinâmica causada pelo acúmulo de copolímeros em bloco ou graftado na interface^{53, 62}.

O método de compatibilização sugerido neste trabalho consiste na adição de organosilanos, que fazem parte de uma importante classe de compostos. Estes são compostos que possuem em sua estrutura uma parte orgânica e grupos alcóxidos. Estes grupos alcóxidos são hidrolisáveis, gerando grupos silanóis, que podem interagir formando ligações de hidrogênio, promovendo compatibilização. Ou ainda, a depender das condições, formar estruturas do tipo siloxano (Si-O-Si). A parte hidrolisável dos siloxanos é, geralmente, formada por radicais alcóxidos. A parte orgânica é bastante variável, podendo possuir insaturações, ser halogenada, aminada, possuir grupos epóxi, entre outros.

Os organosilanos são largamente utilizados para modificação da sílica gel, a partir de precursores alcóxidos, como o TEOS (tetraetilortosilicato). Na literatura há uma gama de trabalhos que descrevem a utilização de diferentes tipos de organosilanos na modificação da superfície da sílica gel e de outros materiais para diversos fins^{63,64,65}.

A. R. Cestari e colaboradores⁶⁶ descreveram a modificação da sílica gel com EPTS (3-etileno-diamino-propil-trimetóxisilano), realizando uma investigação termoquímica da adsorção de cátions. J. G. Espínola e colaboradores⁶⁷ realizaram a modificação da sílica gel, como o APTS (3-amino-propil-trimetóxisilano), pela substituição dos hidrogênios dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel pela cadeia do organosilano, onde ocorre sucessiva liberação de moléculas de etanol. I. Garcia e colaboradores⁶⁸ obtiveram partículas de sílica modificada a partir do APTS e do TEOS (tetraetilortosilicato) através do processo sol-gel.

Outros trabalhos descrevem a utilização dos organosilanos como agentes de acoplamentos na síntese de materiais híbridos. Deste modo, aprimorando a adesão entre a parte inorgânica e matriz polimérica⁶⁹.

Neste estudo, é sugerida e investigada a compatibilização de blendas poliméricas de PDMS-PMMA com o MAPTMS (metacrilóxi-propil-trimetóxisilano), cuja estrutura química é apresentada na Figura 20. Este organosilano possui três grupos metóxis ligados diretamente ao átomo de silício, e seu grupo orgânico é o metacrilóxi-propil. A parte orgânica é quimicamente semelhante ao metil-metacrilato (MMA), podendo promover interações com esta fase. Os grupos metóxis do agente compatibilizante em estudo podem ser hidrolisados e promover ligações de hidrogênio (interações eletrostáticas) com as cadeias de silicone (PDMS). Estes também podem gerar estruturas do tipo siloxanos, que por sua vez, em princípio, podem entrelaçar-se às cadeias de PDMS.

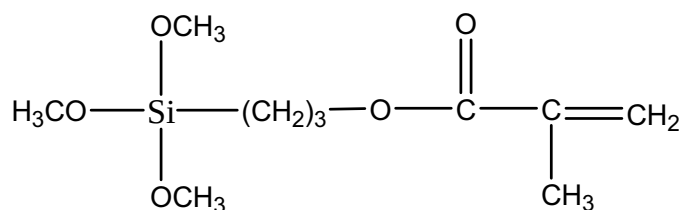


Figura 20: Estrutura do metacrilóxi-propil-trimetóxisilano.

Trabalhos descritos na literatura trazem informações acerca das interações de partículas de sílica dispersa, utilizadas como reforço, com matrizes de silicones^{18,70}. Estes podem nos mostrar informações úteis para o entendimento da dinâmica do organosilano nas blendas poliméricas.

1.4.4. Exemplos de blendas

Podemos citar como exemplos de blendas poliméricas, dispersões de elastômeros em polímeros quebradiços, como o polimetilmetacrilato (PMMA), o poliestireno (PS) e resinas epóxi (RE). Isto pode resultar em um aprimoramento de suas propriedades mecânicas, principalmente com relação à absorção de impacto. Nesses materiais, conhecidos como de alto impacto, a fase elastomérica impede a quebra do material, uma vez que a energia que causaria fraturas é absorvida, e convertida em energia térmica pelo elemento elastomérico⁷¹.

Da mesma forma, a incorporação de um polímero mais rígido em elastômeros consiste em um exemplo de uma blenda polimérica na qual a matriz é elastomérica. Com a adição de um polímero mais rígido a ela, esta pode adquirir uma maior resistência mecânica, principalmente com relação à resistência à tração.

J. M. Estell e colaboradores⁷² estudaram a miscibilidade de blendas de PMMA e copolímeros de estireno-acrilonitrila (SAN). Verificaram que a miscibilidade depende da quantidade de acrilonitrila (AN) do copolímero. O critério para indicação da miscibilidade utilizado foi o aparecimento de um único pico referente à temperatura de transição vítrea para a blenda, em uma temperatura intermediária às temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros.

V. Rao e colaboradores⁷³ investigaram a compatibilização de *cellulose acetate hydrogen phthalate* (CAP) e poli(metilmetacrilato) por medidas de viscosidade das soluções poliméricas e por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados obtidos revelaram que o CAP forma blendas miscíveis com o PMMA em toda a faixa de composição estudada. Sugere-se que a compatibilização ocorreu devido a formação de ligações de hidrogênio entre os grupamentos carbonilas do PMMA e os grupos hidróxis livres da CAP.

C. Z. Chuai e colaboradores⁷⁴ estudaram o efeito da compatibilização e propriedades reológicas de poliestireno e poli(dimetilsiloxano) em blendas de PS-PDMS. Foram utilizados copolímeros em bloco de (PS-*b*-PDMS) como agente compatibilizante.

Com relação às redes poliméricas semi-interpenetrantes podemos citar o trabalho de Sheng-Shu Hou e Ping-Lin Kuo⁷⁵. Estes realizaram um estudo morfológico, térmico, e por ressonância magnética nuclear no estado sólido, de um material formado por PMMA/silicone. Segundo esses autores há uma grande variedade de blendas poliméricas e a adição de polímeros contendo silicone ou silício pode melhorar fortemente a performance do material, o que o torna um interessante objeto de pesquisa científica e industrial⁷⁶. Foi então sintetizado, uma semi-IPN de PMMA/Silicone (Figura 21), na qual o PMMA linear é o convidado e a rede de silicone é a matriz hospedeira.

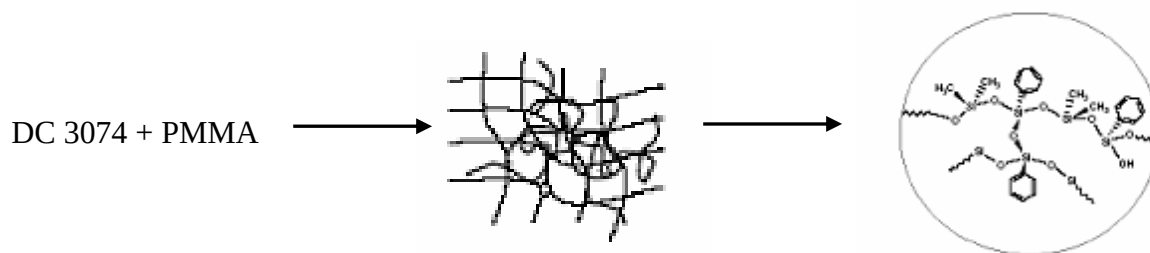


Figura 21: Representação de uma rede semi-interpenetrante de PMMA/Silicone (adaptada da ref. 75).

É mostrado que a mistura do termoplástico linear com o silicone reativo (DC3074) forma uma mistura homogênea em qualquer proporção antes da reação de condensação-reticulação. Entretanto, a separação de fases é evidenciada quando a reação ocorre. As redes revelaram diferentes morfologias com a separação de fases, dependendo da composição dos polímeros. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para o estudo das morfologias (Figura 22). A calorimetria diferencial de varredura foi realizada para estudos de suas propriedades térmicas. Experimentos dinâmicos de relaxação por ressonância magnética de ^{13}C -CP/MAS foram realizados para analisar a heterogeneidade existente em algumas blendas.

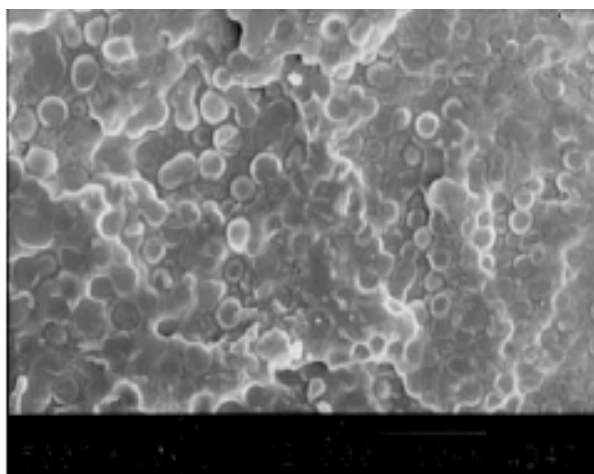


Figura 22: MEV da rede semi-IPN de PMMA/silicone (adaptada da ref. 75).

Na Tabela 02 são apresentadas as principais características do poli(metilmetacrilato) e do poli(dimetilsiloxano) descritas na literatura.

Tabela 02: Características do PMMA e do PDMS^{1,3,77}.

	PMMA	PDMS
T _g	Atático – 105°C, Isotático – 38°C e Sindiotático – 105°C	-125°C
T _m	160 – 200°C	~ 300°C
Aparência	Rígido e transparente	Flexível e translúcido
Resistência à tração	31MPa	Variável
% de alongamento	6%	Variável
Módulo de Young	3000MPa	-
Monômero/Precursor	Líquido de metacrilato de metila p. e. 100°C	Diclorodimetilsilano, líquido incolor p. e. 70°C
Polimerização	Poliadição com peróxido ou azonitrila a 40°C ou por suspensão com peróxido ou azonitrila, água, espessante a 70°C	Na presença de HCl é ciclizado a trímero siloxânico, seguida da policondensação dos monômeros com catalisador alcalino entre 150-200°C.
Massa molar (g mol ⁻¹)	10 ⁵ -10 ⁶	10 ⁵ - 10 ⁶
Densidade	1,18 g cm ⁻³	0,97 g cm ⁻³
Cristalinidade	Amorfo	Variável
Nome Comercial	Perspex, Lucite, Plexiglas	Silicone e Silastic
Propriedades Mecânicas	Boas propriedades mecânicas	Boa elasticidade. Monômero - material termoplástico, propriedades mecânicas fracas. Polímero - material se torna termorrígido com uma alta resistência a temperaturas elevadas
Características	Semelhança ao vidro, resistência elevada ao risco e ao intemperismo.	Resistência à chama. incolor, inodoro, insípido e fisiologicamente inerte. Aceita colorações claras e é capaz de formar películas elásticas.
Propriedades Ópticas	Características ópticas	Não apresenta
Despolimerização	A partir de 180°C	-
Aplicações	Fabricação de artefatos, fibras ópticas, próteses maxilo faciais.	Implantes e materiais cirúrgicos.

1.5. Próteses buco maxilo faciais

A reposição por meio de cirurgia plástica é o método preferido quando um paciente sofre uma perda substancial na região facial, seja por doença (câncer) ou por consequência de um trauma, porém quando isto não é possível, a utilização de *próteses* é a melhor opção⁷⁸. As *próteses buco-maxilo-faciais* consistem no conjunto de meios protéticos empregados para reparar as perdas do esqueleto ou das partes moles da face e têm como principal objetivo à reintegração psico-social do paciente mutilado.

Estudos mostram que a vida média clínica de uma prótese buco maxilo facial é de aproximadamente 6 (seis) meses, isto ocorre principalmente por causa da degradação da cor e alteração das suas propriedades físicas⁷⁹.

Vários métodos de retenção podem ser utilizados, e sua escolha deve levar em consideração fatores individuais. A prótese auricular, por exemplo, pode ser colada nos óculos do paciente, retida por adesivos ou por implantes ósseo-integrados.

1.5.1. Resinas acrílicas autopolimerizáveis para próteses buco maxilo faciais

Resinas acrílicas, à base de PMMA, são freqüentemente utilizadas na confecção de próteses. Podem conter ainda, corantes, partículas de sílica e sulfato de bário. Este material é largamente utilizado na confecção de próteses, por ser um material de fácil modelagem, possuir uma alta resistência mecânica (rígido) e ao impacto, e ser de fácil pigmentação.

O *monômero* de metil metacrilato é utilizado desde a Segunda Guerra Mundial, mas sua produção só se iniciou no Brasil após 1973. Este possui certas percentagens de acetona, de ácido cianídrico e de álcool metílico, que são utilizados como solventes.

A resina acrílica é proveniente do “líquido acrílico” que por um processo de polimerização por suspensão se transforma em “pó”. Essa transformação se faz com auxílio de reatores, no qual o “líquido acrílico” previamente preparado, por meio de agitação e calor, se polimeriza. Por centrifugação, o “pó” é separado do líquido e então seco em estufa e peneirado em granulações apropriadas para as diversas aplicações a que se destina⁸⁰.

Porém, o monômero metilmetacrilato é tóxico, por isto o material deve ser trabalhado até a sua completa polimerização antes da implantação no paciente. Embora a resina acrílica tenha custo menor do que o silicone e seja mais facilmente obtida, a resina acrílica não possui flexibilidade, requisito indispensável para que a prótese tenha a estética e o conforto requeridos pelo paciente⁸¹. Com o passar do tempo, a prótese se torna mais rígida e, deste modo, causa desconforto.

1.5.2. Silicone para próteses buco maxilo faciais

O uso de elastômeros de silicone para próteses foi pela primeira vez relatado por G. Barnhart em 1960⁸². O silicone passou a substituir o PMMA, mas ainda possui custo elevado, e é de difícil aquisição em nosso país, visto que a maioria dos pré-polímeros é de fabricação estrangeira, assim como os diferentes pigmentos utilizados.

J. A. Oribe e colaboradores⁸³ afirmaram que a grande elasticidade e resiliência das borrachas de silicone oferecem às próteses faciais uma textura semelhante a da pele humana e permitem uma melhor retenção, não produzindo irritações ou ferimentos em suas bordas por amortizar as pressões causadas pelos movimentos musculares.

E. P. Fonseca e colaboradores⁸⁴ afirmaram que a estética das próteses é de fundamental importância na redução do problema dos pacientes com deformidades faciais, e que não há um material que preencha todos os requisitos, como biocompatibilidade, flexibilidade, leveza, translucidez, baixa condutibilidade térmica, durabilidade, amoldabilidade, fácil duplicação e de fácil higiene.

Próteses confeccionadas de silicone trazem ao paciente um maior conforto com relação às próteses de resina acrílica, pois o silicone apresenta uma maior flexibilidade, e com isso uma melhor adaptação à face do paciente, além da durabilidade do material silicone, que é superior.

W. T. Sweeney e colaboradores⁸⁵ afirmaram que a margem onde a restauração contacta com o tecido remanescente é uma das áreas críticas da prótese. Essas bordas devem ser finas, para responder aos movimentos dos tecidos da face. O material deve também ser bastante flexível e estável quando exposto às mudanças de temperatura e à irradiação solar, além de não poder ser afetado pelas secreções da pele.

Os silicones contraem ligeiramente durante a polimerização, como resultado da redução do volume devido às ligações cruzadas e, durante a prensa, os silicones de condensação perdem álcool etílico e isto é acompanhado por uma contração⁸⁶.

T. W. F. Azambuja e colaboradores⁸⁷ afirmaram que as possibilidades de reconstrução protética encontram-se aumentadas pelo freqüente surgimento de materiais capazes de substituir partes faciais ausentes. Nestes materiais estão incluídas as resinas acrílicas, poliuretanos, polietilenos e silicones. A escolha deste material baseia-se, principalmente, na habilidade técnica do profissional, na condição econômica do paciente e nas necessidades clínicas de cada caso.

A. C. Neves e colaboradores⁸⁸ utilizaram um silicone *Dow Corning* (Episil Starter, Dreve-dentamid), fabricado especificamente para confecção de prótese facial. Comercialmente, é apresentado em um kit contendo: material de impressão, silicone em três tonalidades de pele, 12 pigmentos, seis tonalidades de fios de rayon, selante, agente adesivo e alguns acessórios

indispensáveis para a confecção das próteses. O tempo de trabalho é de 25 minutos a 23°C e o tempo de cura é de 60 minutos a 60°C e de 4 a 5 horas em temperatura ambiente.

As propriedades de superfície (ângulo de contato, tensão superficial) e as propriedades mecânicas (tensão na ruptura, módulo de elasticidade, deformação específica) em geral, dos materiais utilizados para a confecção de próteses são importantes fatores a serem avaliados.

1.5.3. Ângulo de contato

A existência de ângulos de contato de um líquido com uma superfície é uma das principais consequências da tensão superficial. O perfil de uma gota pendente, longe dos pontos de interseção com a superfície sólida, depende de vários fatores: tensão superficial (dinâmica) do líquido, sua densidade e gravidade. Porém, junto à interseção entre o líquido e o sólido, define-se ângulo de contato, que é o ângulo formado pela tangente à superfície da gota e a superfície do sólido (Figura 23). No equilíbrio, o ângulo de contato depende apenas de três tensões: as tensões superficiais do líquido e do sólido, e a tensão interfacial entre ambos⁸⁹.

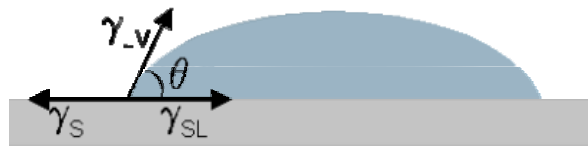


Figura 23: Definição do ângulo de contato χ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_s e γ_{LV} são a tensão superficial do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a tensão superficial da interface sólido – líquido.

Por esta razão, o ângulo de contato tem um grande potencial na análise de superfícies e das transformações sofridas por estas: é uma grandeza relativamente fácil de se medir, que traz muitas informações a respeito das mudanças nas camadas mais superficiais de um sólido.

Considerando que a gota da Figura 23 esteja em equilíbrio, tem-se:

$$\gamma_s + \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \chi \quad (01)$$

ou

$$\gamma_{LV} \cos \chi = \gamma_s + \gamma_{SL} \quad (02)$$

que é conhecida como equação de Young⁹⁰.

O trabalho de adesão, W_a , o negativo da energia de adesão Gibbs⁹¹, entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré⁹²:

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \chi) \quad (03)$$

Assim, combinando-se as equações 02 e 03 obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \chi) \quad (04)$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, χ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} .

Quando $\chi = 0$, $\cos \chi = 1$ e então:

$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (05)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial, é denominada trabalho de coesão do líquido⁸⁹. Portanto, ângulo de contato igual a zero se observa quando o trabalho de adesão líquido - sólido iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido. Desta forma, o líquido se espalha pela a superfície sólida quando as forças de atração líquido-sólido igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido. Por outro lado, quando $\chi = 180^\circ$, tem-se $\cos \chi = -1$ e o trabalho de adesão líquido-sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

A determinação do ângulo de contato da água sob a superfície de materiais poliméricos é de extrema importância, no intuito de se investigar suas propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas.

No caso dos biomateriais poliméricos, isto se torna evidente, visto que os biomateriais se encontram em contato direto com pele, suor, saliva e outros fluidos biológicos^{93,94}.

A tensão superficial de sólidos em geral, pode ser estimada por medidas de ângulo de contato sob a superfície dos mesmos. O método de Zisman consiste na determinação dos ângulos de contato de uma série homóloga de hidrocarbonetos e extrapolação à zero. A equação combinada de Young também pode ser utilizada após a determinação dos ângulos de contato de

dois líquidos polares e um apolar sob a superfície do mesmo. Os líquidos polares e apolares devem ter suas tensões superficiais conhecidas⁹¹.

T. Aziz e colaboradores⁹³ analisaram a umectabilidade da superfície de silicone utilizado para confecção de próteses. Afirmam que este é um importante fator, pois uma superfície com baixa umectabilidade pode trazer desconforto ao paciente. A baixa umectabilidade ocorre devido a uma baixa tensão superficial do material, que por isto produz um elevado ângulo de contato com a água, o que impede o espalhamento da água sobre a superfície.

1.5.4. Propriedades mecânicas

Valores de propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento (deformação), entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes)^{1,8}.

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico. De acordo com este comportamento, os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade.

A resistência à tração de um determinado material é dada pela razão da força aplicada pela área da seção reta transversal.

$$\omega \quad | \quad F / A_0 \quad (06)$$

Onde: ω = tensão (MPa, Kgf cm⁻², Kgf mm⁻², N mm⁻²)

F = força (carga) aplicada (N ou lb_f)

A_0 = área da seção reta transversal (cm², mm²)

A tensão máxima corresponde à tensão aplicada ao material antes da ruptura. (*se esta tensão for mantida ocorrerá a fratura do material*). A tensão na ruptura é a tensão que é registrada quando ocorre o rompimento do material.

A deformação que o material sofre é dada pela razão da diferença entre o comprimento final e o inicial pelo comprimento inicial (Figura 120). Esta pode também ser expressa em termos de percentagem.

$$\kappa = \frac{(l_i - l_0)}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (07)$$

Onde: κ = deformação

l_0 = comprimento inicial da amostra

l_i = comprimento final

A depender do tipo do material, a deformação pode ser do tipo elástica ou plástica. A deformação elástica não é permanente (reversível), ou seja, o material retorna à posição inicial após a retirada da força. Neste caso, a tensão é proporcional à deformação (Lei de Hooke – Figura 24).

$$\sigma = E \cdot \kappa \quad (08)$$

E = módulo de elasticidade (*módulo de Young*).

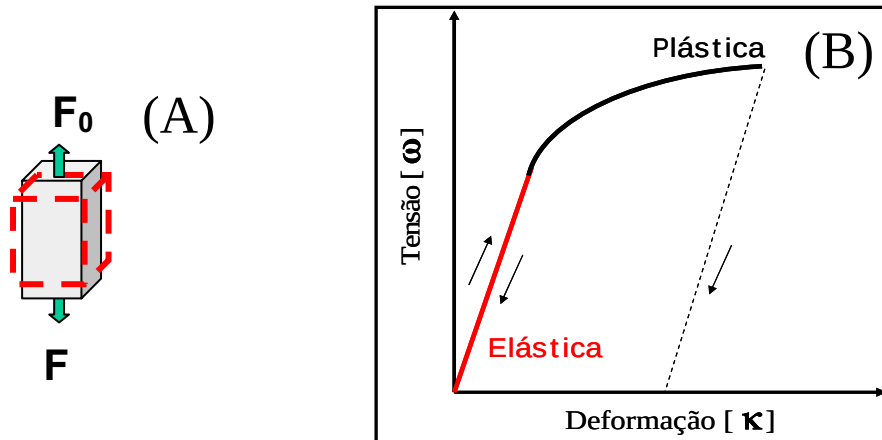


Figura 24: (A) Corpo de prova, onde F_0 é carga aplicada durante o ensaio mecânico e (B) Gráfico tensão em função da deformação, obtido durante o ensaio mecânico.

Com a equação acima podemos determinar, portanto, o módulo de elasticidade (*módulo de Young*). Quanto menor o módulo de Young, menos rígido é o material (maior é a sua deformação elástica).

A deformação plástica está relacionada com a rigidez do material e com as forças das ligações interatômicas, decorrente do deslocamento de átomos (ou moléculas) para novas posições. A deformação plástica é permanente.

T. Aziz e colaboradores⁹³ analisaram as propriedades de materiais de silicone utilizados para confecção de próteses buco maxilo faciais e afirmam que a qualidade desses materiais depende fortemente das cadeias de PDMS e do reforço de sílica. As interações entre esses dois pré-polímeros afetam o estiramento total e o tempo de vida do material. As principais propriedades analisadas por este grupo foram: rasgamento por estiramento, que é extremamente importante para próteses nasais e oculares, pois possuem regiões marginais bem finas; estiramento por tração, materiais com um alto poder de alongação é desejável, pois dificilmente irá se romper; e a dureza dos materiais também foi analisada⁹⁵.

Haug e colaboradores⁹⁶ estudaram as propriedades físicas de quatro materiais utilizados para confecção de próteses buco maxilo faciais em diferentes meios, tais como na presença de umidade, em contato com dois tipos de adesivos, dois tipos de agente de limpeza e na presença de cosméticos. As propriedades investigadas foram a resistência à tração, de acordo com a norma da ASTM D-412C, a uma velocidade de $8,5\text{mm min}^{-1}$, onde foram investigadas as tensões de ruptura, percentagem de alongação, tensão ao rasgamento e dureza Shore A, de acordo com a norma D-2240. O silicone A-2186 da Factor II foi o que apresentou melhor resistência à tração, apesar de ter sido um dos que apresentou menor dureza.

T. Aziz e colaboradores, em um outro estudo⁹⁷ modificaram primeiramente a superfície de borrachas de silicone por tratamento de plasma de argônio, seguida da quimiossorção de silanos com grupos funcionais de oxietileno. Estas foram comparadas com borrachas de silicone nas quais foram incorporadas surfactantes contendo esses grupos funcionais. Foram avaliados os ângulos de contato, tensão ao rasgamento e a absorção de água dos materiais. Em relação ao ângulo de contato, as amostras não apresentaram diferenças significativas, enquanto que em relação à tensão ao rasgamento, as amostras que tiveram sua superfície modificada apresentaram uma maior tensão comparada ao silicone com surfactante. A absorção de água nos silicones modificados apresentou-se menor do que nos silicones com o surfactante.

A estabilidade das propriedades físicas de vários materiais elastoméricos maxilo-faciais sob condições de envelhecimento acelerado equivalente a três anos de uso clínico foi avaliada por R. Yu e colaboradores⁹⁸. A resistência à tração, a máxima percentagem de alongamento, a resistência ao cisalhamento, a energia de ruptura e a dureza Shore A foram determinadas antes e após o envelhecimento. Os materiais utilizados foram um cloreto de polivinílico (PVC), um poliuretano (PU), três silicones R.T.V. e um silicone H.T.V. O poliuretano foi o único material

altamente alterado pelo envelhecimento. O que exibiu melhor estabilidade foi o Silastic 4-4515.

K. J. Anusavise⁹⁹ afirmou que devido ao fato de polímeros de silicone possuírem certa fluidez, sílica coloidal ou micro-partículas de óxidos metálicos são adicionadas como carga para formar uma pasta. O pré-tratamento realizado nas cargas é de extrema importância, visto que os silicones possuem um baixo nível de energia coesiva e, portanto, uma interação intermolecular fraca. O tamanho das partículas de carga deve estar dentro de uma faixa determinada, entre 5 e 10µm. Partículas menores tendem a se agregar, mas as maiores se separam do polímero, portanto não contribuem como agente de reforço do material.

A Tabela 03 apresenta faixas desejáveis para algumas propriedades de materiais a serem aplicados para próteses faciais apresentadas por Lewis e colaboradores¹⁰⁰.

Tabela 03: Características desejáveis no desempenho de materiais utilizados para próteses.

Propriedades mecânicas e físicas	Faixa desejável
Tensão ao rasgamento	0,20 a 0,69 MPa
Tensão à tração	6,895 a 13,79 MPa
Elongação	400 a 800 %
Módulo em 100% de elongação	0,35 a 1,72 MPa
Temperatura de transição vítrea	< 0°C
Tensão superficial crítica	30 a 45 dinas.cm ⁻¹
Coefficiente de fricção	0,4 a 0,6
Dureza	25 a 35 na escala Shore A
Absorção de água	Nenhuma

J. H. Lai e colaboradores¹⁰¹ desenvolveram um novo organosilano para ser utilizado como material protético na confecção de próteses maxilofaciais. Devido ao curto tempo de trabalho do silicone A-2186 (Factor II) e a baixa afinidade por adesivos que não são à base de silicone por causa da sua alta hidrofobicidade, os autores sugeriram a modificação deste através da adição do grupo metacriloxipropil terminal no polidimetilsiloxano (MPDS-MF) e estudos comparativos deste novo material com o polidimetilsiloxano. Foram analisadas e comparadas as diversas propriedades físicas dos materiais, tais como a dureza, estiramento por tração, rasgamento por estiramento, capacidade de enlongação e as forças de interações entre os materiais e aditivos. Notou-se que a dureza do novo material é similar ao A-2186. Entretanto, o estiramento por tração, rasgamento por estiramento, capacidade de enlongação e as forças de interações com aditivos são maiores no MPDS-MF do que no A-2186. O MPDS-MF é curado

via polimerização via radical livre e condensação. Observou-se também que o tempo de trabalho do MPDS-MF, diferentemente do A-2186 é longo. A presença de grupos metacrilatos no MPDS-MF realça a afinidade por adesivos que não são à base de silicone. Neste estudo sugere-se, portanto, que o novo material é apropriado para confecção de próteses maxilofaciais.

T. Aziz e colaboradores¹⁰² propuseram um novo silicone com melhores propriedades mecânicas em comparação aos materiais avaliados comercialmente. Para isto, a formulação foi baseada na química de condensação de um polidimetilsiloxano com grupo hidróxis em fim de cadeias, sílica hidrofóbica (tratada), agentes silanos de reticulação e um catalisador de estanho.

Um dos fatores que pode alterar as propriedades físicas dos materiais utilizados para confecção de próteses bastante discutido na literatura consiste na adição de pigmentos.

1.5.5. Pigmentação

A limitação do emprego do silicone, como material para a confecção de próteses faciais, está na sua rápida degradação e instabilidade da cor, causada pela exposição aos raios ultravioletas¹⁰³.

S. Haug, C. Andres, B. Moore¹⁰⁴ estudaram o efeito de agentes colorantes em próteses buco-maxilo-faciais à base de silicone. Combinações de três tipos de elastômeros e seis colorantes foram realizadas. A dureza, tensão ao rasgamento, tensão à ruptura e percentagem de alongação foram avaliadas. Foram utilizados tratamentos estatísticos para avaliação dos resultados. As propriedades físicas dos elastômeros mudaram com a incorporação dos agentes colorantes.

M. D. Hanson e colaboradores¹⁰⁵ afirmaram que a caracterização individual da cor para cada paciente é um importante fator para uma melhor aceitação da prótese facial externa pelo próprio paciente, trazendo-lhe desta forma maior simetria e conforto. Geralmente têm sido utilizados polímeros de silicone que são translúcidos e sem cor. A estes materiais têm sido incorporados pigmentos de acordo com o tom de pele do paciente. Neste estudo foram utilizados dois cosméticos: Mary Kay Cosmetics e Elizabeth Arden. Estes foram adicionados ao silicone MDX4-4210 antes da sua cura. Entretanto, por causa de alguns constituintes destes produtos, entre eles, o polipropileno, glicerol e óleos minerais, a utilização desses materiais como agente colorante diminuiu, já que a presença desses aditivos influenciou significativamente nas propriedades físicas do material. Sugeriu-se neste estudo que esses aditivos tem sido adsorvidos ao catalisador, por isto retardado o tempo de cura do silicone e desta forma influenciado em suas propriedades. Ainda neste estudo, um outro cosmético da Elizabeth Arden foi testado. Este foi

capaz de promover uma pré-mistura inerte, pois possui como pigmentos básicos, pigmentos minerais. Esses pigmentos inertes podem ser também adicionados diretamente ao silicone.

M. W. Beatty e colaboradores¹⁰⁶ estudaram estabilidade de pigmentos e próteses maxilofaciais de silicone pigmentadas quando expostas à radiação ultravioleta. Neste estudo foram medidas as mudanças de coloração (ΔE^*) causadas pela UV em materiais coloridos com cinco pigmentos óleos (*Titanium White*, *Cadmium red*, *Yellow ochre*, *Cadmium yellow* e *Mar violet*), aplicados extrinsicamente e intrinsicamente ao elastômero de silicone. Discos de polidimetilsiloxano pigmentados, discos controles de pigmentos e discos controles de polidimetilsiloxano foram expostos à radiação ultravioleta por 400, 600 e 1800 horas. Os ΔE^* foram medidos para cada intervalo de tempo.

J. J. Gary e colaboradores¹⁰⁷ estudaram a mudança de coloração de elastômeros pigmentados extrinsicamente e intrinsicamente com três diferentes pigmentos. A mudança de coloração pode ocorrer devido a diferentes fatores, tais como: radiação ultravioleta, temperatura do ar, umidade relativa, umidade causada por precipitações meteorológicas e uma possível poluição atmosférica. Os elastômeros utilizados neste estudo foram do tipo RTV (A-2186, Factor II, Inc), e os pigmentos utilizados foram: um inorgânico natural – *burnt sienna*, e dois orgânicos sintéticos – *Hansa yellow* e *Alizarin red* (Perma Colors, H. Mark McNeal Co, Charlotte, N.C.). Foram analisadas amostras pigmentadas e não pigmentadas para efeito comparativo e estas foram expostas em diferentes regiões dos EUA. Este trabalho teve como objetivo promover um banco de dados para desenvolvimento de pesquisas sobre a mudança de coloração de próteses maxilofacial.

1.5.6. Biocompatibilidade

A biocompatibilidade de materiais poliméricos é um fator de extrema importância e que deve ser cuidadosamente considerado. Assim como com todos os biomateriais, a biocompatibilidade de toda prótese facial deve ser testada, já que os materiais utilizados entram em contato com espaços intra-tecduais e podem causar graves danos aos tecidos, comprometendo todo um processo de reabilitação facial.

A biocompatibilidade das próteses de PMMA utilizadas atualmente no Centro de Reabilitação Buco-Maxilo-Facial do HCP é bastante conhecida, pois já vêm sendo utilizada por outros centros de reabilitação.

A. A. Fisher¹⁰⁸ após estudar a sensibilidade alérgica da pele e mucosa à resina acrílica utilizada como material na confecção das próteses totais, concluiu que o principal responsável pela reação alérgica é o monômero (metil metacrilato) e, quando o monômero é totalmente consumido, não produz reação alérgica. Outros estudos também descrevem que o principal

responsável pela reação alérgica, de próteses de resinas acrílicas, é o monômero (metil metacrilato)^{109,110}. Neste caso, se o monômero for totalmente polimerizado, a probabilidade de ocorrer uma reação alérgica é minimizada.

2. Objetivos

“No meio do caminho pode ter uma pedra,
mas no meio dessa pedra pode ter um caminho,
a pedra no caminho pode ser de diamante
pode ser que ela me atrase
pode ser que eu me adiante...”
(Cavaleiro Andante –
Gabriel, O Pensador).

Objetivos

A motivação deste estudo é o desenvolvimento de blendas de silicone-PMMA com potencial aplicação para a confecção de materiais biocompatíveis.

2.1. Objetivos Específicos

- × Caracterizar as matérias - primas que são polímeros comerciais;
- × Preparar blendas poliméricas de PDMS-PMMA;
- × Desenvolver metodologias para compatibilização das blendas de PDMS-PMMA utilizando o MAPTMS;
- × Investigar as propriedades morfológicas, térmicas, superficiais e mecânicas das blendas poliméricas de PDMS-PMMA preparadas.

3. Metodologia

3. 1. Materiais

3.1.1. Silicones

- × Ortho Pauher: KIT contendo dois pré-polímeros de silicone, denominados pré-polímeros **A e B**.
- × *Dow Corning*: KIT contendo dois pré-polímeros de silicone, denominados pré-polímeros **X e Y**.

3.1.2. Resinas acrílicas

- × Clássico: KIT contendo resinas acrílicas pigmentadas (bege, branca, azul, amarela e vermelha) e líquidos acrílicos denominados n°01 e n°02.

3. 2. Metodologia

Inicialmente foram realizadas visitas periódicas ao laboratório de próteses buco maxilo faciais, do Hospital do Câncer de Pernambuco (HCP), no intuito de se conhecer todo o procedimento atualmente adotado para confecção de próteses de resina acrílica (PMMA). Segue descrito tal procedimento no item 9.1 do apêndice.

3.2.1. Preparação das próteses à base de silicone

Sugere-se neste estudo um procedimento para a preparação de próteses à base de silicone, análogo ao utilizado para a confecção com resina acrílica. O molde para a reprodução do material é confeccionado, previamente em cera, com tamanho e forma adequada de acordo com necessidade de cada paciente. O molde em cera é então colocado na base da mufla preenchida com gesso comum, com a frente voltada para cima, para que o a parte de trás do molde seja “impresso” no gesso. Com isto, a parte de cima do molde é confeccionada na outra parte da mufla e a impressão é realizada com silicone de condensação. Após a secagem do material, o molde de cera é removido por destacamento.

Devido à diferenciação de consistência (viscosidade) entre a resina acrílica e o silicone, ocasionado uma diferenciação no manuseio, no tempo de polimerização (resina acrílica) e reticulação (silicone), se faz necessário uma prévia “cura” do material antes da inserção no molde. Para isto, o material a base de silicone deve ser “curado” (reticulado) cerca de 4 min (à temperatura ambiente) ou por cerca de 2 min (50°C em estufa). Com isto, o material torna-se mais suscetível à moldagem e após este período, pode ser então colocado no molde desejado e em seguida pode ser prensado.

O tempo de prensa para o material a base de silicone é maior do que para a resina acrílica, sendo necessário 24 horas para a completa polimerização, porém após cerca de 60 min o material pode ser removido por destacamento.

A fixação no paciente se dá por meio de óculos e cola de silicone pode ser utilizada para a fixação da prótese nos óculos. Para a higienização a prótese deve ser removida e lavada com sabão neutro. Não se deve usar nenhum tipo de abrasivo, nem o auxílio de esponjas.

3.2.2. Sistemas PDMS-(MAPTMS) e PMMA-(MAPTMS)

Inicialmente, foram preparadas amostras pela mistura do agente compatibilizante (MAPTMS) com os polímeros puros. Para o sistema PDMS-(MAPTMS) foram utilizados 5% (volume de MAPTMS / volume de PDMS) e para o sistema PMMA-(MAPTMS) foram utilizadas três percentagens de MAPTMS: 17%, 24% e 34% em massa.

3.2.3. Blendas de PDMS-PMMA

As blendas foram preparadas a partir dos pré-polímeros de silicone da Ortho Pauher. Estas foram preparadas pela adição do pó acrílico à matriz de silicone, do seguinte modo: a resina acrílica foi adicionada ao pré-polímero **A** de silicone, em seguida a mistura foi homogeneizada por agitação manual e então o pré-polímero **B** de silicone foi adicionado. Seguiu-se a homogeneização por cerca de 1 (um) min.

A amostra foi colocada em mesa vibratória para eliminação das bolhas de ar e, em seguida, foi deixada para completa polimerização a 298 K por 24 horas. Depois deste período a blenda pôde ser removida por destacamento. Todas as amostras foram preparadas em placas de Petri.

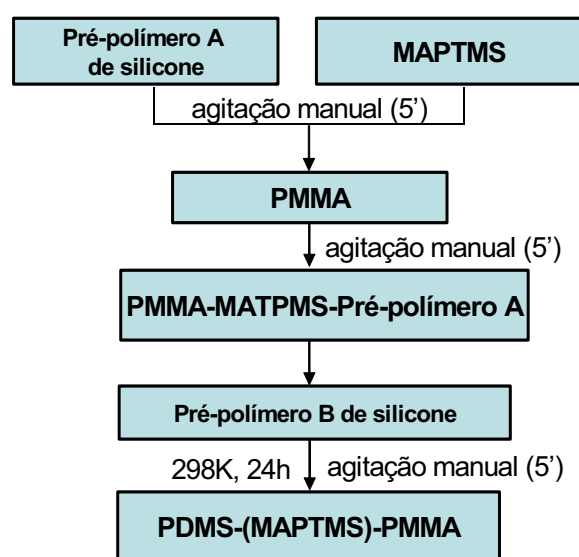
3.2.4. Blendas de PDMS-PMMA utilizando o MAPTMS como agente compatibilizante

Foram utilizados 5% (volume de MAPTMS / volume de PDMS) e 12,0 e 25,0% (massa de PMMA / volume de PDMS). Os esquemas das metodologias adotadas (**A** e **B**) seguem apresentados na Figura 25. A metodologia **A** consiste na mistura inicial do organosilano (MAPTMS) com o pré-polímero **A** de silicone, seguida da agitação manual por cerca de 5min, em placa de Petri. Desta forma, o pó acrílico foi adicionado, seguida da agitação manual por cerca de mais 5min e, após este período, o pré-polímero **B** de silicone foi adicionado e a amostra homogeneizada, por cerca de 5min. A placa de Petri foi colocada em uma mesa vibratória para

eliminação das bolhas de ar. A amostra foi deixada para completa polimerização a 298 K por 24 horas. Depois deste período a blenda pôde ser removida por destacamento.

A metodologia **B** consiste na mistura inicial do pó acrílico com o pré-polímero **A** de silicone, seguida da agitação magnética por cerca de 5min, em placa de Petri. Então o MAPTMS foi adicionado, seguido de uma agitação magnética por cerca de 30min. Após este período, o mesmo procedimento da metodologia **A** foi adotado, sendo que a agitação manual foi substituída pela agitação mecânica.

Foram realizados experimentos análogos à metodologia **B**, para as blendas sem o compatibilizante, anteriormente citadas, para efeito comparativo.



Metodologia B

Metodologia A

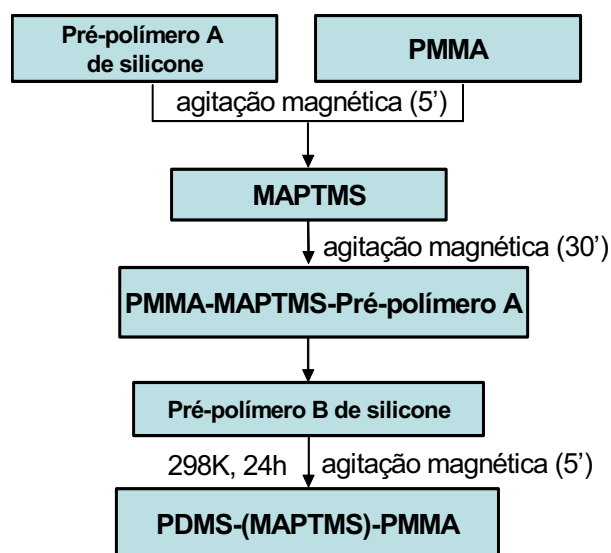


Figura 25: Esquemas dos procedimentos das metodologias **A** e **B** para o preparo das blendas poliméricas.

3.2.5. Blendas de PDMS-PMMA utilizando MAPTMS e água.

As metodologias de preparação das blendas que utiliza água foram denominadas de metodologias **C** e **D**. Os esquemas das metodologias seguem apresentados na Figura 26 e 27. Na metodologia **C**, inicialmente foi adicionada água ao pré-polímero **A** de silicone, seguida da agitação magnética por cerca de 10 minutos. Foi adicionado, então, o agente compatibilizante, sob agitação magnética, por cerca de 60 minutos. Após este período, o pó acrílico foi adicionado ao sistema, permanecendo sob agitação por cerca de mais 60 minutos. Deste modo, o pré-polímero **B** de silicone foi adicionado e a agitação prosseguiu por mais cerca de 5 minutos. Decorrido este tempo, a amostra foi deixada para polimerizar a temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, a blenda pôde ser removida por destacamento.

Na metodologia **D**, inicialmente foi adicionada água ao pré-polímero **A** de silicone, seguida da agitação magnética por cerca de 10 minutos. Foi adicionado, então, o pó acrílico, sob agitação magnética. Deixou-se sob agitação por cerca de 10 minutos. Após este período, o agente compatibilizante foi adicionado ao sistema, permanecendo sob agitação por cerca de 120 minutos. Deste modo, o pré-polímero **B** de silicone foi adicionado e a agitação prosseguiu por cerca de 5 minutos. Decorrido este tempo, a amostra foi deixada para polimerizar a temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, a blenda pôde ser removida por destacamento.

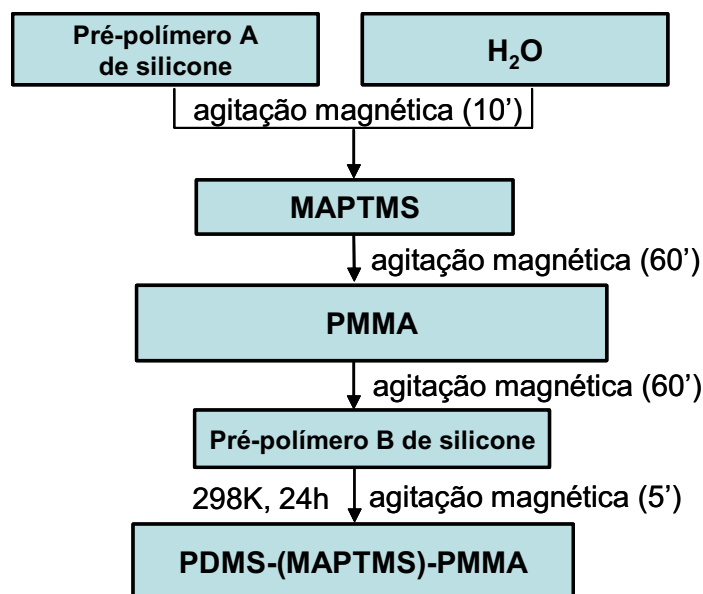


Figura 26: Esquemas do procedimento da metodologia **C** para o preparo das blendas poliméricas.

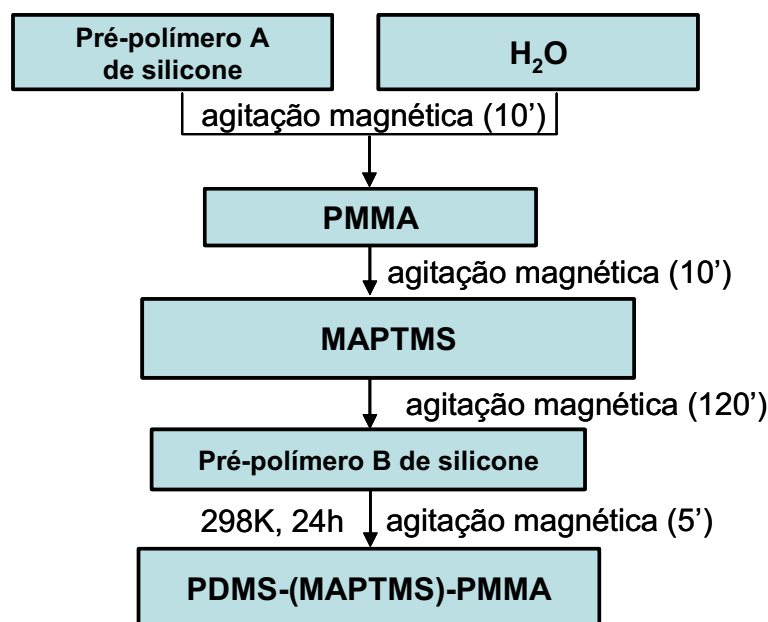


Figura 27: Esquema do procedimento da metodologia **D** para o preparo das blendas poliméricas.

3.2.6. Planejamentos Fatoriais

Para estudo da ação do compatibilizante nas blendas poliméricas, com relação às propriedades mecânicas, foram realizados três planejamentos fatoriais que seguem descritos detalhadamente a seguir, bem como as metodologias de preparação das blendas adotadas.

No intuito de investigar a ação do agente compatibilizante nas blendas poliméricas, escolheu-se a utilização ou não do MAPTMS como um dos fatores do planejamento fatorial 01. As percentagens dos polímeros nas blendas PMMA/PDMS foi outro fator investigado no intuito de observar as possíveis diferenças nos resultados de tração devido às interações PDMS-PMMA e PMMA-(MAPTMS).

No planejamento fatorial 02 foram investigadas duas metodologias de preparo (A e B), além das percentagens dos polímeros nas blendas PMMA/PDMS. No planejamento fatorial 03 duas outras metodologias de preparo foram escolhidas (Metodologia **C** e Metodologia **D**), além das percentagens dos polímeros das blendas PMMA/PDMS e da quantidade de água adicionada ao sistema. A quantidade de água foi escolhida como fator no intuito de observar mudanças nas propriedades do sistema devido a diferentes graus de hidrólise do agente compatibilizante (MAPTMS).

3.2.6.1. Planejamentos fatoriais 2²

Foram realizados dois planejamentos fatoriais 2². O primeiro planejamento fatorial (Tabela 04) teve como fatores as percentagens dos polímeros nas blendas PMMA/PDMS e a utilização ou não do MAPTMS (agente compatibilizante). Foi utilizada a metodologia A (anteriormente descrita) para o preparo das blendas e 5% (volume do MAPTMS / volume de PDMS).

Tabela 04: 1º Planejamento fatorial 2².

Níveis	PMMA/PDMS (m/v)	COMPATIBILIZANTE
-	12,5%	SEM
+	25,0%	COM

No segundo planejamento fatorial (Tabela 05) foram investigados os fatores: as percentagens dos polímeros nas blendas PMMA/PDMS e duas metodologias de preparo das blendas poliméricas (metodologia A e B). Foram utilizados 5% (volume do MAPTMS / volume de PDMS).

Tabela 05: 2º Planejamento fatorial 2².

Níveis	PMMA/PDMS (m/v)	METODOLOGIA
-	12,5%	A
+	25,0%	B

Foram preparadas, então, para estes planejamentos, 4 (quatro) amostras para cada um deles, sendo que para os ensaios mecânicos foram preparados 10 (dez) corpos de prova de cada amostra, que se constituem nas replicatas.

3.2.6.2. Planejamento fatorial 2³

Foi realizado um planejamento fatorial 2³ (Tabela 06), totalizando 8 (oito) amostras, cujos fatores foram a percentagem de água adicionada no sistema, as percentagens dos polímeros nas blendas PMMA/PDMS (massa de PMMA / volume de PDMS) e a metodologia utilizada (C

ou **D**). Foram utilizados 5% (volume do MAPTMS / volume de PDMS) e preparados 10 (dez) corpos de prova de cada amostra, que se constituem nas replicatas.

Tabela 06: Planejamento fatorial 2^3 .

Níveis	MAPTMS:ÁGUA (mol:mol)	PMMA/PDMS (m/v)	METODOLOGIA
-	1:3	12,5%	C
+	1:6	25,0%	D

3.2.7. Caracterização dos materiais

Diferentes técnicas foram utilizadas para caracterização dos materiais de partida e dos materiais obtidos.

3.2.7.1. Caracterização estrutural

3.2.7.1.1. Absorção no infravermelho (IV)

As análises de absorção no infravermelho foram realizadas utilizando-se janela de KBr para as amostras líquidas e para as blendas. Para as amostras sólidas foram preparadas pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas pela mistura de 1mg da amostra com cerca de 150mg de KBr previamente seco em estufa a 110°C. Em seguida, a amostra foi homogeneizada e pulverizada em um almofariz de ágata. Com isto, a amostra foi prensada com o auxílio de um pastilhador e exercida sobre este uma força de 5 (cinco) toneladas por cerca de 30 segundos. A pastilha obtida foi então inserida num suporte metálico e este foi devidamente inserido no equipamento.

As medidas foram realizadas em um equipamento da Bruker modelo – IFS 66, na Central Analítica, do Departamento de Química Fundamental da UFPE. As análises de alguns materiais foram realizadas em um equipamento da Bomem Hartmann Icomercial Braum - modelo M.D. Series, no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais, do Departamento de Física desta mesma Instituição.

Foram realizados estudos de polimerização através da absorção no infravermelho. Os espectros no infravermelho foram registrados, com 100 SCANS, de 2 em 2 min até 20min, e de 5 em 5min, de 20 a 60min, durante a polimerização da resina acrílica, dos silicones e do pó acrílico com o metacrilóxi-propil-trimetóxisilano na blenda. Foi utilizada a janela de KBr. As relações entre as intensidades das principais bandas de cada sistema foram calculadas e avaliadas.

3.2.7.1.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)

As análises de ressonância magnética nuclear de próton (^1H), de carbono (^{13}C) e de silício (^{29}Si) foram realizadas utilizando-se um equipamento da Varian Unity Plus 300, na Central Analítica, do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Foram utilizados 300MHz para as análises de próton (^1H), 75,4 MHz para o carbono (^{13}C) e 59,6 MHz para o silício (^{29}Si).

As análises em solução foram realizadas utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente. Todas as medidas foram executadas à temperatura ambiente.

3.2.7.1.3. Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (análise do pó) foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFPE. As medidas foram obtidas usando um aparelho de Difração de Raios-X modelo SIEMENS D5000, radiação de Cu-K α sendo $\lambda = 1,542\text{\AA}$, em uma taxa de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$. A faixa de varredura utilizada foi de 10° a 100° .

3.2.7.1.4. Variação da massa

A variação da massa durante a polimerização do silicone Ortho Pauher e *Dow Corning* foi estudada a partir da mistura dos respectivos pré-polímeros em placa de Petri. A massa foi registrada de 2 em 2min até 20min, e de 5 em 5min, de 20 a 60min, com o auxílio de uma balança analítica. Foi utilizada uma proporção de 1:1 (A:B) para os pré-polímeros de silicone da Ortho Pauher e de 10:1 (X:Y) para os pré-polímeros de silicone da *Dow Corning*.

3.2.7.1.5. Viscosidade cinemática

As viscosidades cinemáticas dos pré-polímeros (Ortho Pauher e *Dow Corning*) foram determinadas utilizando um viscosímetro de rotina da AVS-350 Schott-Geräte. O capilar utilizado foi o nº 75, cujo diâmetro equivale a 0,54 mm. Apenas para o pré-polímero Y foi utilizado o capilar de nº 50, cujo diâmetro equivale a 0,44 mm

Foram preparadas soluções, de 20, 50, 75 e 100 ppm, dos pré-polímeros de silicone em n-butanona. O capilar, com a amostra, foi imerso em um banho termoestabilizado (30°C) e antes da medida esperou-se cerca de 30 min para o equilíbrio térmico entre o banho e amostra. Cada amostra foi analisada com 04 replicatas. A energia cinemática foi corrigida com o uso dos fatores apresentados na Tabela 07. As análises foram realizadas no Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces e Colóides, do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

Tabela 07: Valores de correção da energia cinemática.

Tempo (s)	n°50	n°75	Tempo (s)	n°50	n°75
80	-	1,18	140	1,21	0,39
90	-	0,93	150	1,05	0,34
100	-	0,76	190	0,66	0,21
110	1,96	0,63	280	0,30	0,10
120	1,65	0,53	350	0,19	0,06
130	1,40	0,45	450	0,15	0,05

Fonte: Manual do Capilar – viscosímetro de rotina da AVS-350 Schott-Geräte.

3.2.7.1.6. Determinação da Massa Molar por Viscosidade

A massa molar foi estimada através de medidas do tempo de escoamento das soluções (20, 50, 75 e 100ppm) dos pré-polímeros de silicone (**A**, **B**, **X** e **Y**) e do solvente por um capilar, utilizando um viscosímetro de rotina da SCHOT.

As medidas de tempo obtidas foram utilizadas para calcular as viscosidades específicas, reduzidas e intrínsecas. A partir das viscosidades intrínsecas estimou-se a massa molar média dos pré-polímeros.

As análises foram realizadas no Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces e Colóides, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

3.2.7.1.7. Determinação da Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel

Foram realizadas análises de Cromatografia de Permeação em gel dos pré-polímeros da *Dow Corning*. Foram preparadas soluções das amostras em tolueno para HPLC. A temperatura utilizada para análise foi de 45°C e uma coluna LiChrogel PS20. As análises foram realizadas no Instituto de Química, da Universidade Estadual de Campinas.

3.2.7.2. Caracterização morfológica

3.2.7.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Inicialmente, foram realizadas fraturas dos materiais em diferentes condições (temperatura ambiente e temperatura criogênica). Foram utilizados suportes de alumínio ou de cobre e cola de carbono ou de prata para fixação das amostras sobre eles.

As metalizações (*sputtering*) foram realizadas sob vácuo, em atmosfera inerte de argônio, a 45 mA de corrente, 10^{-5} torr de pressão por um tempo de 70 s. Nestas condições é realizada a deposição de uma fina camada de ouro (20 nm) ou de carbono sobre as superfícies das amostras. O equipamento utilizado foi o da Bal-Tec modelo SCD 050 *Sputter Coater*, no Laboratório de Microscopia, do Departamento de Física da UFPE.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), bem como as análises por raios (EDS) e mapeamentos elementares, foram realizados utilizando-se um equipamento da JEOL JSM-5900 *Noran Instrument*, do Laboratório de Microscopia, do Departamento de Física da UFPE. Para aquisição das imagens da maioria das amostras, os seguintes parâmetros foram utilizados: distância de trabalho de 12 mm, *spot size* (abertura do feixe de elétrons) de 37 a 40 nm e tensão de 6kV. Para as resinas acrílicas foram utilizadas de 12-15 kV.

3.2.7.3. Caracterização térmica

3.2.7.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio com um fluxo de 50mL min^{-1} . A faixa de temperatura utilizada foi da temperatura ambiente a 1000°C , com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Foram utilizadas, neste caso, panelinhas de alumínio. O equipamento utilizado foi o da Shimadzu, modelo 50 WS, no Laboratório de Materiais Vítreos e Nanodispositivos Fotônicos, do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.2.7.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio com um fluxo de 50mL min^{-1} . A faixa de temperatura utilizada foi de -140°C a 300°C , com uma taxa de resfriamento (suprimento de nitrogênio líquido) e de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Foram utilizadas, neste caso, panelinhas de alumínio hermeticamente fechadas. O

equipamento utilizado foi o da Shimadzu, modelo DSC-50WS, no Laboratório de Materiais Vítreos e Nanodispositivos Fotônicos, do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.2.7.4. Caracterização da Superfície

3.2.7.4.1. Ângulo de contato (AC)

A determinação dos ângulos de contato da água (água destilada) sob a superfície das amostras poliméricas foi realizada (Figuras 28 e 29). Foram confeccionados corpos de prova de aproximadamente (200x200x3)mm. Pastilhas foram confeccionadas para as amostras em forma de pó.

Foram realizadas três medidas em cada amostra. Em cada medida os valores dos ângulos foram registrados por segundo (até 180 segundos). Valores de área, comprimento e altura da gota formada também foram registrados.

Os ângulos de contato foram determinados utilizando-se um Medidor de Ângulo de Contato, modelo KSV 1000, no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais, do Departamento de Física da UFPE.



Figura 28: Imagens do Medidor de ângulo de contato.

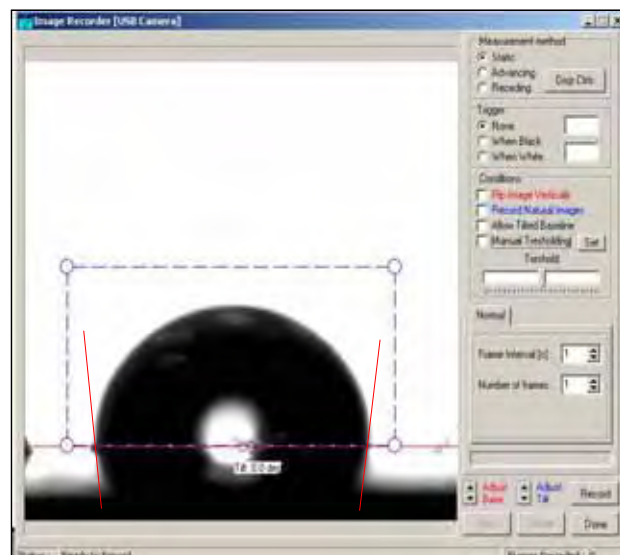
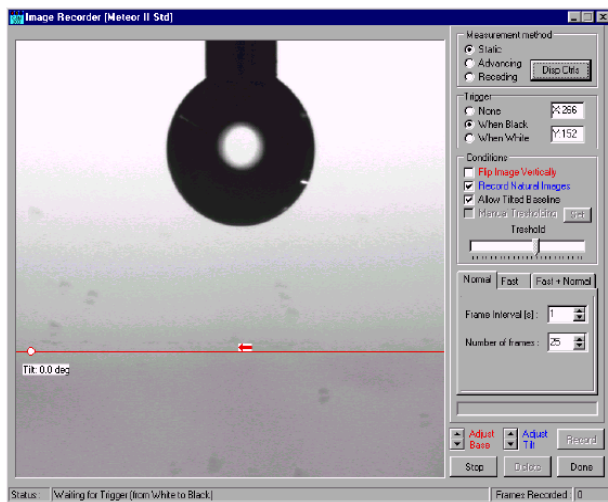


Figura 29: Software do KSV 1000 – Medidor do ângulo de contato.

3.2.7.5. Caracterização Mecânica

3.2.7.5.1. Ensaios mecânicos de tração

Para os ensaios mecânicos de tração foram confeccionados corpos de prova de acordo com a norma da ASTM D-412 C¹¹¹, utilizada para ensaios mecânicos de tração de elastômeros. Para isto, uma faca de corte de aço foi devidamente confeccionada Kratos – Cotia-SP (Figura 30). As dimensões da norma utilizada estão apresentadas na Figura 28. Para cada amostra foram confeccionados 10 (dez) corpos de provas. A largura e espessura foram devidamente medidas com o auxílio de um paquímetro digital (uma média de duas medidas em cada corpo de prova foi

tomada). A velocidade utilizada para o ensaio foi de $8,5\text{mm min}^{-1}$ e as medidas foram realizadas a $23\pm 2^\circ\text{C}$.

Os ensaios foram realizados utilizando um equipamento da EMIC - Ensaio Mecânicos - Modelo 500MF, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

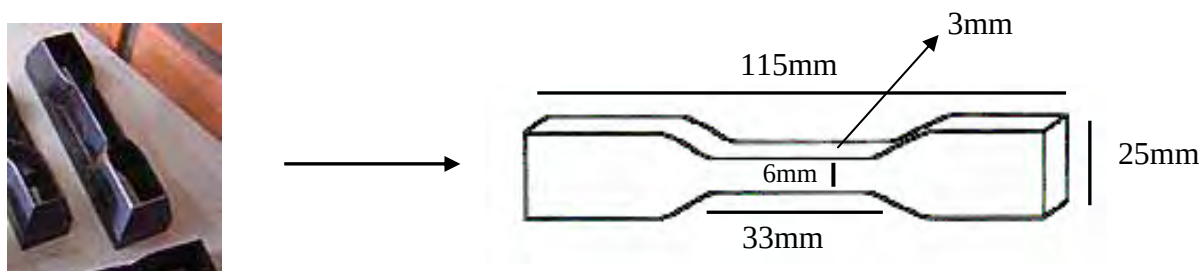


Figura 30: Especificações de acordo com a ASTM D-412 C.

Imagens do equipamento e de alguns corpos de prova confeccionados seguem apresentados nas Figuras 31 e 32.



Figura 31: Equipamento de ensaios mecânicos e corpos de prova.

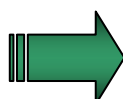


Figura 32: Equipamento de ensaios mecânicos com corpo de prova da blenda de PDMS-PMMA.

4. Resultados e Discussão

Resultados e Discussão

4.1. Considerações preliminares

As atividades relacionadas ao desenvolvimento desta Dissertação de Mestrado iniciaram-se a partir de visitas periódicas ao Laboratório de Próteses Buco-Maxilo-Faciais, no Centro de Reabilitação Cabeça-Pescoço, do Hospital do Câncer de Pernambuco, sob a orientação da chefe do setor, Eliane Revôredo. Estas visitas tiveram o intuito de observar a confecção das próteses de resina acrílica atualmente utilizadas pelo Centro e acompanhar toda a metodologia adotada até a fixação das próteses nos pacientes.

A partir disto, corpos de prova preparados com esta metodologia passaram a ser confeccionados em nosso laboratório, visando a caracterização dos materiais de partida e estudos de polimerização da resina acrílica utilizada no centro.

Visando a obtenção de um material que apresente maior flexibilidade e que possa ser facilmente pigmentado, surgiu, neste ponto, a idéia de substituir a resina acrílica por uma blenda de “**silicone – pó acrílico**”, obtendo-se desta forma um material com características intermediárias entre os dois polímeros.

A principal vantagem do silicone em relação à resina acrílica consiste em sua flexibilidade e durabilidade, visto que o monômero de metilmetacrilato residual presente na resina acrílica continua a polimerizar, tornando o material cada vez mais rígido e quebradiço. Os pré-polímeros de silicone utilizados, bem como os pós-acrílicos pigmentados foram devidamente caracterizados.

Como é sabido que polímeros de silicone e polímeros acrílicos não se ligam quimicamente, foi utilizado em paralelo, um organosilano, o metacrilóxi-propil-trimetóxisilano, no intuito de promover uma melhor adesão entre as fases. Para isto, duas metodologias foram empregadas (**A** e **B**). As blendas preparadas foram devidamente caracterizadas, e suas propriedades de superfície, térmicas e mecânicas foram investigadas. Os sistemas silicone-agente compatibilizante e pó-acrílico-agente compatibilizante também foram investigados.

Numa etapa seguinte, foram preparadas blendas poliméricas com a adição de água ao sistema, no intuito de promover maior hidrólise dos grupos metóxis do organosilano e com isto, uma melhor adesão entre as fases. Para isto, duas novas metodologias foram empregadas (**C** e **D**).

Os resultados serão apresentados na seguinte sequência:

- (i) Caracterização das matérias-primas utilizadas neste trabalho;
- (ii) Estudos de polimerização do silicone e da resina acrílica;
- (iii) Caracterização morfológica das blendas;
- (iv) Caracterização das blendas por TGA, DSC e IV.
- (v) Medidas de ângulos de contato;
- (vi) Investigação das propriedades mecânicas (ensaios de tração) e planejamentos fatoriais.

4.2. Caracterização dos Materiais de Partida

4.2.1. Resina Acrílica

Os materiais acrílicos utilizados neste estudo são da empresa Clássico. O kit da resina acrílica é formado por um “pó” e dois “líquidos” acrílicos (nº01 e nº02). Segundo informações retiradas do sítio do fabricante na internet, um dos “líquidos acrílicos” é o monômero de metil-metacrilato. O metil-metacrilato é produzido desde antes da 2ª Grande Guerra, mas sua produção só se iniciou no Brasil após 1973, em Aratú (Bahia), no complexo petroquímico da Metacríl.

O líquido acrílico exposto ao calor e à luz tende a polimerizar. Para evitar isto e poder estocá-lo, o fabricante adiciona um inibidor, que pode ser hidroquinona, metil-éter de hidroquinona ou topanol (1,1-dicloro-2-dimetóxi-fosforilo-oxi-eteno).

O pó acrílico consiste no polímero poli(metilmetacrilato) e é proveniente do "líquido acrílico" que por um processo de polimerização por suspensão se transforma em "pó".

Na polimerização em suspensão, os monômeros são insolúveis em água e são dispersos na forma de pequenas gotas através da ação de agentes de suspensão, tal como sulfato de bário. Polimerizações em suspensão podem ser descritas como micro-reatores de polimerização em massa resfriados por água, o que permite uma rápida remoção do calor de reação.

A polimerização é iniciada nas gotas de monômero por iniciadores tipo radical livre solúveis no monômero. Durante a reação, as gotas de monômero são transformadas em glóbulos de 50-400µm de diâmetro.

Esse sistema de polimerização é vantajoso porque a reação é facilmente controlada e o produto é obtido na forma de glóbulos; suas desvantagens são a necessidade do tratamento da água residual e a presença de agentes de suspensão no polímero final que são difíceis de remover e podem afetar as propriedades do material.

O "líquido acrílico", previamente preparado, é então colocado em um reator e por meio de agitação e calor sofre polimerização. Separado por uma centrífuga do meio auxiliar, o "pó" é

seco em estufas e peneirado em granulações apropriadas para as diversas aplicações a que se destina.

A mistura do “líquido” e do “pó” acrílico promove a formação da resina acrílica. Os líquidos acrílicos são nomeados de nº01 e nº02. Não há nenhuma informação com relação à pureza do material.

Na Figura 33 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho para o líquido acrílico nº01 e para o pó acrílico. O espectro de absorção no infravermelho obtido para o líquido nº02 encontra-se apresentado no apêndice item 9.3. O líquido acrílico nº02 constitui-se em um plastificante que é utilizado adicionado ao líquido nº01 durante o preparo da resina acrílica. Este plastificante consiste em dibutil ftalato.

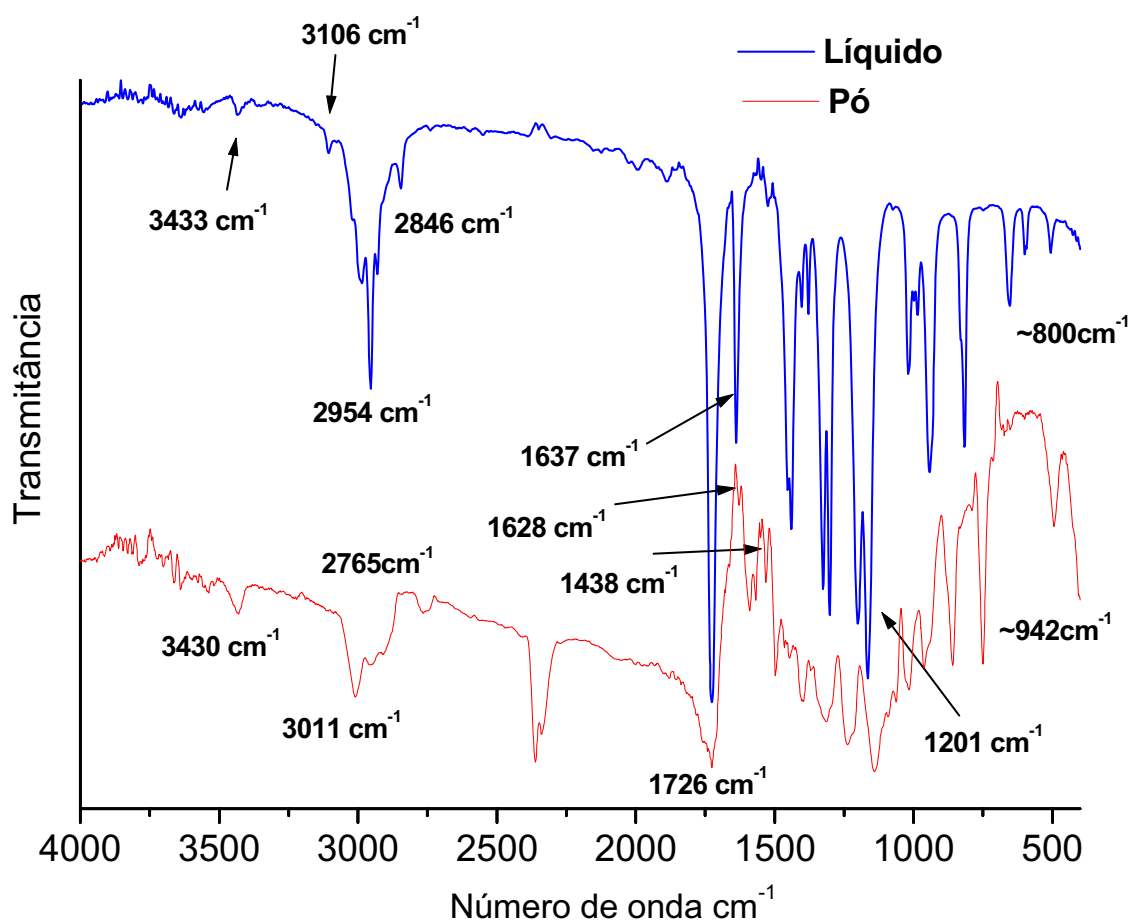


Figura 33: Espectros de absorção no infravermelho do líquido nº01 (líquido puro em janela de KBr) e do pó acrílico (pastilha de KBr).

Na Tabela 08 é apresentada uma comparação nos valores de frequência das principais bandas de absorção no infravermelho do líquido nº01 e do pó acrílico.

Tabela 08: Atribuição tentativa das bandas de absorção no infravermelho do líquido nº01 e do pó acrílico.

Frequência (cm ⁻¹) Líquido nº01	Frequência (cm ⁻¹) Pó	Atribuição tentativa	Referências
3433	3430	τ O-H	112
3106	-	τ C-H sp ²	
2954	3011	τ sim. C-H sp ³	
2846	2765	τ ass. C-H sp ³	
1726	1726	τ C=O	112,113,
1637 (forte)	1628 (muito fraca)	τ C=C	114,115
1438	1498	τ C-H sp ³	112
1300	1315	τ C-H sp ³	
1201	1238	τ C-O	
942	962	τ C-H sp ²	
-	1050-1190 (larga)	τ Si-O-Si	112,116
816	859	τ C-C	

Para o pó acrílico foi possível observar que as bandas de absorção no infravermelho apresentaram-se mais largas. De acordo com o espectro de absorção no infravermelho (Figura 31) e com os dados fornecidos pela Tabela 08 foi possível perceber a presença de bandas com frequências maiores que 3000cm⁻¹ (~3106 cm⁻¹), correspondentes aos estiramentos axiais das ligações C-H de carbono sp², no líquido acrílico¹¹². Estas não foram observadas no pó acrílico.

As bandas de baixa intensidade em 3427cm⁻¹ (líquido) e em 3400cm⁻¹ (pó) foram associadas às vibrações O-H, provavelmente da presença de umidade (água).

A banda em 1741 cm⁻¹ corresponde aos estiramentos axiais típicas do grupamento carbonila de éster (COO⁻) foram observadas em ambos materiais^{112,113,114}.

A banda em 1633cm⁻¹, observada no espectro do líquido acrílico, refere-se às deformações angulares das ligações C=C^{112,113,115}. Estas vibrações também foram observadas para o pó acrílico, porém a banda referente a estas vibrações apresenta uma intensidade bastante fraca e aparece em 1628cm⁻¹. As bandas referentes às vibrações C-C foram observadas para ambos materiais^{112,116}.

Outras vibrações que merecem destaque aparecem em 1201cm⁻¹ (líquido) e em ~1180cm⁻¹ (pó), que foram associadas às vibrações das ligações C-O.

Portanto, foi possível observar que os espectros de absorção no infravermelho do “líquido” acrílico e do “pó” acrílico são, respectivamente, característicos do monômero de metilmetacrilato (MMA) e do poli(metilmetacrilato) – PMMA.

Na Figura 34 abaixo é esquematizada a reação de polimerização radicalar do poli(metilmetacrilato), utilizando o peróxido de benzoíla como iniciador.

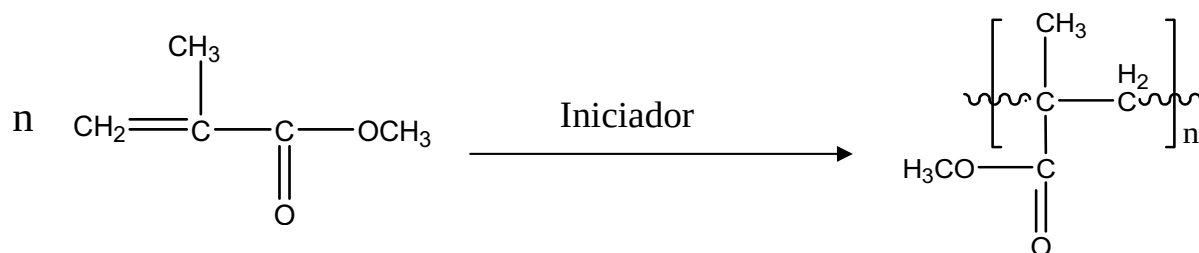


Figura 34: Reação de polimerização do poli(metilmetacrilato).

O mecanismo de polimerização radicalar⁴² utilizando o peróxido de benzoíla como iniciador encontra-se descrito detalhadamente na introdução deste trabalho. Na Figura 35 são apresentados os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H dos líquidos e do pó acrílicos.

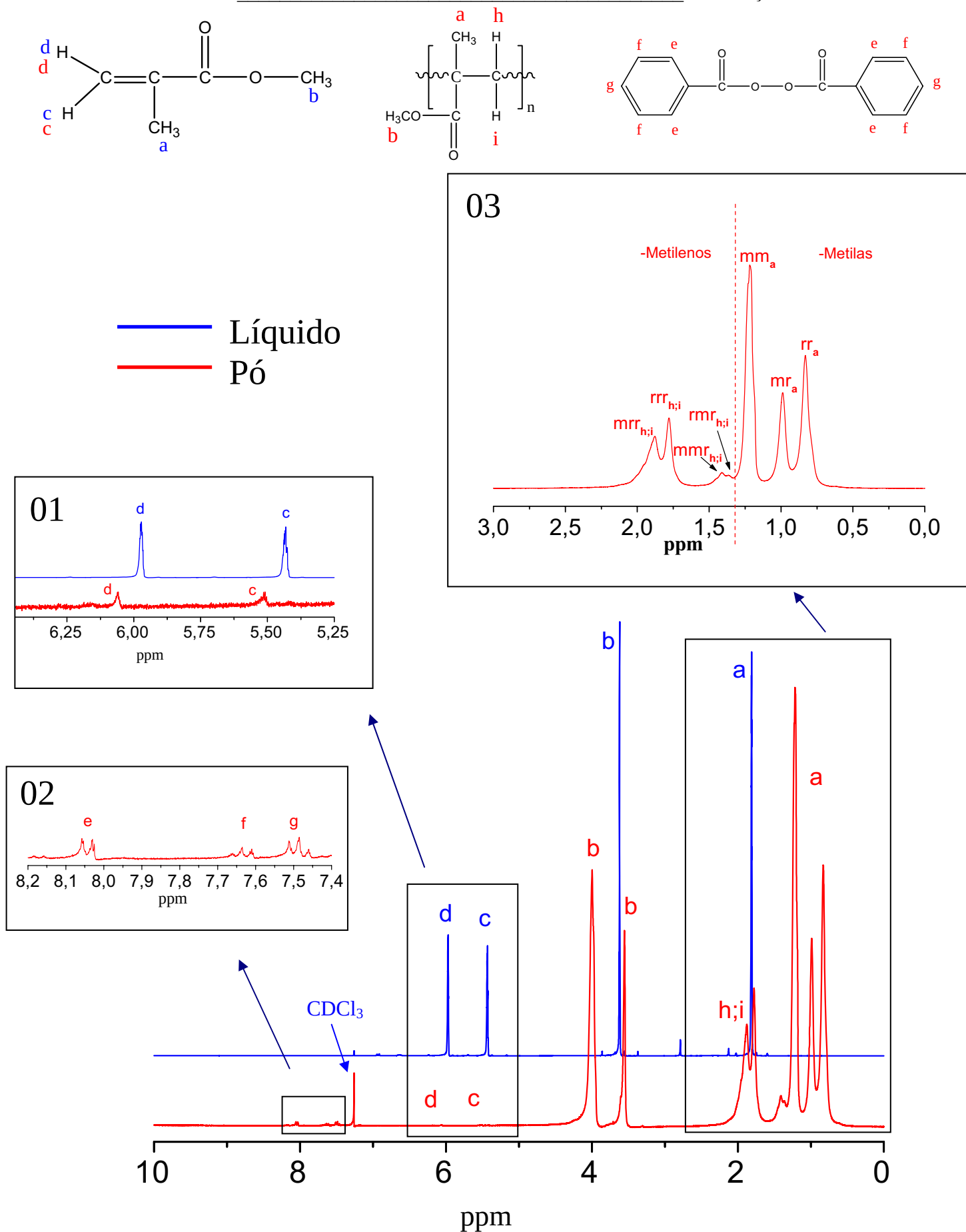


Figura 35: Espectros de RMN de ^1H do líquido nº01 e do pó acrílico em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Na Tabela 09 são apresentados os deslocamentos químicos dos prótons referentes ao líquido nº01 e ao pó acrílico.

Tabela 09: Interpretação do espectro de RMN de ^1H para o líquido nº01 e para o pó acrílico.

τ (ppm) Líquido nº 01	τ (ppm) Pó	Atribuições tentativas	Referências
5,97	6,05	H_d vinílico	112,117
5,43	5,51	H_c vinílico	
-	1,11-2,23	$\text{H}_{\text{h,i}}$ (metilênicos)	118
3,61	3,55 e 3,90	H_b (OCH_3)	118,119,122
1,80	0,60-1,10	H_a (CH_3)	
-	8,02-8,06	H_e	112
-	7,62-7,67	H_f	
-	7,45-7,52	H_g	

O espectro de RMN de ^1H do líquido acrílico nº01 apresenta quatro picos com deslocamentos químicos diferentes, correspondentes a átomos de hidrogênio não equivalentes. As integrações são, respectivamente, do de maior para o de menor deslocamento químico, 1:1:3:3. Para o pó acrílico, cinco picos de deslocamentos químicos diferentes são observados. Em ambos espectros, os picos presentes em torno de $\tau = 7,25$ correspondem ao próton do solvente utilizado (CDCl_3)¹¹².

Na análise do líquido foi possível observar a presença de deslocamentos de prótons vinílicos (H_d e H_c)^{112,117} (ver quadro 01 da Figura 35). O deslocamento químico do H_d aparece em campo mais alto que o deslocamento químico do H_c . Isto indica que o H_d ($\tau = 5,97$) está em posição *cis* a um grupamento que desblinda estes prótons, tal como o grupamento carbonila do éster. O H_c em $\tau = 5,43$ refere-se aos hidrogênios em posição *trans* ao grupamento carbonila.

Para o pó acrílico foi possível observar a presença de picos, nesta mesma região, referentes a hidrogênios vinílicos (ver quadro 01 da Figura 35), porém estes se apresentam deslocados para $\tau = 6,05$ (*cis*) e $\tau = 5,51$ (*trans*) em relação aos hidrogênios vinílicos dos monômeros e com uma intensidade extremamente baixa em relação aos outros prótons do pó acrílico, indicando que estes estão presentes em pequena percentagem.

Na análise do pó acrílico foi possível observar picos referentes a hidrogênios metilênicos¹¹⁸ ($\text{H}_{\text{h,i}}$), em torno de $\tau = 1,11-2,23$, e picos referentes aos hidrogênios de metilas (H_a), em torno de $\tau = 0,60-1,10$ ¹¹⁹ (ver quadro 03 da Figura 35). Nestas regiões há a presença mais de um pico relacionado a estes hidrogênios, e isto pode ocorrer por estes estarem em diferentes ambientes químicos.

Devido às diferentes posições das metilas e dos hidrogênios metilênicos, podemos afirmar que se trata de um polímero que apresenta diferentes configurações, ou seja, grupos metilênicos e metilas se repetem ao longo da cadeia polimérica com estereoquímicas diferentes. Observando o quadro 03 da Figura 35, temos os picos referentes aos deslocamentos químicos das metilas (H_a) e metilenos (H_h e H_i). A letra *m* significa configuração meso e *r* significa racêmica¹²⁰. As simbologias *mm*, *mr* e *rr* correspondem às análises das configurações de tríades da cadeia polimérica, ou seja, a um conjunto de três unidades repetitivas. As simbologias *mrr*, *rrr*, *mmr*, *rmr* correspondem às análises das configurações de tetrades, ou seja, a um conjunto de quatro unidades repetitivas. De acordo com estas configurações pode-se estimar a taticidade do polímero.

A depender da força do campo magnético do instrumento utilizado, podem ser identificadas diferentes seqüências, que vão de díades (duas unidades de monômero), tríades (três unidades), até nonades (nove unidades), que somente podem ser detectadas em aparelhos de alta resolução como de 600MHz¹²¹. No nosso caso foi possível analisar as tríades (metilas) e tétrades (metilenos). As associações foram realizadas com base em dados descritos por Brar e colaboradores¹¹⁹.

As possíveis configurações para as metilas seguem apresentadas na Figura 36. Pelo RMN de 1H foi possível estimar que configuração *mm* (para as metilas) é a preferida para o pó do polímero (Figura 35), gerando cadeias isotáticas em sua maioria.

Normalizando-se a região das metilas temos que 49,5% referem-se a estereosequência isotática, 29,7% referem-se à sindiotática e 20,8% a atática.

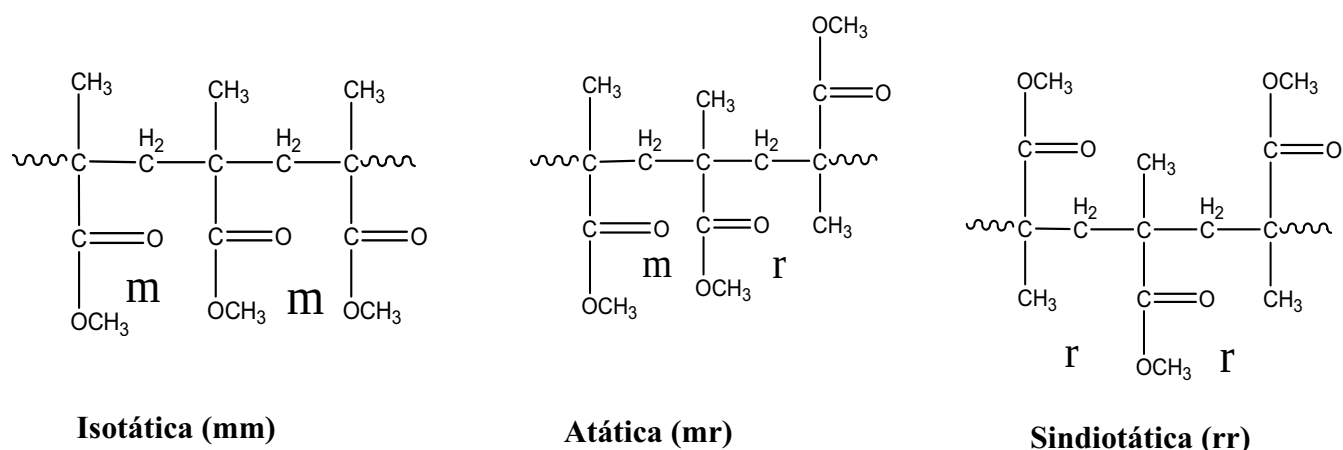


Figura 36: Possíveis configurações (tríades) para o PMMA.

Os picos em $\tau = 3,61$, para o líquido, e em $\tau = 3,55$ e $\tau = 3,90$, para o pó, referem-se a prótons de metilas desblindados (campo mais alto)^{112,118,119,122}, neste caso, ligados ao oxigênio do grupamento éster (H_b). Para o pó acrílico foram observados dois picos nesta região, provavelmente por estarem em diferente ambiente químico.

Na região de $\tau = 7,45$ a $\tau = 8,06$, para o pó acrílico, foi possível observar picos de baixa intensidade (ver quadro 02 da Figura 35). Esta região é típica de prótons aromáticos, sugerindo-se desta forma tratar-se do iniciador radicalar¹¹². O peróxido de benzoíla é comumente utilizado como iniciador radicalar, e pela ampliação desta região foi possível associar os picos aos hidrogênios aromáticos do peróxido de benzoíla. Entre $\tau = 8,02$ - $8,06$ (H_e) encontram-se os picos referentes aos prótons aromáticos próximos a carbonila (retirador de elétrons). Em $\tau = 7,62$ - $7,67$ encontram-se os picos referentes aos prótons H_f , que sofrem menos o efeito da desblindagem do grupamento carbonila, e em $\tau = 7,45$ - $7,52$ encontram-se os picos referentes aos H_g .

Na Figura 37 são apresentados os espectros de ressonância de ^{13}C do líquido nº01 e do pó acrílico e na Tabela 10 são apresentados os deslocamentos químicos do RMN de ^{13}C do líquido nº01 e do pó acrílico.

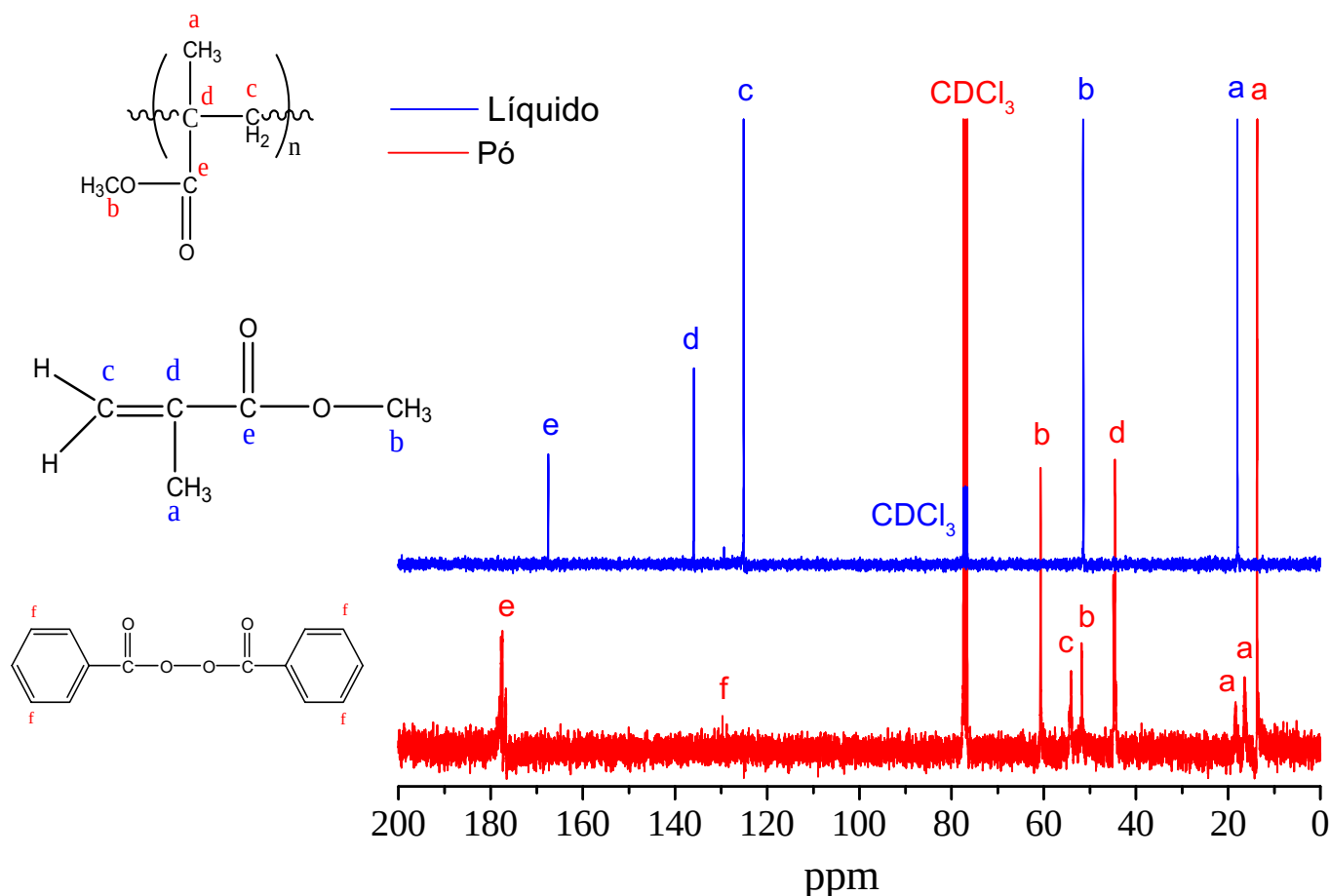


Figura 37: Espectros de RMN de ^{13}C do líquido nº01 e do pó acrílico em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Tabela 10: Deslocamentos químicos do RMN de ^{13}C do líquido nº01 e do pó acrílico.

Líquido nº 01 τ (ppm)	Pó acrílico τ (ppm)	Atribuições tentativas	Referências
167,6	177,5	C=O (C_e)	112,118,119
135,8	44,8	Cquaternário (C_d)	112
51,5	51,8	OCH_3 (C_b)	118
	60,8	OCH_3 (C_b)	
125,3	54,2	H_2C (C_c)	118
18,0	18,3	CH_3 (C_a)	
-	16,3	CH_3 (C_a)	112,119
-	13,6	CH_3 (C_a)	
-	128-134	C_f aromático	112

O espectro de RMN de ^{13}C dos líquidos acrílicos apresenta cinco picos referentes a carbonos com deslocamentos químicos diferentes. Para o pó acrílico temos nove picos. O triplete em torno de $\tau = 75$, em ambos os espectros, corresponde ao solvente deuterado utilizado (CDCl_3)¹¹².

Na análise do líquido foi possível observar um pico em campo alto ($\tau = 167,6$) que foi associado ao carbono do grupamento carbonila (C_e). Para o pó acrílico o pico do carbono da carbonila aparece em torno de $\tau = 177,5$ ^{112,118,119}.

No líquido foi possível observar os carbonos da dupla ligação (C_d e C_c) em $\tau = 135,8$ e $\tau = 125,3$, respectivamente. Estes picos não foram observados para o pó acrílico, isto ocorreu devido à pequena percentagem de monômero residual no material, além de que diferentemente do próton, o carbono-13 possui uma baixa suscetibilidade magnética e uma baixa abundância¹¹².

No pó acrílico, o pico referente a carbonos metilênicos foi observado em $\tau = 54,2$ e aos carbonos quaternários foi observado em $\tau = 44,8$.

Em aproximadamente $\tau = 51,5$, para o espectro do líquido, e em 51,8 e 60,8, para o espectro do pó, foram observados os picos que foram associados aos carbonos do grupamento metóxi (C_b)¹¹⁹.

No espectro do líquido temos um pico em torno de $\tau = 18$ (C_a) correspondente aos carbonos das metilas. No espectro do pó, foi possível observar nesta região três picos de baixa intensidade (C_a): $\tau = 13,6$; $\tau = 16,3$ e $\tau = 18,3$. Estes são associados aos carbonos das metilas em diferentes ambientes químicos (diferentes configurações)^{112,119}. Picos de baixa intensidade na região de carbonos aromáticos¹¹² ($\tau = 128-134$) foram observados para o espectro de ^{13}C pó acrílico (C_f). Estes foram associados aos carbonos aromáticos do peróxido de benzoíla.

4.2.2. Silicones

Foram analisados os silicones da Ortho Pauher QSP 100% (pré-polímeros **A** e **B**) e da Dow Corning (pré-polímeros **X** e **Y**). Segundo o fabricante Ortho Pauher, os pré-polímeros são constituídos de dimetilsiloxano 100%, não informando maiores detalhes sobre o produto.

Segundo a Dow Corning, o elastômero grau médico Silastic[®] MDX 4-4210, é um produto fluido formado por dois componentes, que quando combinados à temperatura ambiente ou ligeiramente elevada, cura uma borracha de silicone translúcida. O componente do elastômero consiste de um polímero de dimetilsiloxano (pré-polímero **X**), com carga de sílica especial (*trimethylated silica*) e um catalisador de platina. O componente do agente de cura (pré-polímero **Y**) consiste de um polímero de dimetilsiloxano, um inibidor e um siloxano como elemento de ligação.

4.2.2.1 Silicone Ortho Pauher

Na Figura 38 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho dos pré-polímeros A e B (Ortho Pauher) e do material obtido pela mistura dos mesmos.

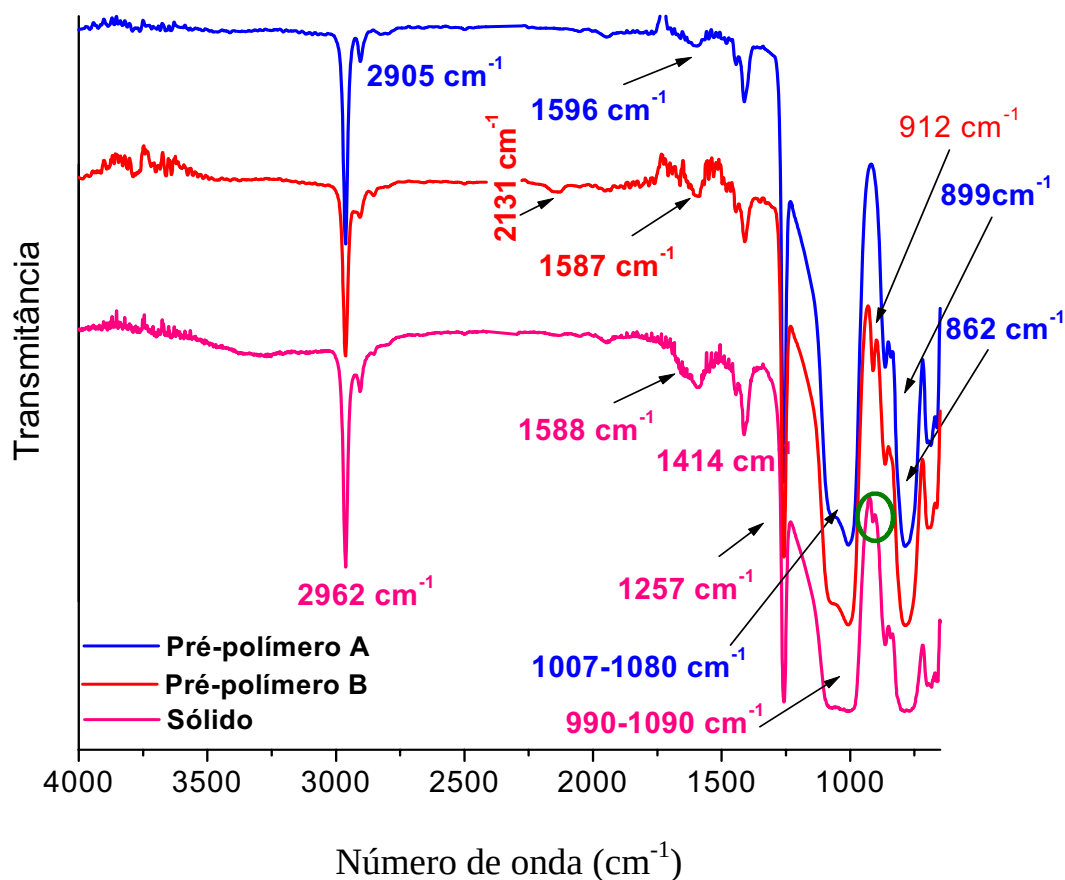


Figura 38: Espectros de absorção no infravermelho do pré-polímero A, B e do sólido obtido (Ortho Pauher).

Na Tabela 11 são apresentadas as frequências das principais bandas de absorção no infravermelho dos pré-polímeros A e B e do sólido obtido pela mistura dos mesmos.

Tabela 11: Associações das bandas de absorção no infravermelho dos pré-polímeros A e B (Ortho Pauher).

Frequência (cm ⁻¹) A	Frequência (cm ⁻¹) B	Frequência (cm ⁻¹) PDMS	Atribuições tentativas	Referências
2962	2962	2962	τ sim. C-H sp ³	112,125
~2905	~2905	~2905	τ ass. C-H sp ³	
1596	1587	1588	τ C=C	
1412	1414	1414	ι C-H sp ³	
-	2131 (fraca)	2131 (muito fraca)	τ Si-H	112,124
1258	1258	1257	τ C-H (Si-CH ₃)	123
1007-1080 (larga)	1007-1080 (larga)	990-1090 (larga)	τ Si-O-Si	112,125
899	898	898	τ Si-O	
-	912	912 (fraca)	ι Si-H	112
864	864	862	ι Si-(CH ₃) ₂	123

Pela análise dos espectros de absorção no infravermelho dos pré-polímeros (Ortho Pauher) podemos destacar as bandas correspondentes aos estiramentos axiais C-H das ligações Si-CH₃ em 1258cm⁻¹ e angulares em 864cm⁻¹. Estas bandas também foram observadas para o polímero reticulado em frequências de 1257 e 862cm⁻¹ respectivamente¹²³.

Bandas referentes às vibrações C=C foram observadas em 1596cm⁻¹ para o pré-polímero A, em 1587cm⁻¹ para o pré-polímero B e em 1588cm⁻¹ para o polímero reticulado¹¹²; não foi possível observar vibrações C-H de grupamentos vinílicos.

Em geral, as bandas no infravermelho dos pré-polímeros A, B e no polímero reticulado são semelhantes, no entanto, na análise do pré-polímero B foram observadas duas bandas que não foram observadas no espectro do pré-polímero A. Estas são: uma banda de baixa intensidade¹²⁴ em 2131cm⁻¹ e uma banda fina¹¹² em ~912cm⁻¹. Ambas correspondem às vibrações Si-H, sendo, respectivamente, estiramento axial e deformação angular. A banda referente a deformação angular ainda pode ser observada no polímero sólido, porém com uma intensidade muito baixa.

Uma banda larga entre 1007-1080cm⁻¹ correspondente aos estiramentos axiais Si-O-Si foi observada para ambos os pré-polímeros^{112,125}. Essa banda é mais alargada para o polímero sólido, apresentando-se entre 990-1090cm⁻¹.

Para elucidação da estrutura dos componentes dos pré-polímeros foram realizadas também análises de ressonância magnética nuclear.

Nas Figuras 39, 40 e 41 são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si dos pré-polímeros A e B (Ortho Pauher) e do material obtido pela mistura dos mesmos (^{29}Si) e na Tabela 12 são apresentas os deslocamentos químicos e associações do RMN de ^1H para os pré-polímeros A e B (Ortho Pauher).

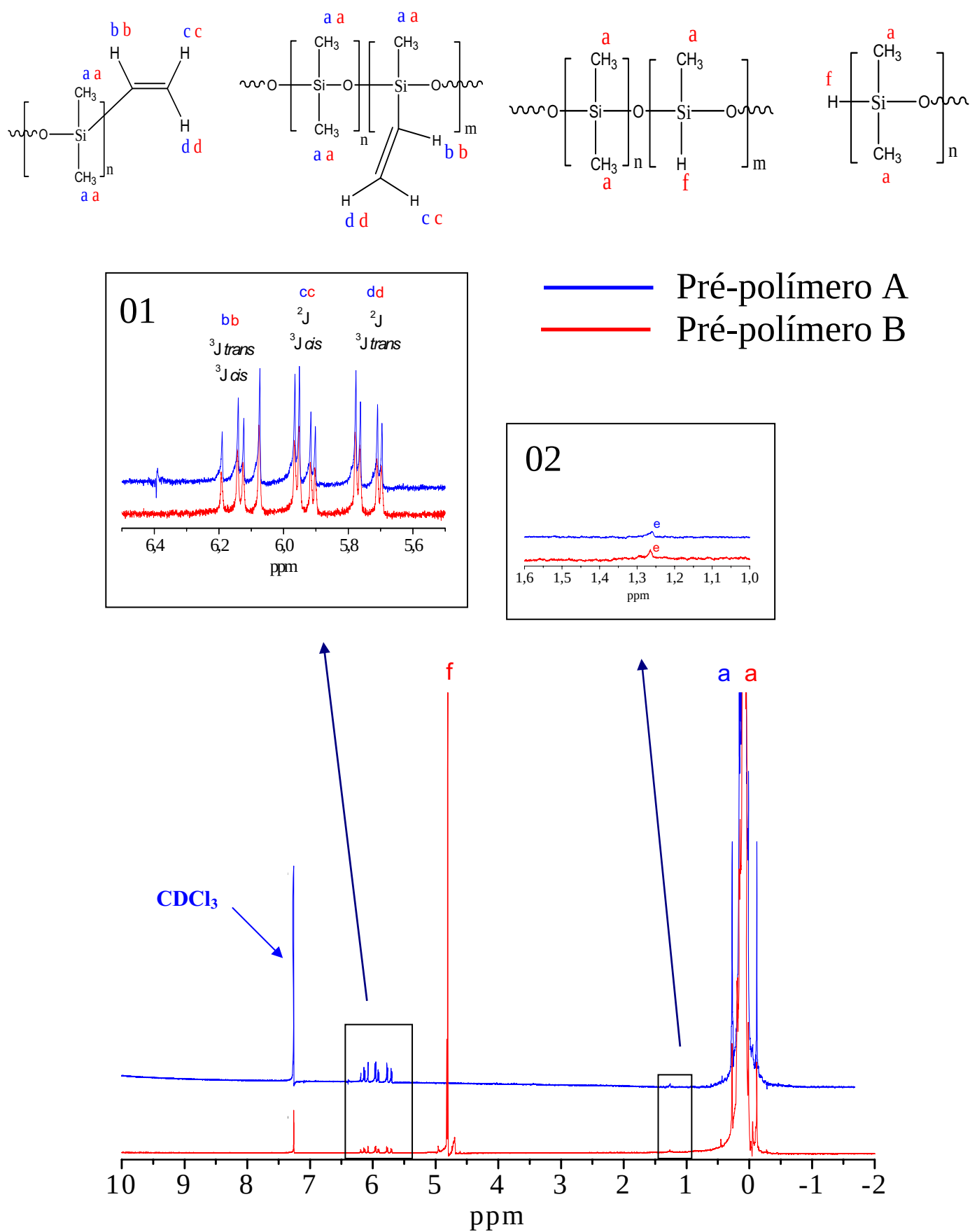


Figura 39: Estruturas e espectro de RMN de ^1H do pré-polímero A e B em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Tabela 12: Interpretação do espectro de RMN de ^1H para os pré-polímeros A e B (Ortho Pauher).

τ (ppm) A	τ (ppm) B	Atribuições tentativas	Referências
6,08-6,20	6,08-6,20	H_b vinílico	125,126,127
5,90-5,98	5,90-5,98	H_c vinílico	
5,69-5,88	5,69-8,88	H_d vinílico	
-	4,70	Si-H (H_f)	126,127
-0,20-0,88	-0,20-0,88	Si-CH ₃ (H_a)	125
1,25 (fraco)	1,25 (fraco)	Si-CH ₃ (e)	

Pelo espectro de ressonância magnética nuclear ^1H foi possível identificar, em ambos os pré-polímeros, picos correspondentes a prótons de grupamentos vinílicos entre $\tau = 5,69$ -6,20 (H_b , H_c , H_d) (ver quadro 01 na Figura 39). Estes aparecem com bem menor intensidade com relação aos outros picos, sugerindo que se tratam de grupos terminais das cadeias do polímero^{112,125,126,127}.

Picos localizados entre $\tau = -0,20$ -0,88 (alta intensidade) correspondem aos prótons dos grupamentos metilas diretamente ligados aos átomos de silício¹²⁵. As metilas se repetem ao longo da cadeia polimérica, e isto pode ser observado devido à alta intensidade destes picos. Estes picos foram observados em ambos os pré-polímeros.

Um fato importante é que somente para o pré-polímero B foi observado um pico de alta intensidade em torno de $\tau = 4,7$ (H_f). Este foi associado, de acordo com dados escritos na literatura^{125,126,127}, aos prótons ligados diretamente a átomos de silício (Si-H).

Um pico (singleto) de baixa intensidade (ver quadro 02 na Figura 39) é observado em ambos pré-polímeros em $\tau \sim 1,25$ que foi associado a estruturas do tipo $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ ¹²⁵.

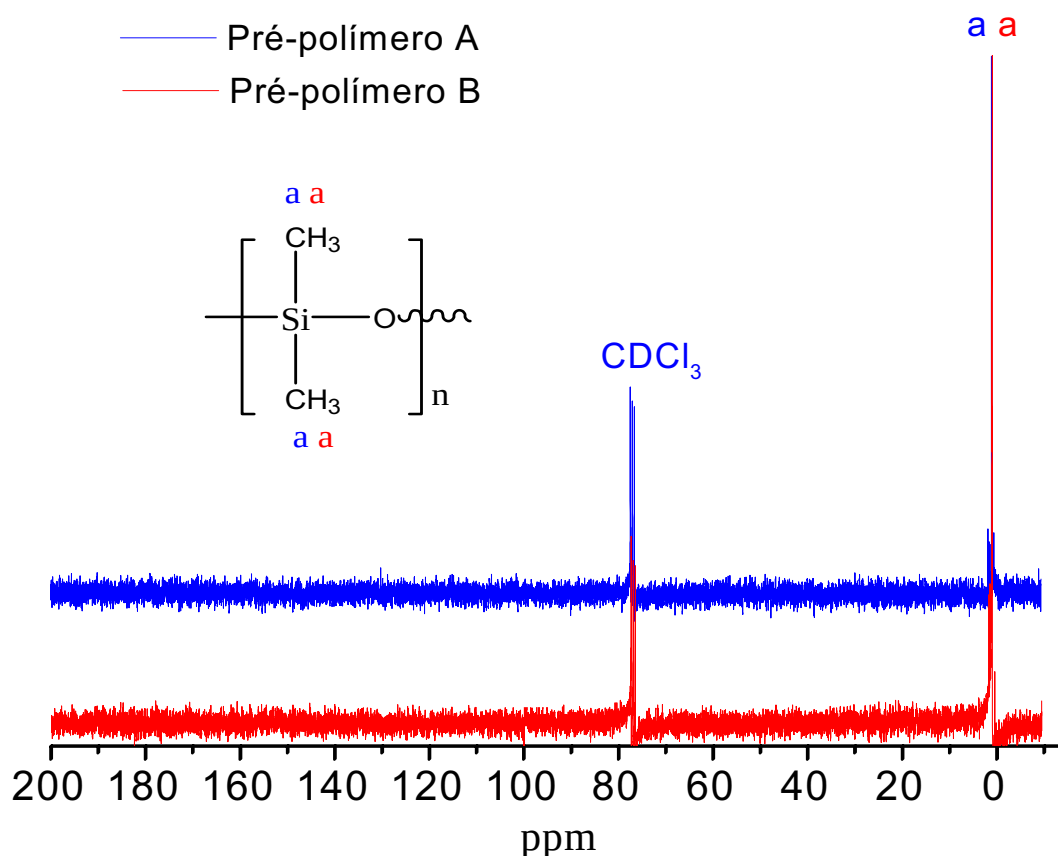


Figura 40: Espectros de RMN de ^{13}C do pré-polímero A e B em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Na Tabela 13 são apresentas os deslocamentos químicos e associações do RMN de ^{13}C para os pré-polímeros A e B (Ortho Pauher).

Tabela 13: Interpretação do espectro de RMN de ^{13}C para os pré-polímeros A e B (Ortho Pauher)¹²⁵.

τ (ppm) A	τ (ppm) B	Atribuição tentativa	Referência
0-2	0-2	Si-CH ₃ (C _a)	125

Pelo espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C foi possível identificar o pico referente aos carbonos das metilas ligadas diretamente aos átomos de silício que se repetem ao longo de toda a cadeia ($\tau \sim 1,0$). Os picos de outros tipos de carbono não foram observados. Isto pode ter ocorrido devido à pequena percentagem dos grupamentos vinílicos presentes citados anteriormente em relação aos carbonos das metilas. Na Tabela 14 são apresentados os deslocamentos químicos e associações do RMN de ^{29}Si para os pré-polímeros A, B e do sólido obtido pela mistura dos dois (Ortho Pauher).

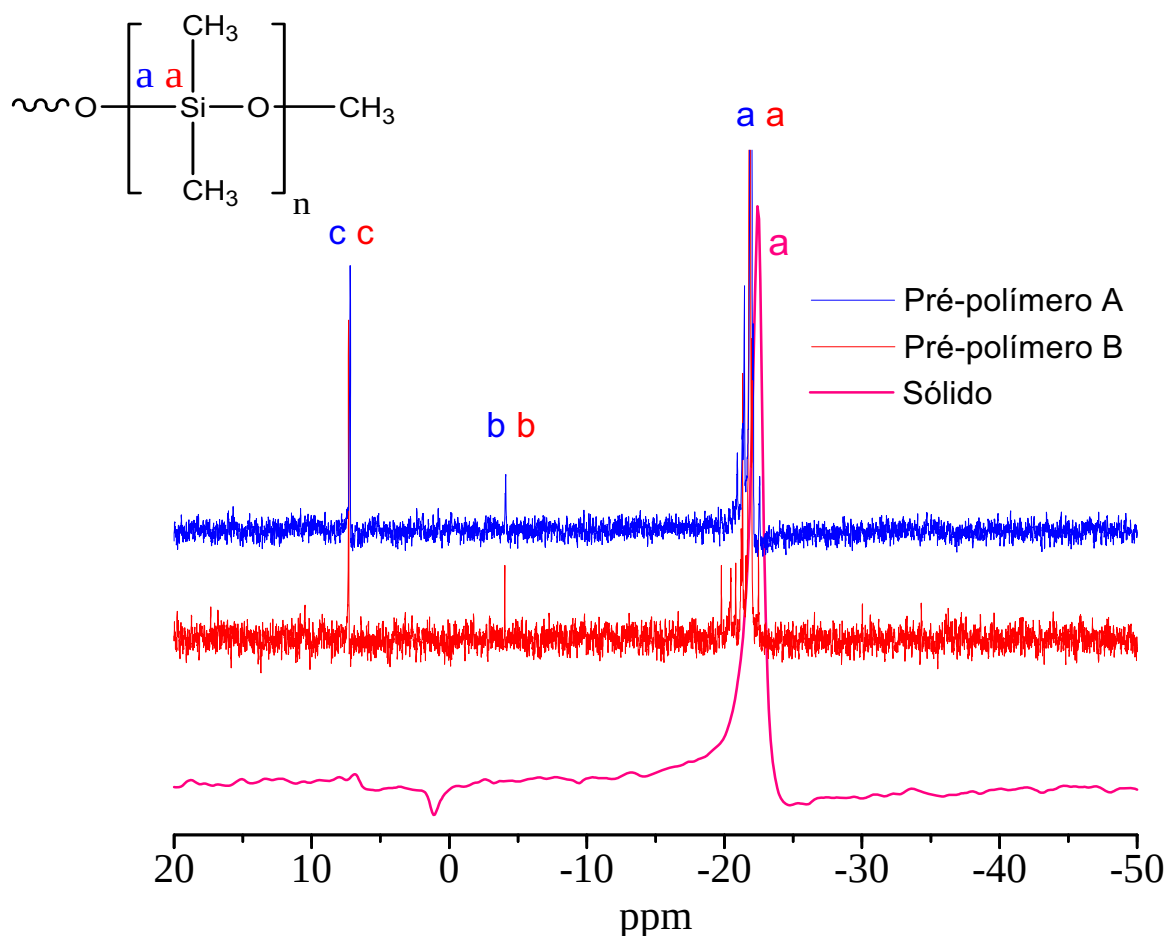


Figura 41: Espectros de RMN de ^{29}Si dos pré-polímeros de silicone **A** e **B** em solução de clorofórmio deuterado e do PDMS no estado sólido obtidos à temperatura ambiente.

Tabela 14: Interpretação do espectro de RMN de ^{29}Si para os pré-polímeros A e B (Ortho Pauher) e do sólido obtido.

τ (ppm) A	τ (ppm) B	PDMS (sólido)	Atribuição tentativa	Referências
-22	-22	-24 a -20 (largo)	Estrutura D (Si_a)	125,126,128
-4,1	-4,1	-	Estrutura Q (Si_b)	
7,2	7,2	-	Estrutura M (Si_c)	

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si apresentaram, para ambos pré-polímeros, três picos, um em torno de $\tau = 7,2$ (baixa intensidade), outro de baixa intensidade em torno de $\tau = -4,1$ e outro em torno de $\tau = -22$ (alta intensidade).

O pico em $\tau = 7,2$ é referente aos átomos de silício ligados diretamente a três grupamentos metilas (Estrutura do tipo M) ou a presença de hexadimetilsiloxanos^{125,126,128}. Este pico não foi observado para o espectro no estado sólido. Estas estruturas também foram observadas no espectro de ressonância de próton para ambos os pré-polímeros.

O pico em $\tau = -22$ é referente aos átomos de silício ligados a dois grupamentos metilas (Si_a) e dois átomos de oxigênio (Estrutura D)^{125,126}. Estas estruturas se repetem ao longo da cadeia polimérica. Este pico é desdobrado em sua base, pois estes grupos D (Si_a) podem estar em diferentes ambientes químicos.

De acordo com dados descritos na literatura¹²⁹, o pico em $\tau = -4,1$ (Si_b) refere-se ao tetrametildisiloxanodiol. Sugere-se que estruturas deste tipo estejam presentes como subprodutos da modificação da superfície da sílica utilizada como reforço, ou na obtenção do pré-polímero de silicone. Estes picos foram observados tanto para o pré-polímero **A** quanto para o **B**, porém não é observado no espectro do PDMS sólido.

De acordo com os espectros de absorção no infravermelho e de RMN de ^1H sugere-se que o pré-polímero **A** (Ortho Pauher) seja constituído de polidimetilsiloxano com terminais vinílicos e contém sílica dispersa. Os grupamentos vinílicos podem estar como grupos de fim de cadeia ou como grupos pendentes distribuídos ao longo da cadeia do polímero²⁸.

O pré-polímero **B** consiste também de pré-polímeros de dimetilsiloxanos, porém de uma mistura de poli(dimetilsiloxanos) com terminais vinílicos (ou como grupos pendentes) e de poli(dimetilsiloxanos) com terminais Si-H (ou grupos pendentes)^{130,131}. A alta intensidade do pico referente ao Si-H sugere que estes estão em bem maior proporção que os terminais vinílicos¹³².

As reações de reticulação dos pré-polímeros **A** e **B** ocorrem por reação de hidrosililação, catalisada por Pt (platina) (Figura 42). A ponte vinílica pode ser formada pela reação entre grupos terminais ou de meio de cadeia. O catalisador pode estar presente como Pt pura, como ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). A reação ocorre à temperatura ambiente, porém a reticulação pode ser acelerada com o aumento da temperatura.

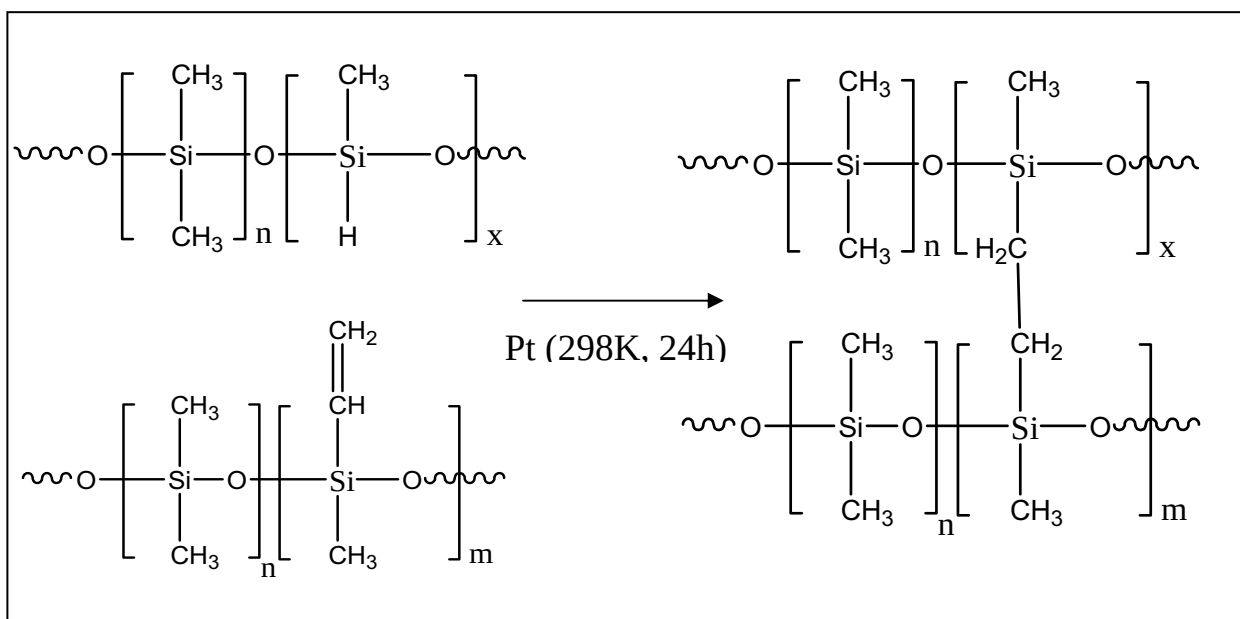


Figura 42: Reação de reticulação do poli(dimetilsiloxano) – PDMS.

4.2.2.2. Silicone Dow Corning

Na Figura 43 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho dos pré-polímeros **X** e **Y** (*Dow Corning*) e do material obtido pela mistura dos mesmos e na Tabela 15 são apresentadas as atribuições das bandas observadas.

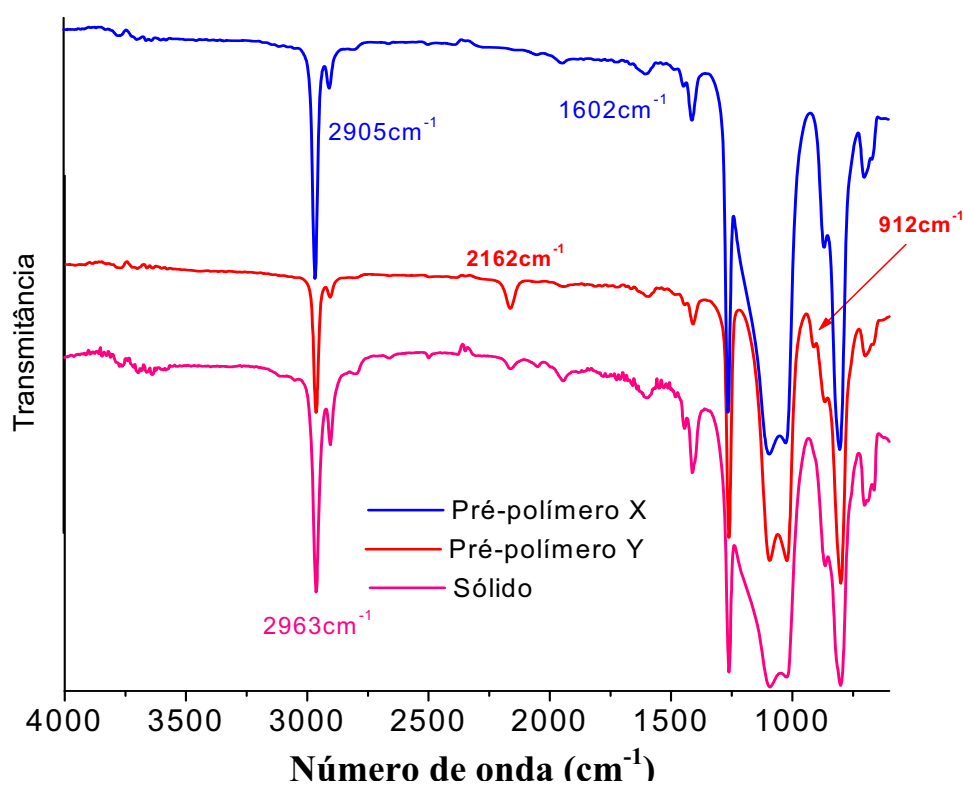


Figura 43: Espectros de absorção no infravermelho dos pré-polímeros (**X** e **Y**) e do sólido obtido (*Dow Corning*).

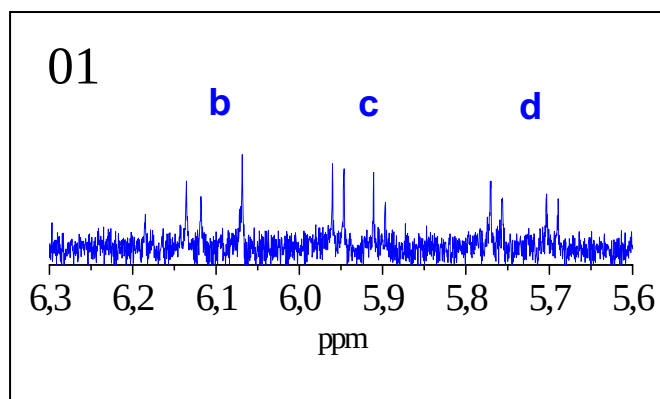
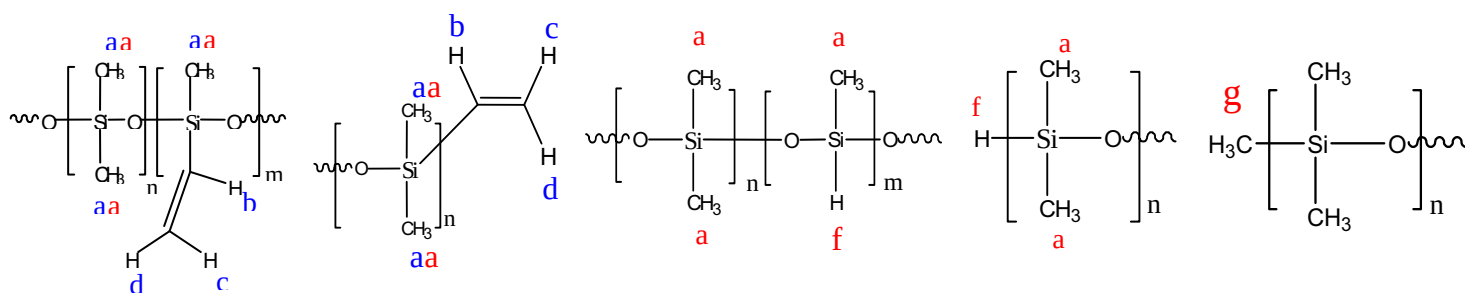
Tabela 15: Associações das bandas de absorção no infravermelho dos pré-polímeros **X** e **Y** (*Dow Corning*).

Frequência (cm ⁻¹) X	Frequência (cm ⁻¹) Y	Frequência (cm ⁻¹) PDMS	Atribuição tentativa	Referências
2963	2963	2963	τ sim. C-H sp ³	112,125
2905	2905	2904	τ ass. C-H sp ³	
1602	1591	1598	τ C=C	112
1409	1408	1412	ν C-H sp ³	
-	2162 (forte)	2161 (fraca)	τ Si-H	112,125,126
1261	1261	1261	τ C-H (Si-CH ₃)	123
1020-1095	1020-1096	1020-1099	τ Si-O-Si	112,125
865	865	864	τ Si-O	
-	~912	-	ν Si-H	123
800	800	801	ν Si-CH ₃	

Pela análise de absorção no infravermelho dos pré-polímeros e do silicone reticulado da *Dow Corning* foi possível observar as principais bandas características de silicones. Tais como a banda larga entre 1020-1095cm⁻¹, típica das ligações Si-O-Si. Esta se apresenta mais larga para o silicone reticulado (sólido).

A diferença significativa entre os pré-polímeros consiste na presença da banda referente aos estiramentos axiais^{112,125,126} Si-H em 2162cm⁻¹, que foi observada para o pré-polímero **Y** (forte) e no PDMS sólido (fraca), e da banda referente às vibrações Si-H angulares¹¹² em ~912cm⁻¹, que foi observada somente para o pré-polímero **Y**. Mesmo no silicone reticulado estas ligações podem estar presentes devido aos grupos que não reagiram.

Na Figura 44 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H para os pré-polímeros **X** e **Y**. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C e de ²⁹Si seguem no apêndice.



— Pré-polímero X

— Pré-polímero Y

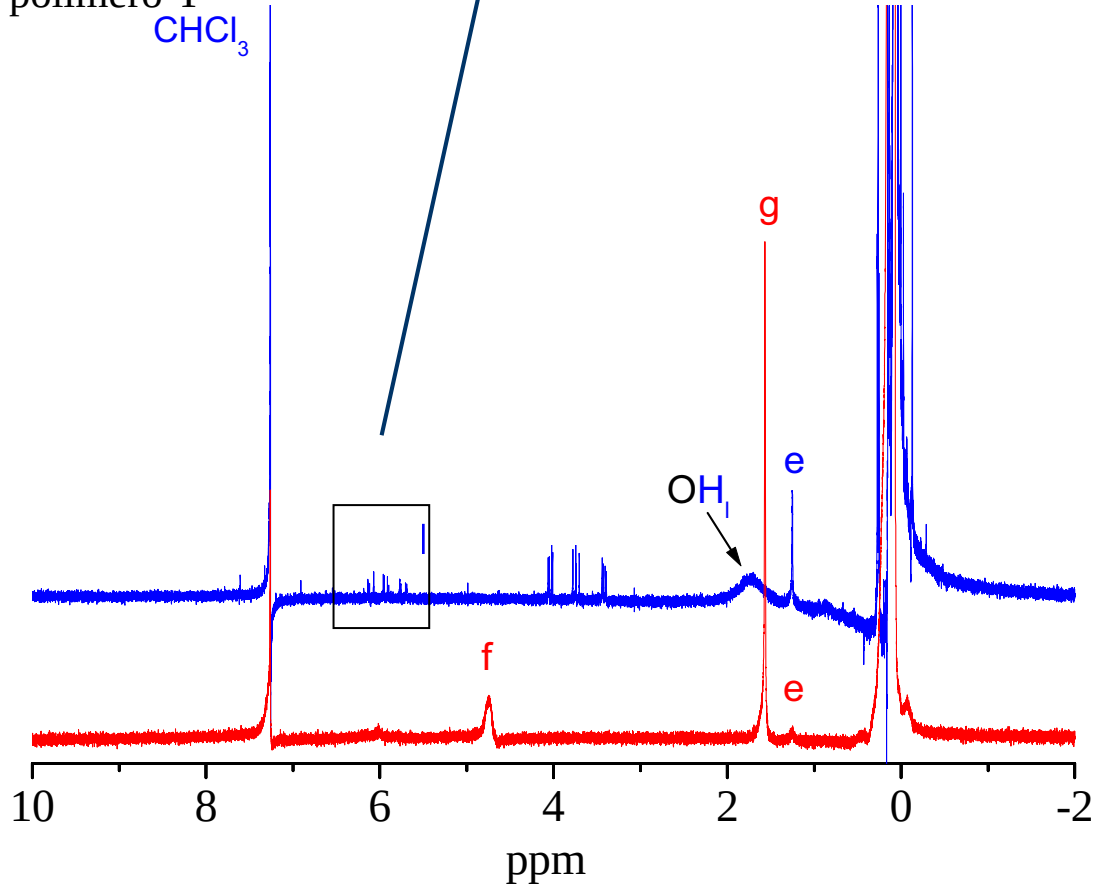


Figura 44: Espectros de RMN de ^1H dos pré-polímeros X e Y do silicone da *Dow Corning* em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Na Tabela 16 são apresentas os deslocamentos químicos e associações do RMN de ^1H para os pré-polímeros **X** e **Y** (*Dow Corning*).

Tabela 16: Interpretação do espectro de RMN de ^1H para os pré-polímeros **X** e **Y** (*Dow Corning*).

τ (ppm) X	τ (ppm) Y	Atribuição tentativa	Referências
6,08-6,20	-	H _b vinílico	125,126,127
5,90-5,98	-	H _c vinílico	125,126
5,69-5,88	-	H _d vinílico	
-0,5-0,4	-0,5-0,4	SiCH ₃ (H _a)	125
-	1,55	ζ, ϖ Si(CH ₃) ₃ (H _g)	
1,25	1,25 (fraco)	Si(CH ₃) ₂ (e)	
-	~4,70	Si-H (H _f)	125,126
~1,80	-	-OH (H _i)	112

De acordo com as análises de ressonância magnética nuclear de próton foi possível identificar grupamentos vinílicos na análise do pré-polímero **X** (ver quadro 01 na Figura 44).

Um pico referente a prótons característicos de ligações Si-H ($\tau = 4,70$) foi observado para o pré-polímero **Y**¹²⁶. Outro pico em $\tau = 1,55$ também foi observado somente para o pré-polímero **B**. Segundo descrito em Lakits¹²⁵ este pico se refere a metilas de grupos terminais presentes em estruturas do tipo ζ, ϖ Si-(CH₃)₃ (H_g). Estes funcionam como finalizadores de cadeia (inibidores). Um pico adicional aos picos em torno de $\tau = -0,5-0,4$, referentes aos picos Si-(CH₃)₂ é observado em $\tau = 1,25$, em ambos os espectros¹²⁵.

De acordo com os espectros de absorção no infravermelho e de RMN de ^1H sugere-se que o pré-polímero **X** seja constituído de polidimetilsiloxano com terminais vinílicos, estes grupamentos vinílicos podem estar como grupos de fim de cadeia ou como grupos pendent distribuídos ao longo da cadeia do polímero.

Sugere-se também que o pré-polímero **Y** seja constituído de uma mistura de polidimetilsiloxano com terminais Si-H e polidimetilsiloxanos com terminais vinílicos. Apesar de não ter sido possível observar picos referentes aos grupos vinílicos na análise do pré-polímero **Y**, dados fornecidos pelo fabricante nos levam a esse resultado. O pré-polímero **Y** contém,

também, cadeias com grupos metilas terminais (finalizadores de cadeia) e não possui carga de sílica, diferentemente do pré-polímero **B**.

Sugere-se com base no RMN de próton, que o pré-polímero **Y** possui uma maior quantidade de estruturas do tipo ζ, ω Si-(CH₃)₃ e menor quantidade de grupamentos vinílicos do que o pré-polímero **B**.

4.2.3. Caracterização do Agente Compatibilizante - MAPTMS

Na Figura 45 abaixo é apresentado o espectro de absorção no infravermelho do organosilano em estudo, o metacrilóxi-propil-trimetóxisilano (*Aldrich*).

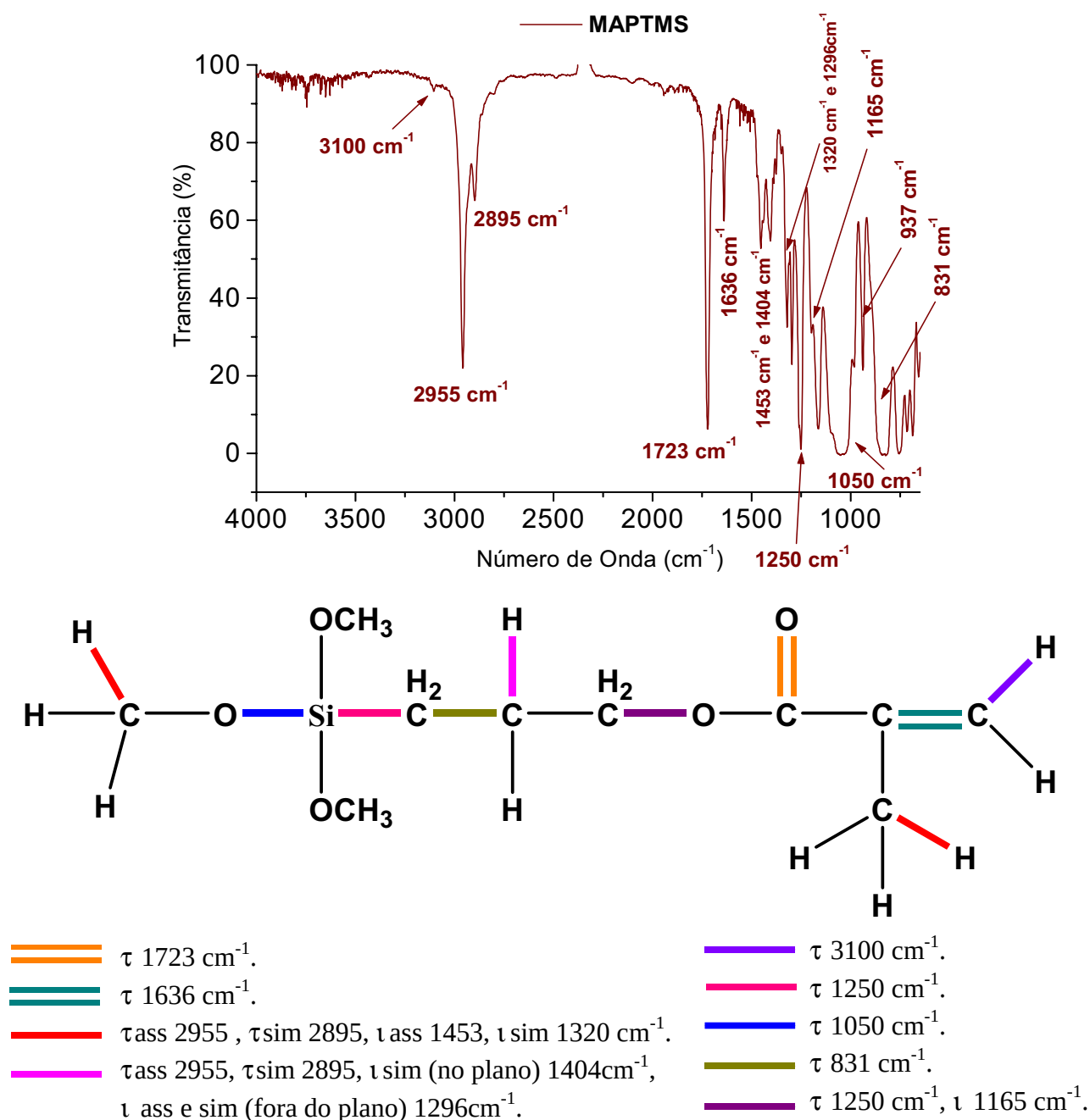


Figura 45: Espectro de absorção no infravermelho do MAPTMS e associações das vibrações.

Pelo espectro de absorção no infravermelho do organosilano, podemos destacar as principais bandas de absorção^{112,133}. Em 1723cm^{-1} , temos a banda referente às vibrações da ligação C=O (carbonila). Em $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ é possível observar uma banda larga referente aos estiramentos axiais Si-O. As bandas referentes às vibrações das ligações C-H de Si-OCH₃ aparecem em torno de 1070cm^{-1} (somada às vibrações Si-O em 1050cm^{-1}) e em 937cm^{-1} .

Em $\sim 2955\text{cm}^{-1}$ e 2895cm^{-1} , aparecem aos estiramentos axiais das ligações C-H (sp^3) e em torno de 1404cm^{-1} e 1453cm^{-1} referentes às deformações angulares das ligações C-H de grupos metilenos e metilas, respectivamente¹¹². A banda de baixa intensidade e com frequência em $\sim 3100\text{cm}^{-1}$, corresponde aos estiramentos axiais C-H (sp^2).

Em 1636cm^{-1} temos a banda referente às deformações axiais das ligações C=C do grupamento olefínico¹¹² e em 831cm^{-1} a banda referente às deformações axiais C-C¹¹². Outra vibração que merece destaque aparece em 1250cm^{-1} , correspondente às ligações C-O do grupamento éster e em 1165cm^{-1} , referente às deformações angulares destas ligações¹¹².

A absorção das vibrações Si-C do organosilano coincidem com a absorção das vibrações C-O em torno de 1250cm^{-1} .

Nas Figuras 46 a 48 estão apresentadas os espectros de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si , respectivamente para o organosilano. De acordo com dados descritos na literatura foi possível identificar os picos dos espectros obtidos.

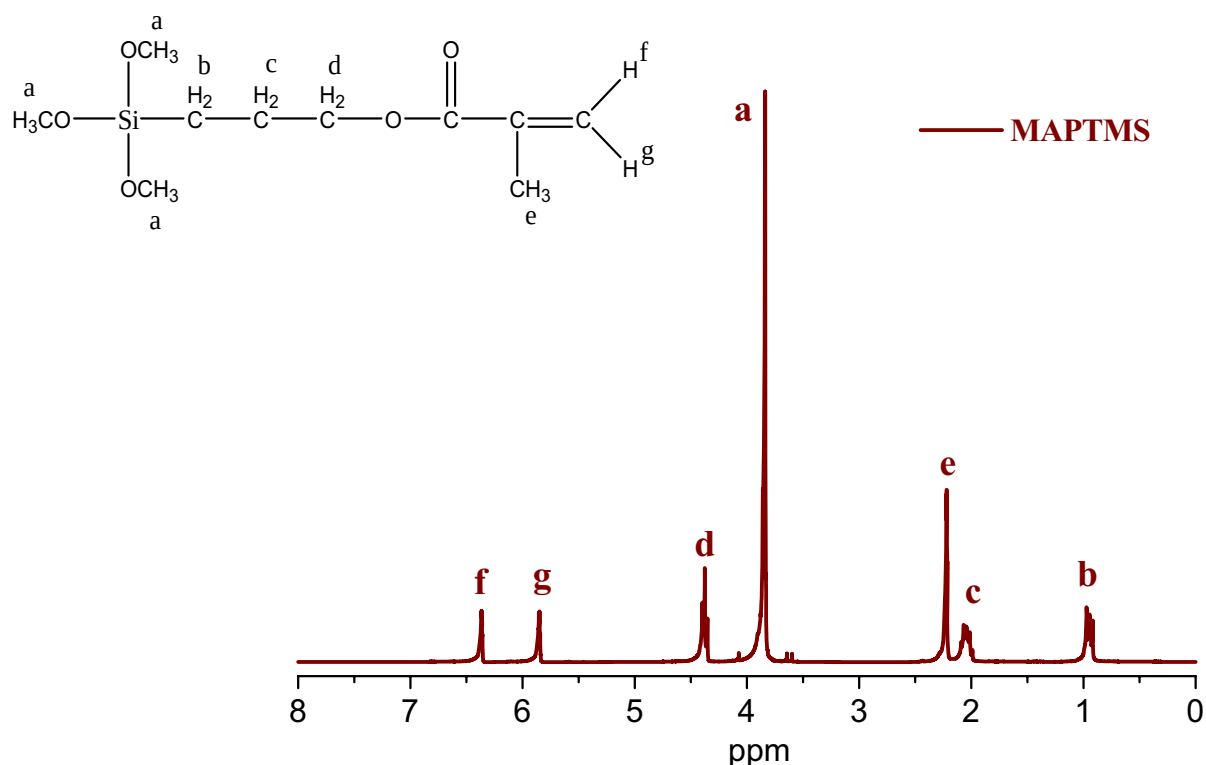


Figura 46: Espectro de RMN de ^1H do MAPTMS em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Pelo RMN de ^1H temos sete picos com integração 1:1:2:9:3:2:2. Os picos referentes aos prótons do grupo vinílico encontram-se em $\tau = 6,0$ (hidrogênio *cis* a carbonila - H_f) e em torno de $\tau = 5,45$ (hidrogênio *trans* a carbonila - H_g)^{112,117}.

Em aproximadamente $\tau = 4,0$ temos o pico referente aos átomos de hidrogênios do grupo metilênicos (H_d) ligado diretamente aos átomos de oxigênio. Os prótons das metilas dos grupos metóxis aparecem em torno de $\tau = 3,5$ (H_a)^{112,119,133,134}.

Em $\tau = 1,82$ temos o pico referente aos átomos de hidrogênios das metilas ligadas diretamente aos carbonos olefínicos (H_e). O pico em $\tau = 1,72$ refere-se ao grupo metileno (H_c) ligado diretamente aos outros dois metilenos (H_b e H_d) do grupo propil^{63,133,134}.

Em $\tau = 0,6$ temos o pico dos prótons dos grupos metilenos (H_b) ligados diretamente aos átomos de silício do organosilano⁶³.

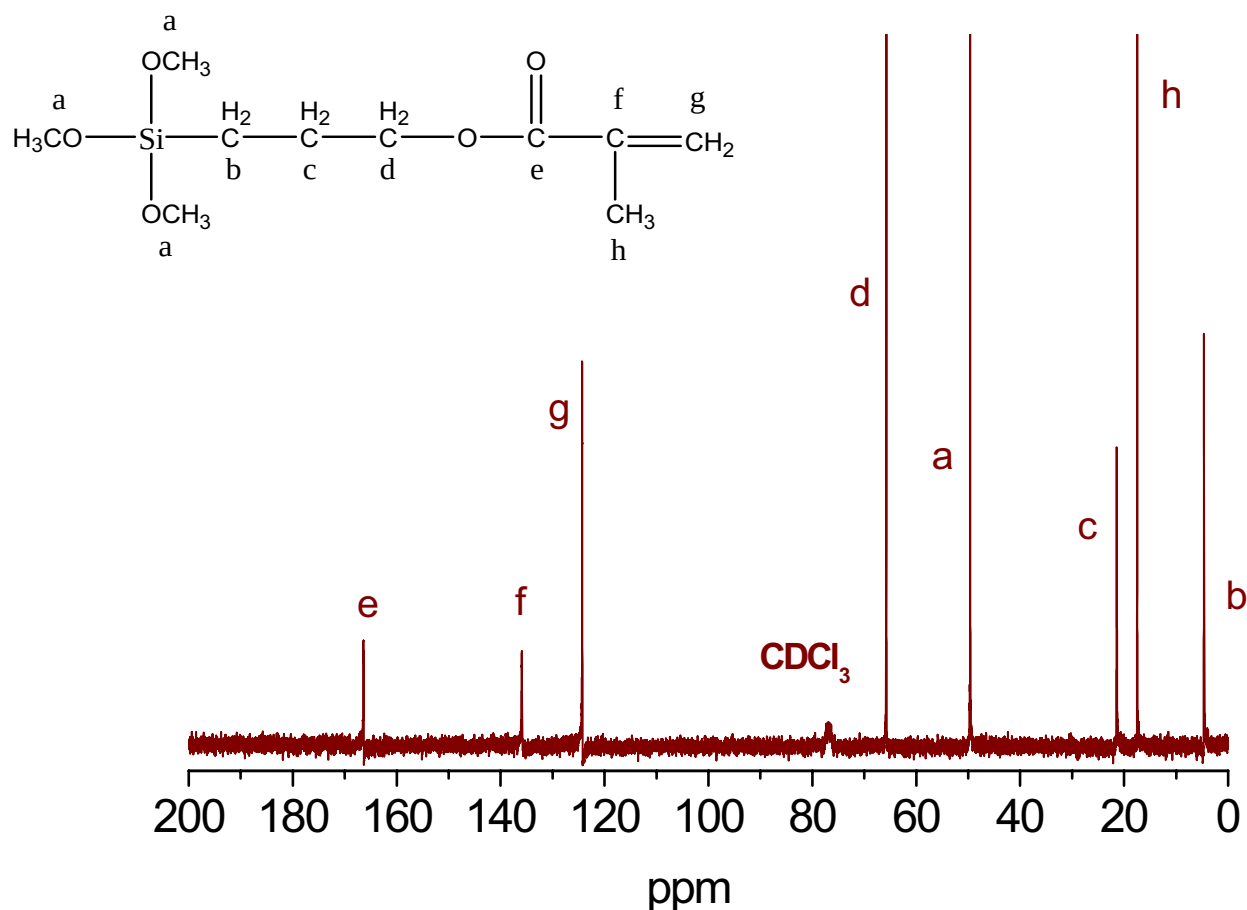


Figura 47: Espectro de RMN de ^{13}C do MAPTMS em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Pelo RMN de ^{13}C , temos o pico em $\tau = 166$ referente aos carbonos dos grupos carbonila (C_e). Em $\tau = 135$ temos o pico referente aos carbonos olefínicos (C_f) e o carbono da

extremidade do grupamento vinílico (C_g) aparece em torno de $\tau = 124$ ^{133,134}.

O pico em torno de $\tau = 65$ refere-se aos carbonos dos grupamentos ligados diretamente aos átomos de oxigênio (C_d). Em aproximadamente $\tau = 21$ temos o pico referente aos carbonos dos grupamentos metilenos (C_c) ligados aos dois outros grupamentos metilenos. Em aproximadamente $\tau = 4,6$ temos o pico referente aos carbonos dos grupamentos metilenos ligados diretamente aos átomos de silício (C_b). Estes aparecem em deslocamento químico mais baixo em relação aos outros grupos metilenos devido ao efeito de blindagem dos átomos de silício^{112,133,134}.

Em $\tau = 49$ temos o pico referente aos carbonos dos grupamentos metóxi (C_a). Estes são quimicamente e magneticamente equivalentes. O pico referente aos carbonos das metilas ligadas diretamente ao carbono olefínico aparece em torno de $\tau = 17$ (C_h)^{133,134}.

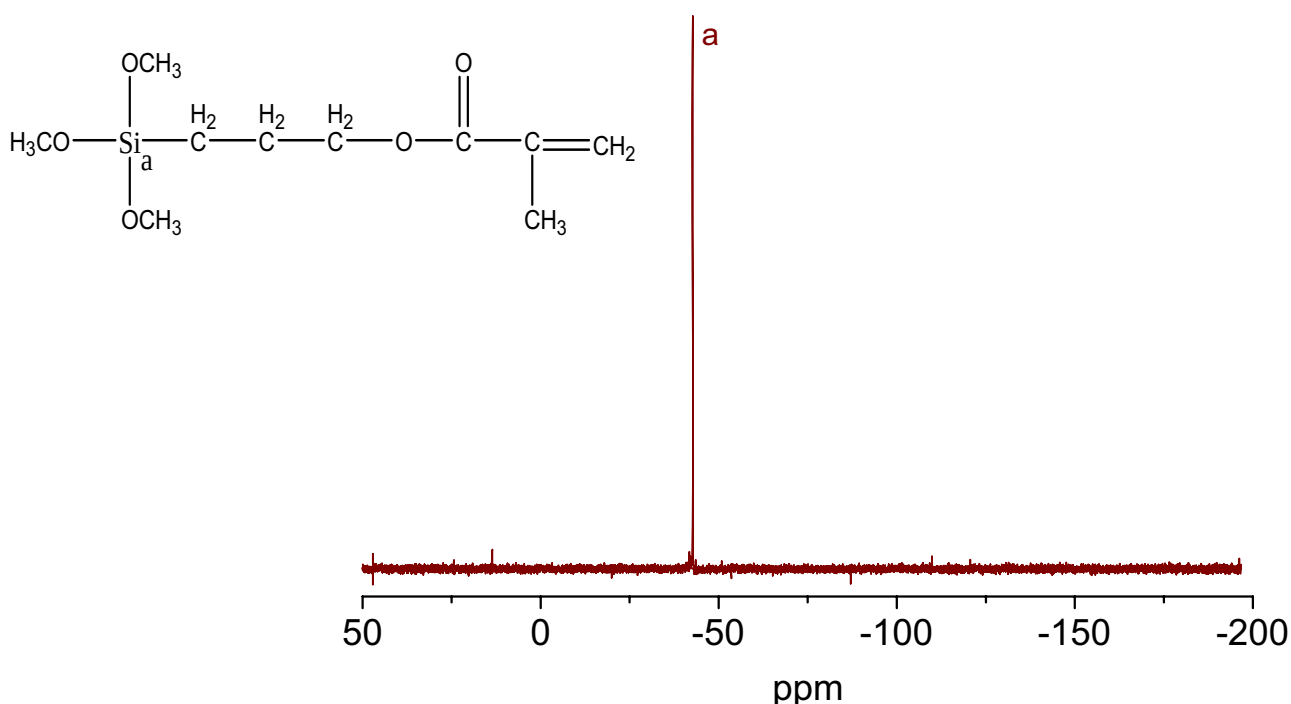


Figura 48: Espectro de RMN de ^{29}Si do MAPTMS em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Pelo RMN de ^{29}Si foi possível observar o pico referente ao átomo de silício (Estrutura T) em $\tau = -42,75$ ¹³³.

4.2.4. Viscosidade Cinemática

Foram determinadas as viscosidades cinemáticas dos pré-polímeros **A**, **B**, **X** e **Y**. A viscosidade do solvente utilizado, n-butanona, também foi determinada (em replicatas) e subtraída dos valores de viscosidades das soluções poliméricas.

Foram calculadas as médias e os desvios padrão para cada amostra, os quais encontram-se apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Média dos valores de viscosidades cinemática determinados e seus desvios padrão.

Conc. (ppm)	Viscosidades (cSt)			
	A	B	X	Y
20	0,084 $\pm$ 0,000	0,081 $\pm$ 0,000	0,157 $\pm$ 0,000	0,149 $\pm$ 0,001
50	0,255 $\pm$ 0,000	0,242 $\pm$ 0,000	0,529 $\pm$ 0,001	0,492 $\pm$ 0,001
75	0,455 $\pm$ 0,004	0,418 $\pm$ 0,000	0,933 $\pm$ 0,001	0,817 $\pm$ 0,001
100	0,682 $\pm$ 0,001	0,680 $\pm$ 0,001	1,314 $\pm$ 0,001	1,275 $\pm$ 0,002

A equação utilizada para os cálculos dos valores de viscosidade é descrita abaixo.

$$\nu = k(t \pm \text{erro}) \quad (09)$$

Onde o valor de k (constante de viscosidade) para o capilar nº75 é de 0,007182 mm² s⁻² e para o capilar de nº50 é de 0,003949 mm² s⁻². Os erros são valores tabelados que dependem do capilar utilizado e da faixa de tempo requerida para o escoamento da amostra neste capilar. O tempo é determinado em segundos.

De acordo com os valores de viscosidades obtidos foi possível traçar os gráficos mostrados na Figura 49, onde são apresentadas as viscosidades cinemáticas em função da concentração da solução polimérica.

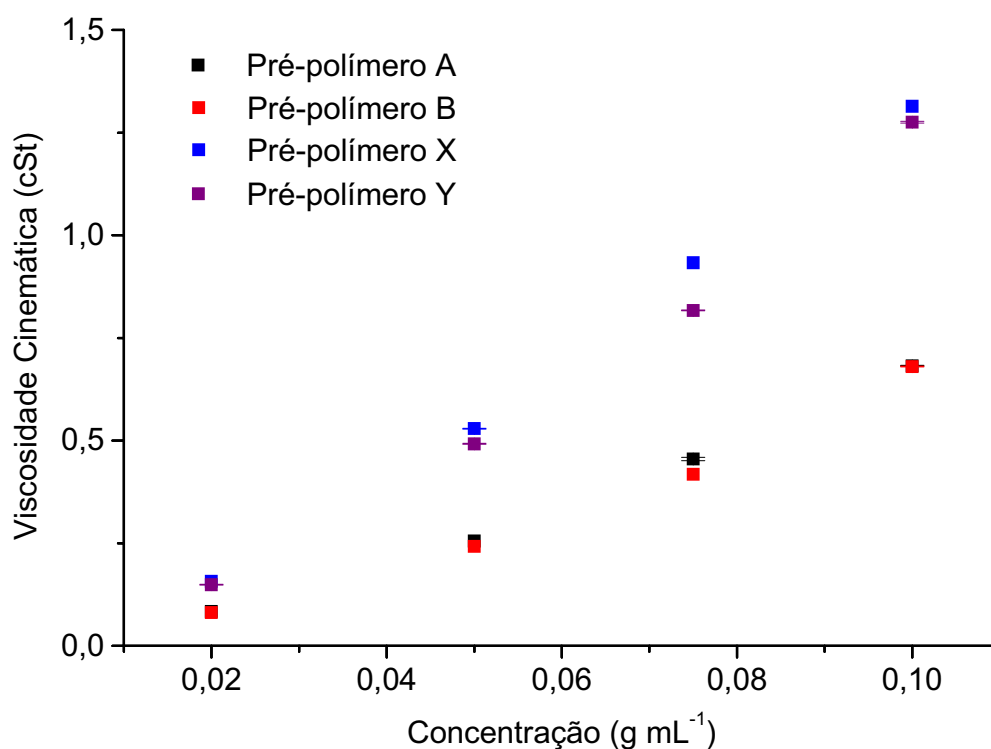


Figura 49: Gráficos de viscosidade cinemática em função da concentração (g mL⁻¹) dos pré-polímeros A e B (Ortho Pauher) e dos pré-polímeros X e Y da *Dow Corning*.

Foi possível observar que os pré-polímeros de silicone Ortho Pauher apresentam viscosidades bem próximas e que o pré-polímero X e Y da *Dow Corning* apresenta viscosidade bem maior (~100% a mais).

A diferença de viscosidade dos pré-polímeros está relacionada com diferentes propriedades dos mesmos, tal como a massa molar.

As medidas foram feitas com base no tempo de escoamento, em segundos, do solvente e das soluções poliméricas diluídas, em um capilar tipo Cannon-Fenske. Para determinar a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, foram preparadas soluções dos pré-polímeros A, B, X e Y (utilizando n-butanona como solvente) com as seguintes concentrações: 20, 50, 75 e 100ppm. As amostras foram feitas em quatro replicatas a 30°C e a média das medidas foi calculada.

Os resultados dos tempos de escoamento do solvente e das soluções dos pré-polímeros são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Valores referentes ao tempo de escoamento em segundos do solvente e das soluções dos pré-polímeros em várias concentrações (Temperatura 30°C).

Conc. (g mL ⁻¹)	Tempos de escoamento (s)				
	Solvente*	Pré-polímero A	Pré-polímero B	Pré-polímero X	Pré-polímero Y**
0,020	83,42	94,90	94,29	104,88	189,91
	83,40	94,92	94,29	104,89	190,12
	83,39	94,92	94,28	104,89	190,19
	83,39	94,91	94,29	104,89	190,19
0,050	83,42	118,38	116,48	156,58	276,76
	83,40	118,37	116,50	156,67	276,88
	83,39	118,39	116,51	156,65	276,36
	83,39	118,41	116,51	156,68	276,56
0,075	83,42	145,26	140,99	212,47	359,15
	83,40	146,19	140,98	212,46	358,89
	83,39	146,27	140,97	212,38	258,64
	83,39	146,28	140,99	212,38	358,90
0,100	83,42	177,42	177,06	265,36	473,84
	83,40	177,47	177,19	265,29	474,72
	83,39	177,64	177,19	265,29	475,23
	83,39	177,51	177,22	265,29	475,12

*Solvente: n-butanona.

**A análise do pré-polímero Y foi realizada com o capilar nº50 ($t_0 = 150,98s$).

A razão do tempo de escoamento da solução do polímero pelo tempo de escoamento do solvente é chamada de **viscosidade relativa**. A média dos tempos de escoamento foi calculada e, então, aplicada na seguinte equação para o cálculo da **viscosidade específica**¹:

$$\xi_{esp} = \left| \frac{\frac{\text{R}}{\text{C}}}{\text{TM}} \frac{4 t_0}{t} \right| \quad (10)$$

Onde:

t_0 é o tempo de escoamento do solvente;

t é o tempo de escoamento das soluções dos pré-polímeros

A **viscosidade reduzida** é a viscosidade específica dividida pela concentração em g mL^{-1} e tem como dimensão o inverso da concentração.

$$\xi_{red} = \frac{\xi_{esp}}{C} \quad (11)$$

A medida de **viscosidade intrínseca** é obtida pela extrapolação do gráfico de viscosidade reduzida em função da concentração à diluição infinita, com base na equação de Huggins¹³⁵¹²⁶ apresentada abaixo:

$$\xi_{red} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (12)$$

Com os valores de viscosidade reduzida e das concentrações foram traçados os gráficos (Figura 50 e 51) para obtenção das viscosidades intrínsecas.

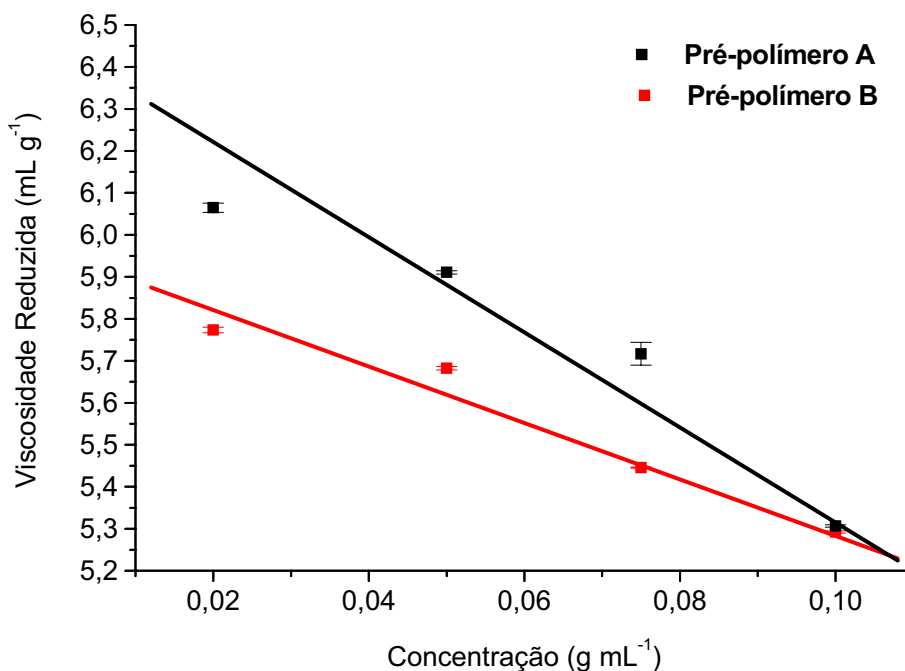


Figura 50: Gráficos da viscosidade reduzida em função da concentração para a determinação da viscosidade intrínseca do pré-polímero A e B.

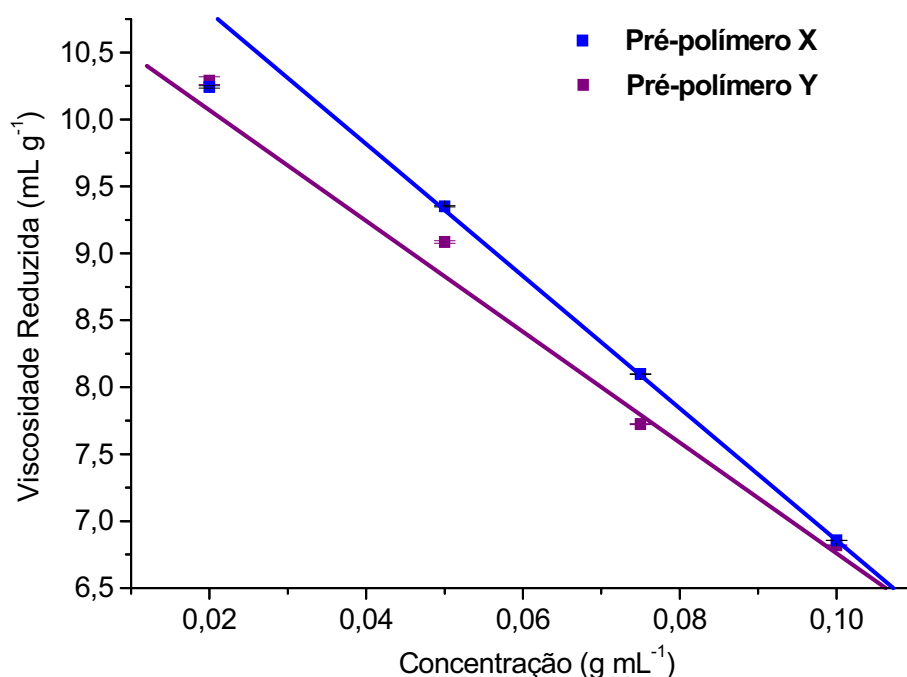


Figura 51: Gráficos da viscosidade reduzida em função da concentração para a determinação da viscosidade intrínseca do pré-polímero X e Y.

As retas obtidas apresentaram bons coeficientes de correlação ($r > 0,98$). Com isto foi possível determinar os valores das constantes de Huggins¹³⁵ (K_H). Os valores das constantes calculados encontram-se apresentados na Tabela 19.

A viscosidade intrínseca está relacionada com a massa molar média através da equação de Mark-Houwink¹. Os valores das constantes K e a são dependentes do solvente e do polímero. Neste trabalho, foram utilizados os valores retirados do Handbook de Polímeros¹³⁶, de 0,048 e 0,55 para K e a , respectivamente. A equação de Mark-Houwink é apresentada abaixo.

$$\eta_{sp} / c = K [\eta] M_r^a \quad (13)$$

A Tabela 19 apresenta as viscosidades reduzidas obtidas a partir dos tempos de escoamento, em segundos, das soluções dos pré-polímeros e do solvente utilizado, as viscosidades intrínsecas e constantes de Huggins, calculadas a partir dos gráficos de viscosidade reduzida em função da concentração, e as massas molares viscosimétricas, calculadas pela equação de Mark-Houwink.

Tabela 19: Valores das constantes de Huggins, viscosidades reduzidas, viscosidades intrínsecas e as massas molares médias dos pré-polímeros de silicone.

Pré-polímeros	Concentração (g mL ⁻¹)	Viscosidade reduzida (mL g ⁻¹)	Viscosidade intrínseca [ξ] (mL g ⁻¹)	K _H	Massa molar (g mol ⁻¹)
A	0,020	6,0648	6,4475	0,27	7402,25
	0,050	5,9107			
	0,075	5,7169			
	0,100	5,3017			
B	0,020	5,7736	5,9555	0,19	6407,45
	0,050	5,6824			
	0,075	5,4458			
	0,100	5,2925			
X	0,020	10,2431	11,7874	0,35	22170,52
	0,050	9,3517			
	0,075	8,0985			
	0,100	6,8565			
Y	0,020	10,2905	10,8963	0,35	19217,90
	0,050	9,0849			
	0,075	7,7244			
	0,100	6,8197			

De acordo com os dados obtidos por viscosidade, temos que os pré-polímeros **A** e **B** apresentam massas molares de 7402,25g mol⁻¹ e 6407,45g mol⁻¹, respectivamente. De acordo com dados descritos na literatura¹, temos que oligômeros são geralmente produtos viscosos, de massa molar da ordem de 10³ g mol⁻¹.

Os pré-polímeros **X** e **Y** apresentam massas molares cerca de três vezes maior do que os pré-polímeros **A** e **B**, sendo de 22170 g mol⁻¹ e 19217,90 g mol⁻¹, respectivamente. As massas molares dos pré-polímeros **X** e **Y** também foram determinadas por cromatografia de permeação em gel para comparação dos resultados.

4.2.5. Determinação da Massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel

A cromatografia de permeação em gel, também conhecida como cromatografia de exclusão por tamanho, é baseada no fracionamento das cadeias poliméricas de um polímero, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução. A solução com o polímero a ser analisado é, então, bombeada através de uma coluna preenchida com um gel poroso^{1,8}.

Geralmente, o gel é composto de esferas de poliestireno copolimerizado com divinilbenzeno e com ligações cruzadas. Esse gel possui certa porosidade permitindo, desta forma, que as cadeias poliméricas de menores tamanhos se alojem. Com isto, as cadeias maiores são eluídas e as menores são eluídas em seguida. Com a escolha correta do tamanho e distribuição dos poros do gel, consegue-se uma separação contínua de massas molares. Neste trabalho foi utilizada uma coluna LiChrogel PS20 (10 mm) em tolueno, com recheio de poliestireno/divinilbenzeno. Suas dimensões são 25cmx7,8mm (fabricante Merck).

Os solventes normalmente utilizados são água, tolueno, tetrahydrofurano (THF), dimetil formamida (DMF). Os detetores mais comuns são o de índice de refração (RI) e ultravioleta visível (UV-VIS).

Neste trabalho foram estimadas as massas molares, por cromatografia de permeação em gel, dos silicões em estudo. Na Figura 52 é apresentada a curva de calibração construída para tal análise.

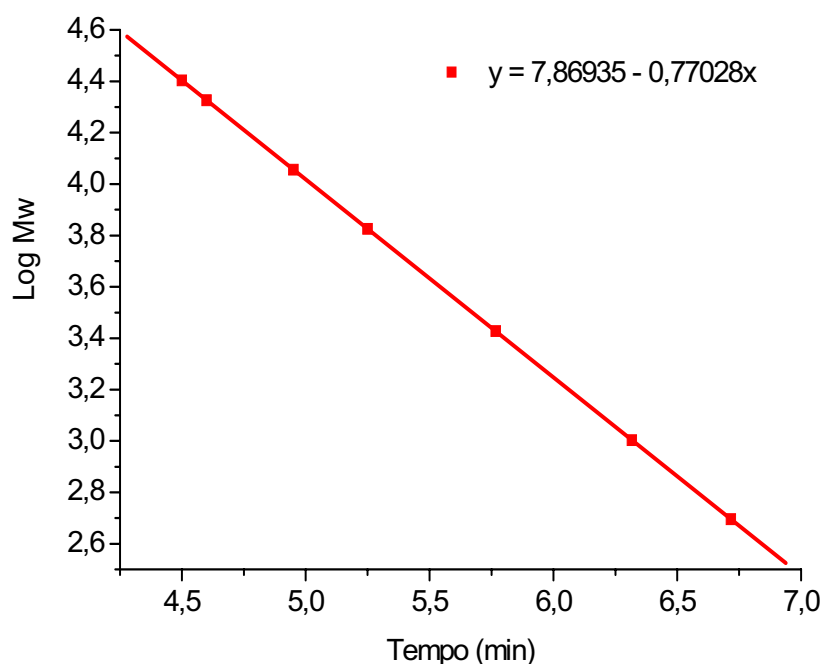


Figura 52: Curva de calibração para as análises de Cromatografia de Permeação em Gel.

A calibração é feita com padrões de poliestireno monodisperso com massas moleculares conhecidas.

Nas Figuras 53 e 54 são apresentados os cromatogramas de permeação em gel obtidos para os pré-polímeros **A** e **B**, respectivamente. Nas Figuras 55 e 56 são apresentados os cromatogramas de permeação em gel obtidos para os pré-polímeros **X** e **Y**, respectivamente. Na Tabela 20 são apresentados os resultados do tempo de retenção, área dos picos, massas molares e polidispersividade dos pré-polímeros de silicones analisados.

Foi possível observar uma banda larga para os pré-polímeros **A** e **B** em aproximadamente 4,8 minutos. Estas bandas largas indicam uma alta polidispersividade das cadeias dos pré-polímeros, apresentando uma larga distribuição de tamanho de cadeia.

Foi possível observar duas bandas para ambos os pré-polímeros. O pré-polímero **X** apresentou tempos de retenção menores do que o pré-polímero **Y**. A presença de duas bandas nos indica que há duas distribuições de massas molares. A primeira banda (tempo de retenção menor), neste caso, a mais intensa, é referente à massa molar das cadeias do polímero, o poli(dimetilsiloxano), e a segunda banda (tempo de retenção maior), menos intensa, é referente a massa molar de oligômeros (polímeros de baixa molar), como o hexadimetilsiloxano. Esses oligômeros foram detectados pela análise de RMN de ^1H (Figura 44).

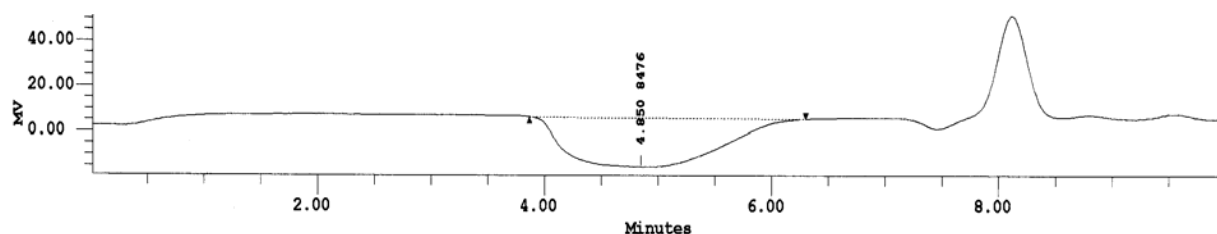


Figura 53: Cromatograma do pré-polímero **A** de silicone (Ortho Pauher).

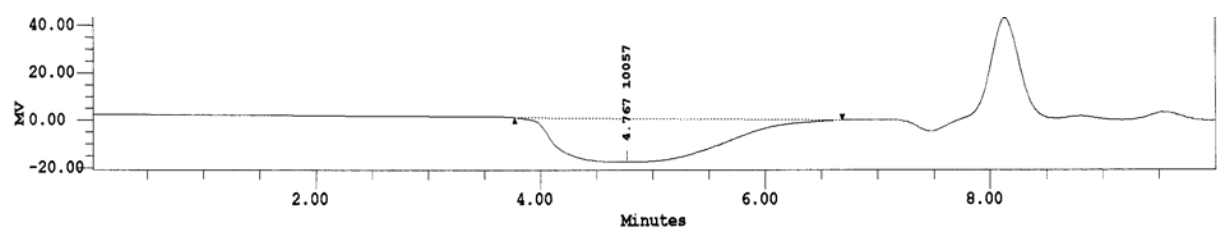


Figura 54: Cromatograma do pré-polímero **B** de silicone (Ortho Pauher).

Com base na curva de calibração do poliestireno monodisperso e na integração das bandas apresentadas é possível calcular M_n , M_w e M_z .

A massa molar M_p é baseada nas massas molares dos padrões de poliestireno monodisperso utilizado para a construção da curva de calibração.

A massa molar ponderada obtida para o pré-polímero de silicone **A** foi de 6856 g mol^{-1} e de 6479 g mol^{-1} para o pré-polímero de silicone **B**. As polidispersividades dos pré-polímeros **A** e **B** foram respectivamente 1,47 e 1,65. A massa molar viscosimétrica obtida para o pré-polímero foi de $7402,25 \text{ g mol}^{-1}$, enquanto que para o pré-polímero **B** foi de $6407,45 \text{ g mol}^{-1}$. Estes dados concordam, portanto com os dados obtidos pela cromatografia de permeação em gel.

As cadeias de poli(dimetilsiloxano) presentes no pré-polímero **X** apresentaram massa molar ponderada equivalente à 17443 g mol^{-1} . A massa molar viscosimétrica obtida para este pré-polímero foi de 22170 g mol^{-1} . A massa molar ponderada dos oligômeros presentes no pré-polímero **X** é de 1025 g mol^{-1} .

Não foi possível calcular a M_n , M_w e M_z para a primeira banda do pré-polímero **Y**, porque o tempo de retenção obtido foi abaixo do padrão de poliestireno de massa molar maior. Porém, extrapolando a curva de calibração é possível obter a M_p .

Para o pré-polímero **Y** este valor foi de 33009 g mol^{-1} . Porém não é possível comparar os valores com a massa molar obtida por viscosidade neste caso. A massa molar ponderada dos oligômeros presentes no pré-polímero **Y** foi de 1512 g mol^{-1} . Os pré-polímeros **X** e **Y** apresentaram-se menos polidispersos que os pré-polímeros **A** e **B**.

4.2.6. Caracterização morfológica dos materiais

Na Figura 57 são apresentadas fotos para comparação visual entre o material de resina acrílica e o silicone. É notável a diferença de textura entre os materiais.

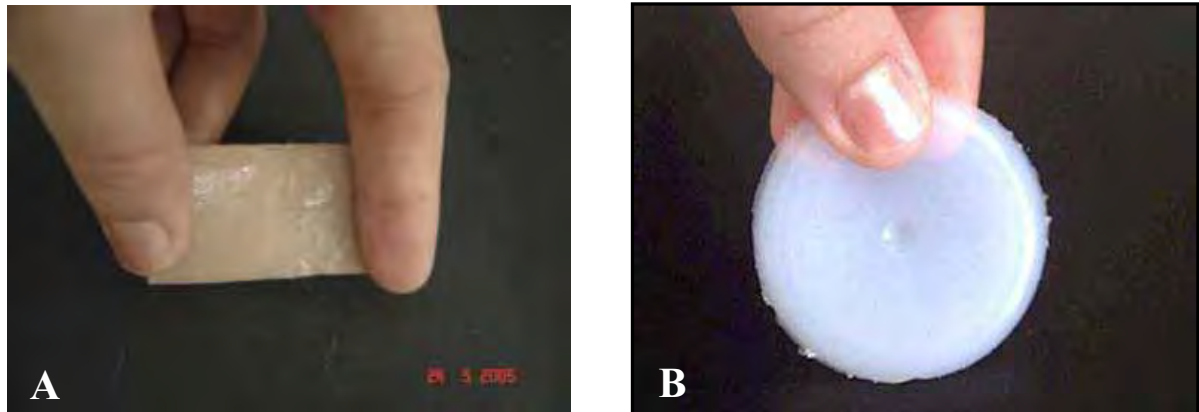


Figura 57: Amostras: (A) resina acrílica e (B) silicone.

Os materiais de resina acrílica apresentam-se mais rígidos que os materiais de silicone. As próteses faciais confeccionadas de silicone apresentam diversas vantagens em relação às próteses de resina acrílica. As resinas acrílicas são utilizadas na odontologia há décadas, porém próteses faciais confeccionadas por estes materiais, apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, sua alta rigidez e toxicidade do monômero residual.

Devido à presença de monômeros residuais, a resina acrílica continua a polimerizar mesmo após a implantação da prótese à face do paciente. Com isto, com o passar do tempo, a prótese torna-se mais rígida que a inicial, trazendo certo desconforto ao paciente e a necessidade de substituição da prótese em torno de 6 meses.

As próteses de silicone são largamente utilizadas no exterior, e diversos estudos são realizados no intuito de aprimoramento destes materiais e estudos de sua pigmentação.

No Hospital do Câncer de Pernambuco, a resina acrílica é largamente empregada para a confecção de próteses faciais. Devido aos problemas relacionados às próteses de resina acrílica, citados anteriormente, surgiu este trabalho de pesquisa, visando à substituição da resina por um material que apresente uma melhor adaptação ao paciente, flexibilidade, durabilidade, facilidade de coloração e custo moderado. Vale ressaltar que um dos fatores que é bastante discutido na literatura e que deve ser levado em consideração é a pigmentação do silicone¹³⁷.

Diversos estudos mostram a alteração da cor das próteses de silicone com o passar do tempo, sendo necessário desta forma, a substituição da prótese. Com isto, a vantagem das próteses de resinas acrílicas em relação às próteses de silicone consiste na sua facilidade de pigmentação, já que a pigmentação das resinas acrílicas é bastante conhecida, além de que

diferentes pigmentos acrílicos encontram-se disponíveis no mercado odontológico. A caracterização destes pigmentos encontra-se apresentada neste trabalho.

A escolha do pigmento deve ser crítica devido à estabilidade da coloração do material. Deve-se ter cuidados com reações adversas ao organismo, além de que a coloração deve ser o mais natural possível, ou seja, próxima à cor de pele dos pacientes¹⁰⁵. Para isto, uma escala de possibilidades de tons de pele diferentes deve estar disponível.

Neste estudo, sugere-se então, a coloração do silicone com o pó acrílico pigmentado disponível no mercado odontológico. Com isto surge um material de maior flexibilidade do que a resina acrílica, atualmente utilizada no HCP, e de fácil pigmentação. Estes materiais, bem como a mistura destes em diferentes proporções, foram devidamente caracterizadas neste estudo. Diferentes estratégias de síntese destes, visando o aprimoramento de suas propriedades, foram realizadas.

A Figura 58 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura do pó acrílico, onde foi possível observar que este é constituído de partículas esféricas de tamanhos variados. O diâmetro das esferas foi determinado utilizando-se o *software Scion Image* e varia de 12,04 a 144,46 μm .

O histograma de distribuição do tamanho de partículas também é apresentado na Figura 58. O tamanho médio foi calculado a partir da medida de 315 partículas, resultando em uma média de 60,49 $\pm$ 30,04 μm .

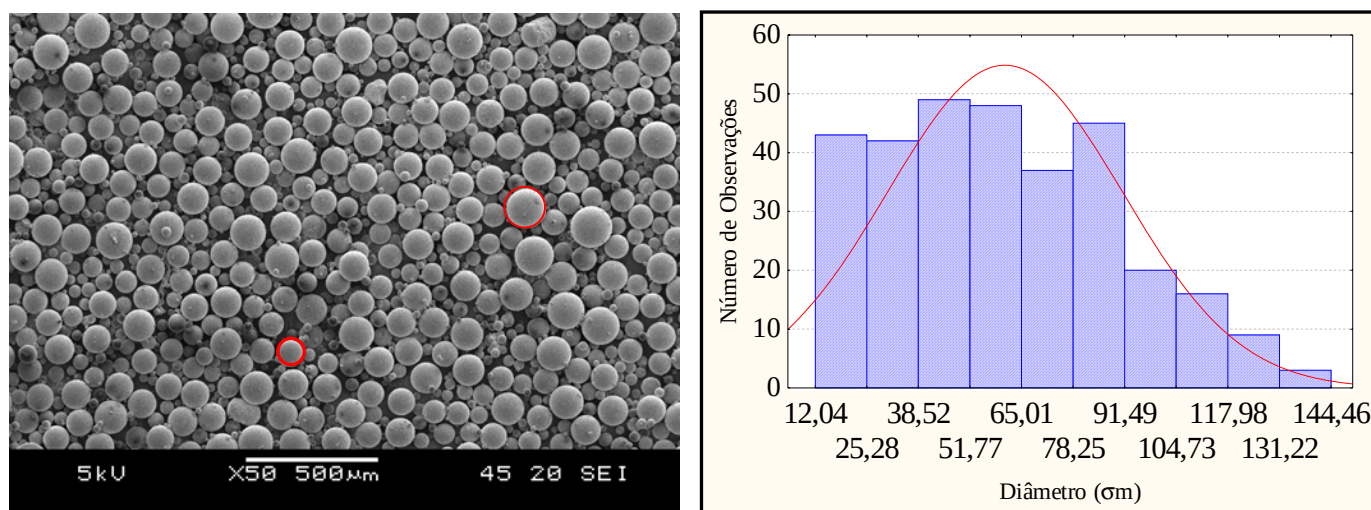


Figura 58: Micrografia do pó acrílico (50x) e histograma do diâmetro das partículas.

Na Figura 59 são mostradas micrografias do material utilizado atualmente pelo Hospital do Câncer de Pernambuco obtido pela reação das esferas de PMMA mostradas acima (Figura 58) com o monômero metilmetacrilato. Foram realizadas microscopias das superfícies de fratura manual a temperatura ambiente (298K) e a temperatura de 77K.

As análises de microscopia eletrônica de varredura das fraturas de polímeros realizadas sob diferentes condições nos permitem obter diferentes informações a respeito da sua morfologia. As amostras são imersas em nitrogênio líquido (77K) e em seguida são fraturas neste meio. Desta forma a fratura é possível obter informações da estrutura do polímero sem que haja uma deformação da mesma que é provocada quando a fratura é realizada a temperatura ambiente.

Quando a fratura de polímeros como o silicone, que possui a característica de ser um material elástico, é realizada a 77K (-196°C), este é submetido a uma temperatura abaixo da sua temperatura de transição vítrea (-125°C), fazendo desta forma com que o material torne-se frágil. Com isto, quando a fratura é realizada não há deformações elásticas e a estrutura do polímero pode ser observada sem que haja a influência deste fator.

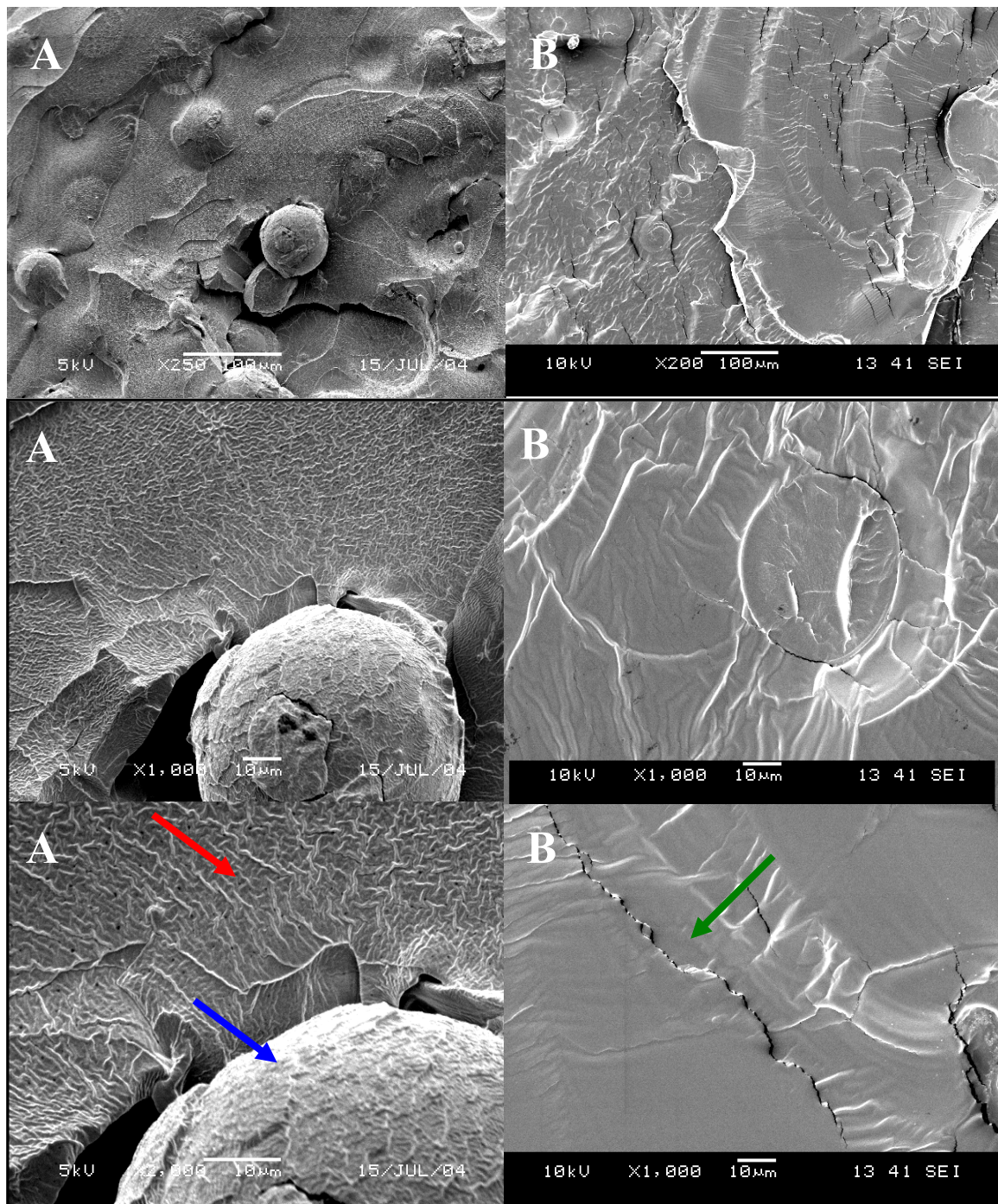


Figura 59: Superfície de fraturas: coluna à esquerda (A) temperatura ambiente e coluna à direita (B) fratura criogênica.

A fratura realizada a temperatura ambiente apresenta uma superfície fibrosa (seta vermelha). Em algumas regiões, foi possível perceber a presença de esferas de PMMA que não reagiram totalmente com o monômero adicionado (seta azul). Este processo de polimerização é contínuo, ou seja, progride após a implantação na face do paciente¹¹⁰.

Já na fratura realizada a 77K foi possível observar uma superfície lisa, sob a forma de placas, com penas rachaduras (seta verde).

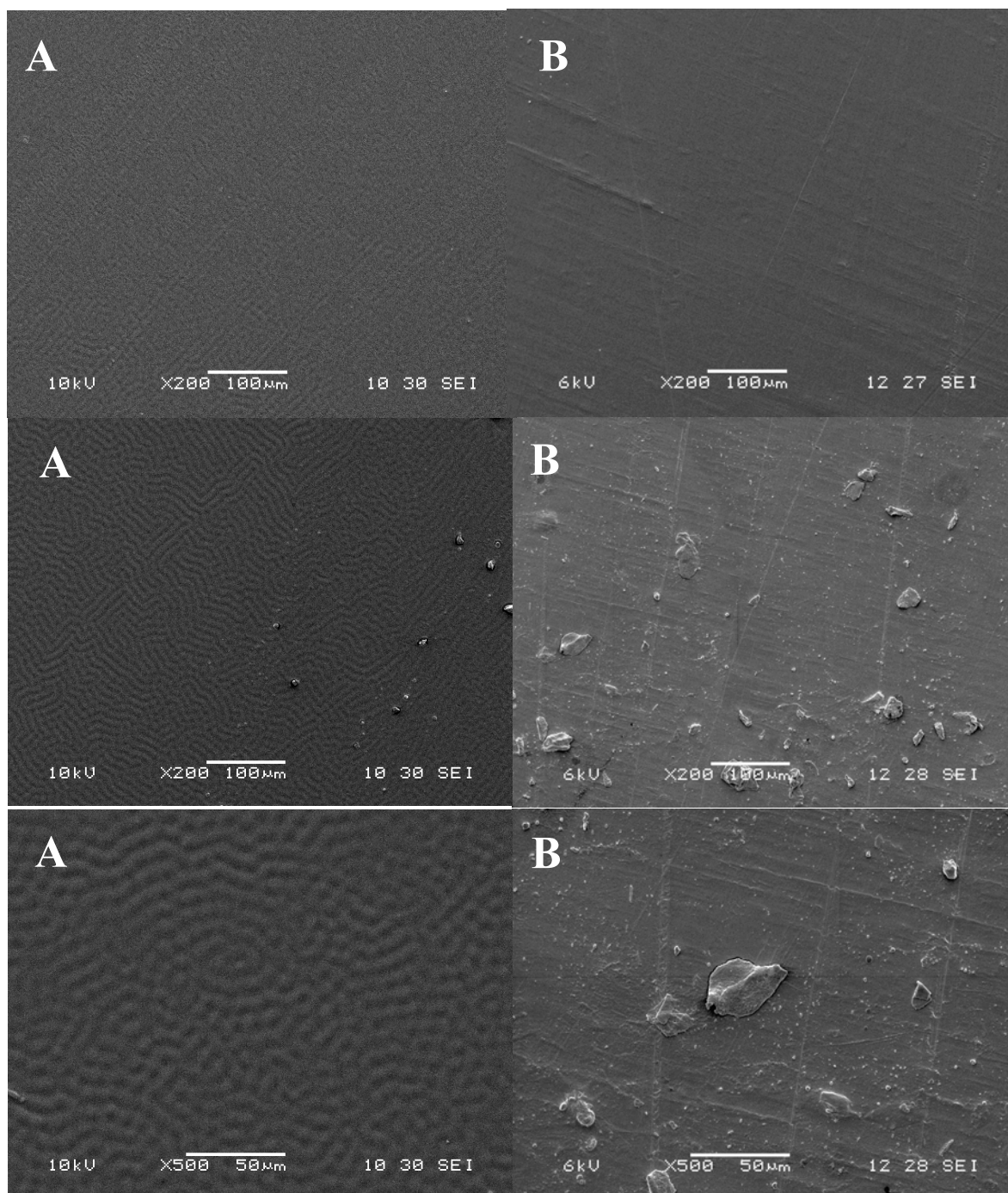


Figura 60: Superfície dos silicones: (A) Ortho Pauher e (B) Dow Corning.

Na Figura 60 estão apresentadas micrografias das superfícies dos silicones em estudo. Pelas análises realizadas foi possível observar que a superfície do silicone da *Dow Corning* (B) apresenta-se mais lisa do que a do silicone da Ortho Pauher. Ambos os silicones apresentam “aglomerados” distribuídos aleatoriamente sob suas superfícies. Porém há um maior número de aglomerados e de tamanho maiores distribuídos sob a superfície do silicone reticulado da *Dow Corning*. Não foi possível observar uma diferenciação das fases em termos de composição.

Na Figura 61 estão apresentadas micrografias das superfícies de fratura (temperatura ambiente) dos silicones em estudo.

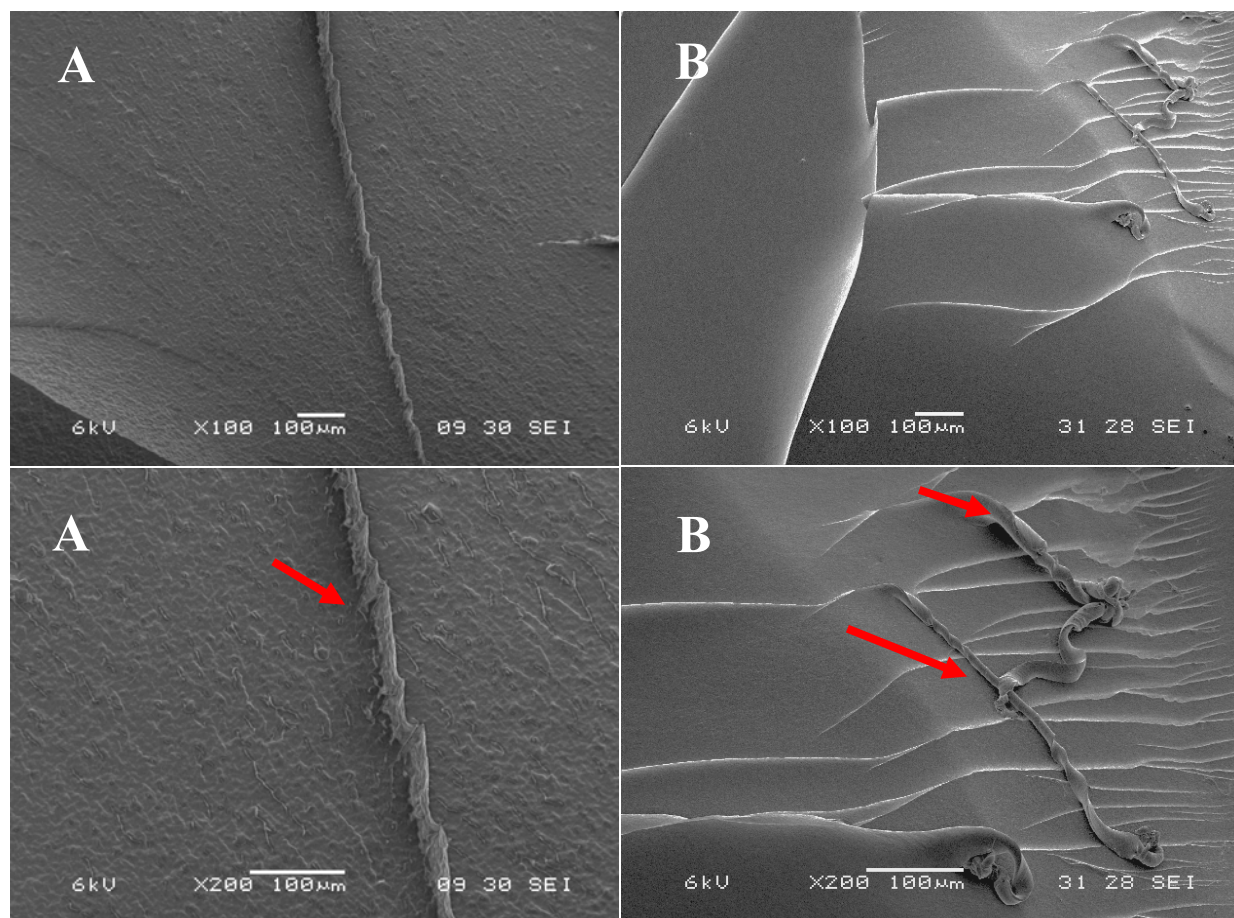


Figura 61: Superfície de fratura a 298K dos silicones: (A) Ortho Pauher e (B) Dow Corning.

Pelas imagens, foi possível perceber que a superfície de fratura do silicone da Ortho Pauher (A) é menos lisa do que a superfície de fratura do silicone da *Dow Corning* (B).

Nas micrografias A da Figura 61 é possível perceber uma superfície ligeiramente irregular com uma estrutura fibrosa. Nas micrografias B da mesma Figura, a superfície se apresenta bastante lisa.

Com a tensão exercida pela fratura, em ambos os silicones, ocorreram a formação de “fios” de polímero, que se deslocaram da superfície (indicados pelas setas). Na Figura 62 são apresentadas micrografias da superfície de fraturas criogênicas.

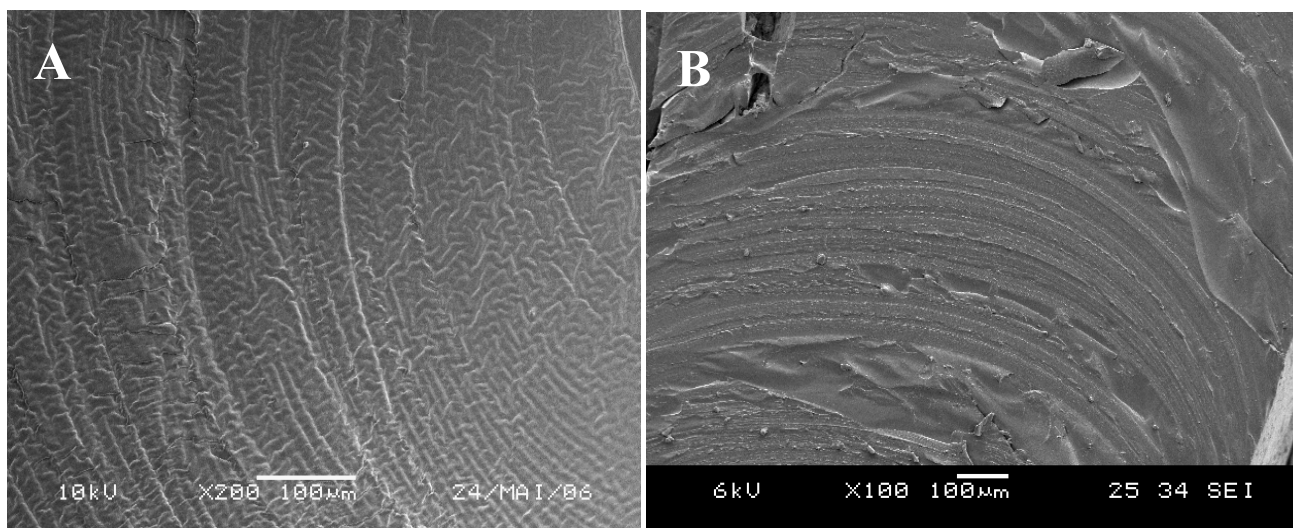


Figura 62: Superfície de fratura a 77K dos silicones: (A) Ortho Pauher e (B) *Dow Corning*.

Pelas imagens, foi possível observar a superfície de fratura do silicone sem que haja deformação elástica. A superfície de fratura do silicone da Ortho Pauher apresenta certa rugosidade, enquanto a do silicone *Dow Corning* apresentou-se mais lisa.

4.2.7. Caracterização do pós acrílicos pigmentados.

Diferentes proporções dos pós acrílicos pigmentados são utilizados para se obter o tom de pele desejado para a confecção de próteses faciais.

As amostras de pós acrílicos pigmentados (branco, amarelo, azul, vermelho e bege) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) pelo método do pó. Por MEV foram adquiridas imagens por elétrons secundários, análises de raios-X (EDS) e mapeamentos elementares. Na Figura 63 são apresentadas as micrografias do pó acrílico de cor branca.

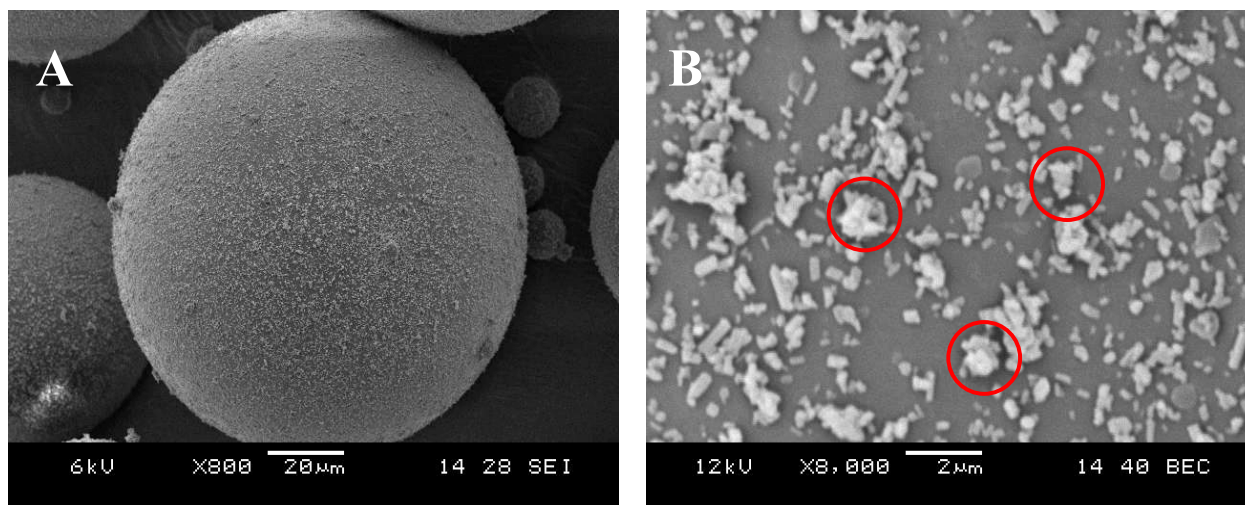


Figura 63: (A) Esfera de PMMA recoberta com partículas do pigmento branco e (B) Superfície.

Foi possível observar a presença de aglomerados de pigmento distribuídos sob a superfície das esferas do pó acrílico. Os aglomerados não possuem uma morfologia definida e estão distribuídos uniformemente na superfície das partículas.

Na Figura 64 são apresentados os mapeamentos elementares e espectro de raios-X (EDS) para o pó acrílico de cor branca.

A análise de EDS (raios x) é baseada na emissão de raios-X característicos de átomos de cada elemento presente, fornecendo dados qualitativos da superfície da amostra. A geração de raios-X ocorre pelo bombeamento com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre a amostra, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado, fazendo com que desta forma a identificação dos elementos seja possível⁸.

Pela análise de raios-X foi possível identificar os elementos carbono ($K = 0,284\text{keV}$), oxigênio ($K = 0,537\text{keV}$), silício ($K\zeta = 1,742\text{keV}$), titânio ($K\zeta = 4,51\text{keV}$ e $K\eta = 4,931$, $L_1 = 0,531\text{keV}$) e pelos mapeamentos elementares (Figura 62) foi possível mostrar a distribuição dos

elementos sob a superfície do material.

Foi possível notar a ausência de carbono nos aglomerados (mapeamento de carbono da Figura 64). Isto é mais claramente percebido quando destacamos aglomerados maiores (ver as setas). Sugere-se que a presença de silício na amostra deve-se à presença de sílica dispersa. Bandas em $\sim 1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$, referentes respectivamente aos estiramentos axiais de Si-O-Si e Si-OH, foram também observadas por análise de absorção no infravermelho (não apresentado).

Pelo mapeamento de titânio (Figura 64) foi possível notar que este está presente nos aglomerados distribuídos sobre a superfície das esferas de PMMA (em destaque).

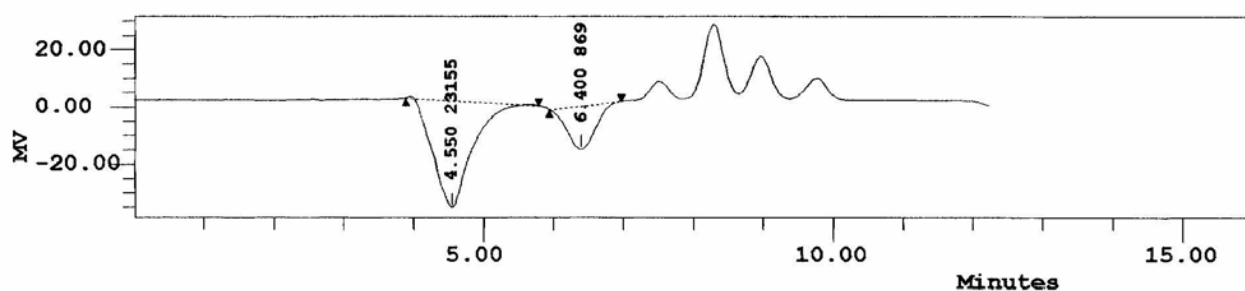


Figura 55: Cromatograma do pré-polímero X de silicone (*Dow Corning*).

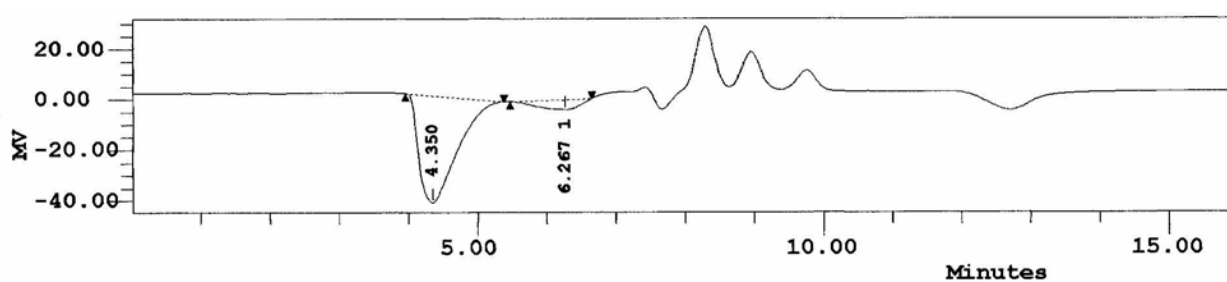


Figura 56: Cromatograma do pré-polímero Y de silicone (*Dow Corning*).

Tabela 20: Resultados das massas molares e polidispersividade dos pré-polímeros de silicones analisados.

Amostra	Tempo (min)	Área (%)	M_p (g mol^{-1})	M_n (g mol^{-1})	M_w (g mol^{-1})	M_z (g mol^{-1})	PD (M_w/M_n)
Pré-polímero A	4,850	100,00	8476	4670	6856	9367	1,47
Pré-polímero B	4,767	100,00	10057	3924	6479	9257	1,65
Pré-polímero X	4,550	76,11	23151	15289	17443	19013	1,14
	6,400	23,89	926	931	1025	1139	1,10
Pré-polímero Y	4,350	89,99	33009	-	-	-	-
	6,267	10,01	1102	1253	1512	1837	1,21

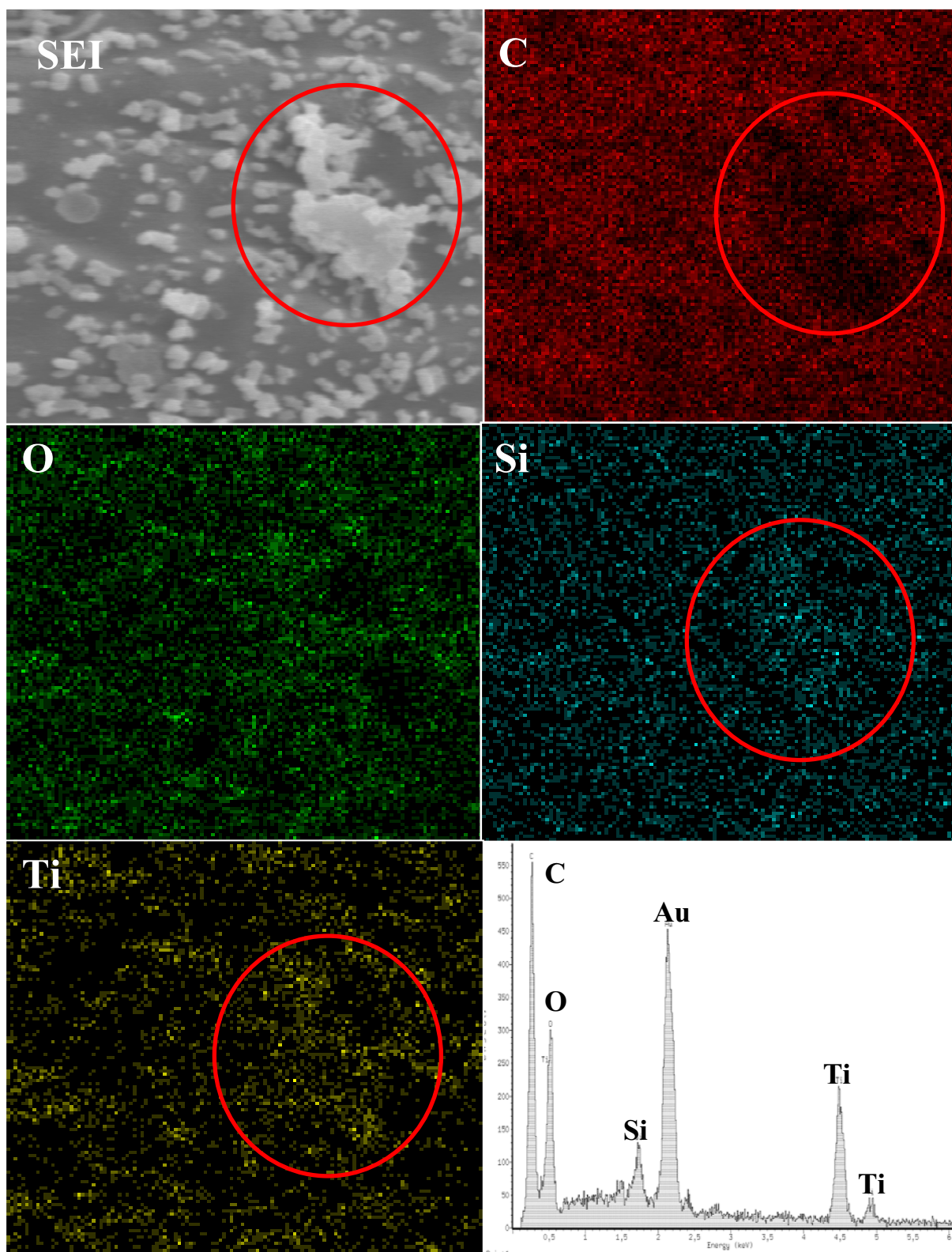


Figura 64: Imagem de SEI, mapeamentos de carbono, oxigênio, silício e titânio e espectro de raios-X do pó acrílico de cor branca.

Pelos mapeamentos elementares pode-se sugerir que o pigmento que confere a cor branca ao pó acrílico é o dióxido de titânio^{105,138}. Na Figura 65 é apresentado o difratograma de raios-X do pó acrílico de cor branca¹³⁹. A difração de raios-X utiliza o espalhamento coerente dessa radiação, pelos planos cristalográficos identificando compostos e/ou determinando sua estrutura cristalina⁸. O difratograma apresenta as principais reflexões do TiO_2 com estrutura do tipo rutilo. Isto é comprovado pela análise de DRX, onde pode ser observado os principais picos referentes a estrutura do dióxido de titânio rutilo, que possui estrutura cristalina tetragonal. Na Figura 66 são apresentadas as micrografias do pó acrílico de cor azul.

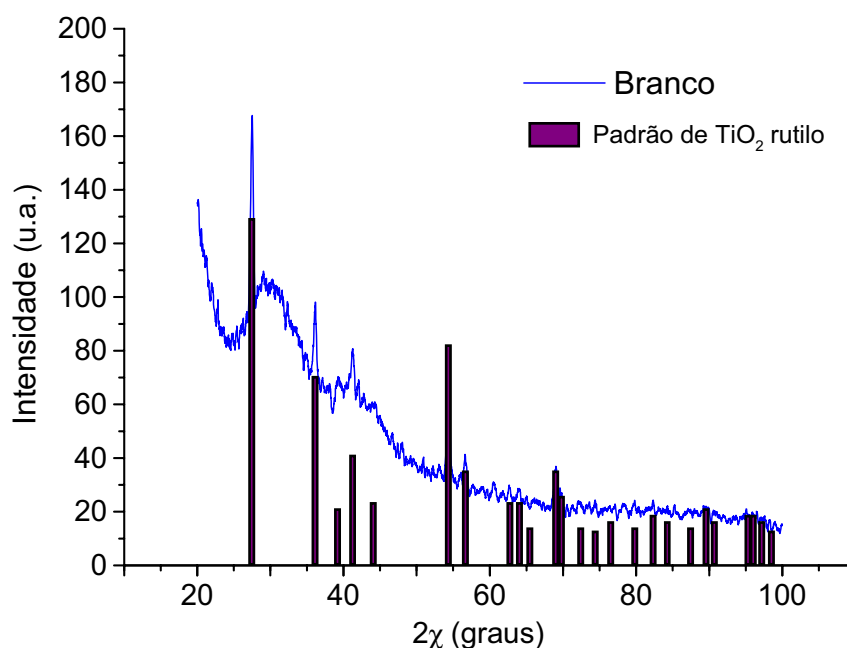


Figura 65: DRX do pó acrílico de cor branca e do padrão de TiO_2 (rutilo) retirado do JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 n°21-1276.

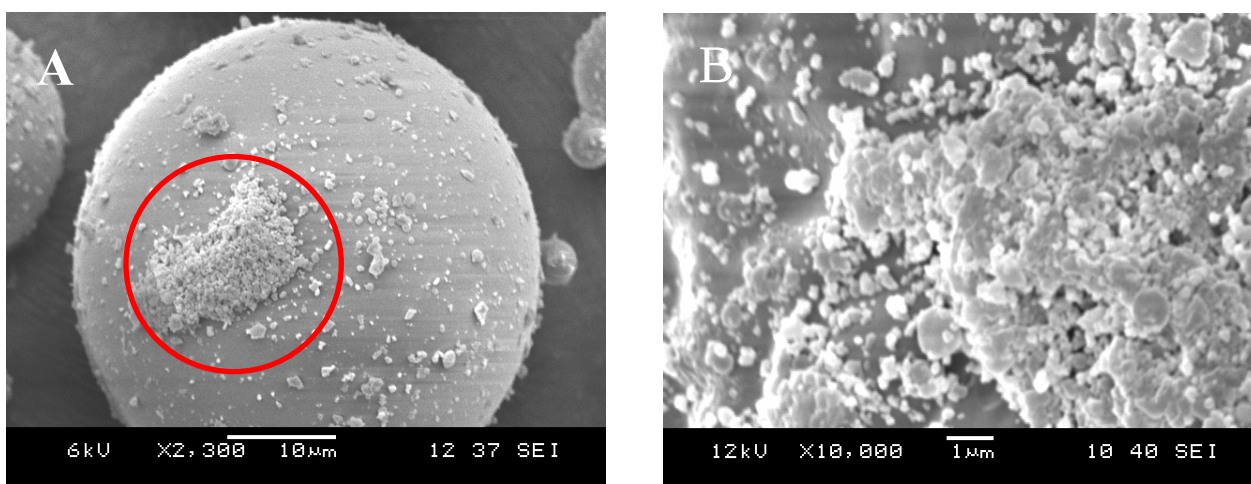


Figura 66: (A) Esfera de PMMA recoberta com partículas do pigmento azul e (B) Superfície.

Foi possível observar a presença de aglomerados sob a superfície das esferas de PMMA. Pela análise de raios-X (Figura 67) foi possível identificar os elementos: carbono ($K = 0,284\text{keV}$), oxigênio ($K = 0,537\text{keV}$), silício ($K\zeta = 1,742\text{keV}$), alumínio ($K\zeta = 1,487\text{keV}$ e $K\eta = 1,553\text{keV}$), sódio ($K\zeta = 1,041\text{keV}$ e $K\eta = 1,067\text{keV}$) e enxofre ($K\zeta = 2,308\text{keV}$).

Em análises anteriores o pico referente ao enxofre não estava sendo observado, por isto se fez necessário a realização do *sputtering* com a fita de carbono, pois o pico referente ao ouro em torno de $2,148\text{keV}$ (camada $M\zeta 1$), a depender de sua largura, sobrepõe o pico referente ao enxofre, o que estava de fato dificultando a sua identificação.

Foram realizados mapeamentos elementares em diferentes esferas. Na Figura 67 são apresentados mapeamentos elementares realizados na superfície de uma das esferas do pó acrílico de cor azul. O mapeamento foi realizado com o *sputtering* de ouro.

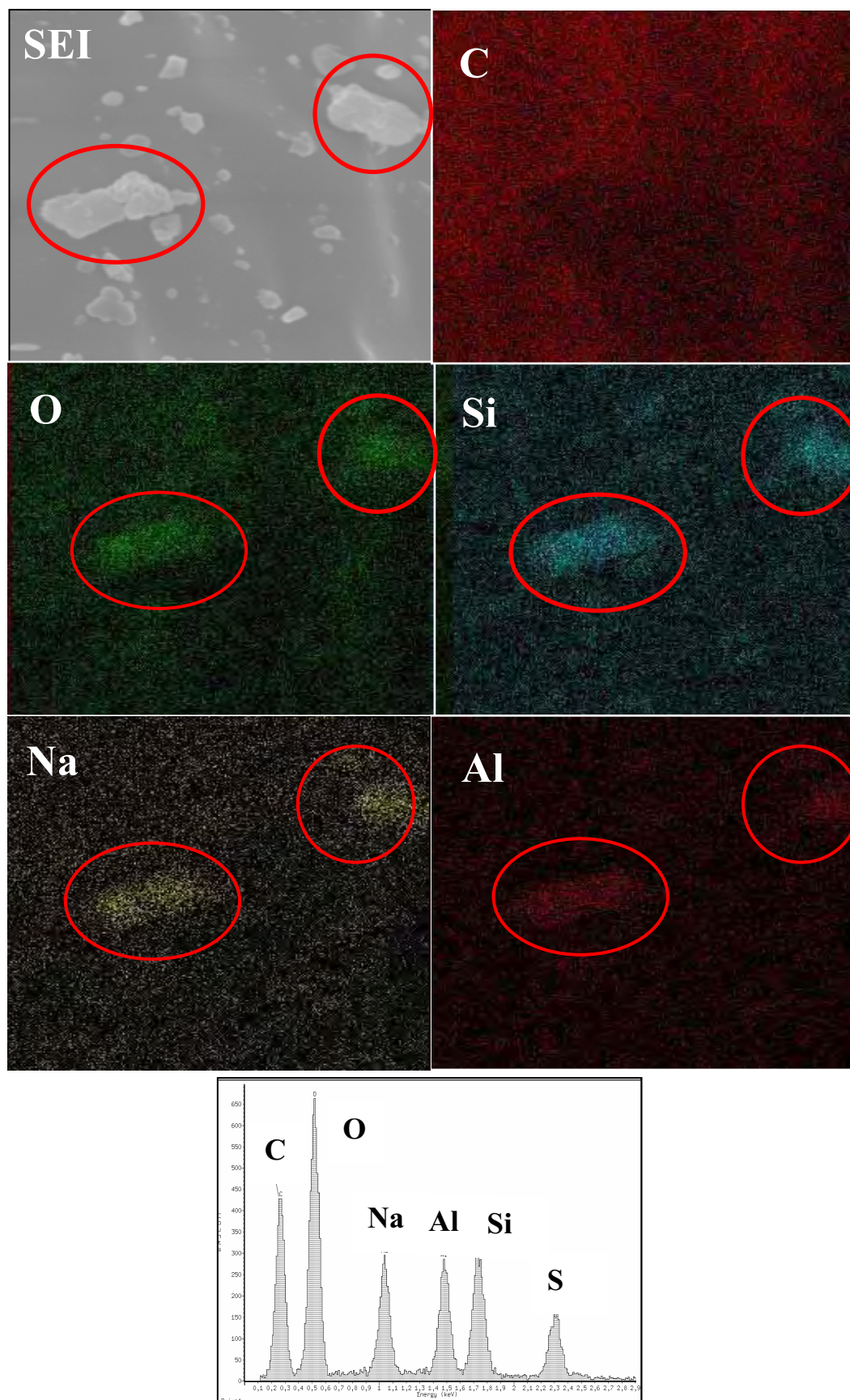


Figura 67: Imagem de SEI e mapeamentos de carbono, oxigênio, silício, sódio e alumínio do pó acrílico de cor azul.

Pelos mapeamentos elementares, apresentados foi possível observar a distribuição dos elementos sob a superfície das esferas. Pode-se observar que os aglomerados contêm os elementos oxigênio, silício, sódio e alumínio, pois nestes observam-se pontos de maiores intensidades nos mapas (ver as setas). Como pela análise de raios-X foi observada a presença de sódio, alumínio, enxofre, silício e oxigênio, além de que suas distribuições na matriz puderam ser observadas pelos mapeamentos anteriormente apresentados, sugere-se que o pigmento inorgânico que confere a cor azul ao pó acrílico é o $\text{Na}_{6,9}\text{Al}_{5,6}\text{Si}_{6,4}\text{O}_{24}\text{S}_{4,2}$, denominado ultramarino (Índice de cor 77007)¹³⁸. Na Figura 68 é apresentado o difratograma do pó acrílico de cor azul¹⁴⁰.

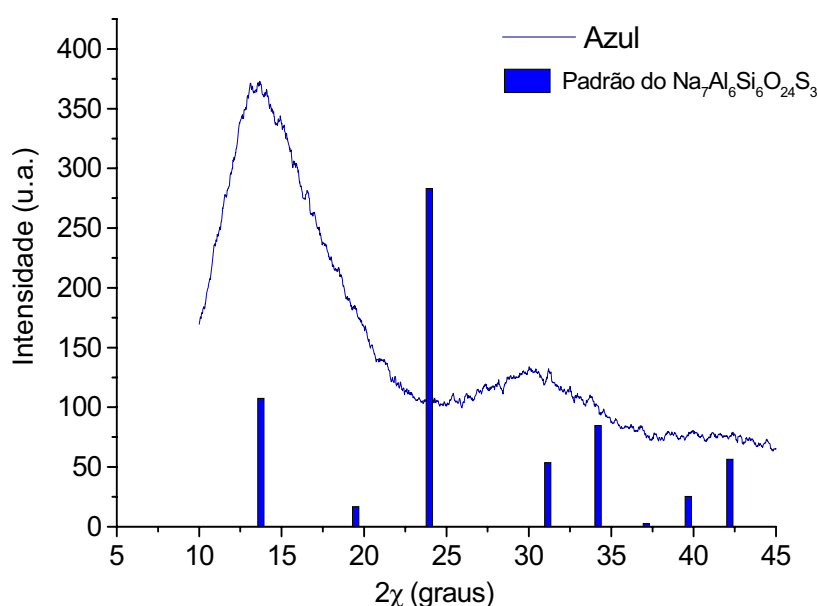


Figura 68: DRX do pó acrílico de cor azul e padrão do $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ retirado do JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 n°36-796.

O difratograma do pó de cor azul apresentou dois halos, um em aproximadamente $2\theta = 13^\circ$ e outro em aproximadamente $2\theta = 32^\circ$. Este perfil é característico de materiais amorfos. Como citado anteriormente, o pó acrílico constitui-se do polímero metilmetacrilato, pigmentos e o iniciador radicalar. Neste caso do pó acrílico azul, não foi possível observar a estrutura cristalina do pigmento sugerido por DRX, portanto, apenas sugere-se que este seja de fato o pigmento que confere a cor azul a este pó acrílico.

Pela micrografia do pó acrílico de cor amarela foi possível observar a presença de aglomerados distribuídos sob toda a superfície das esferas de PMMA (ver apêndice). Na Figura 69 são apresentados mapeamentos elementares realizados na superfície de uma das esferas do pó acrílico de cor amarela.

Pela análise de raios-X (Figura 69) foi possível identificar os elementos: carbono ($K = 0,284\text{keV}$), oxigênio ($K = 0,537\text{keV}$), silício ($K\zeta = 1,742\text{keV}$), enxofre ($K\zeta = 2,308\text{keV}$), cádmio ($L\zeta = 3,133\text{keV}$, $L\eta = 3,316\text{keV}$, $L2 = 3,727\text{keV}$ e $L3 = 3,537\text{keV}$) e zinco ($L2 = 1,044\text{keV}$ e $L3 = 1,021\text{keV}$).

Pelos mapeamentos elementares foi possível observar a distribuição dos elementos sob a superfície das esferas do pó acrílico. É possível notar que os aglomerados são constituídos de enxofre, cádmio e zinco (em destaque). O carbono e o oxigênio estão presentes na matriz (PMMA) e o silício está distribuído aleatoriamente. Sugere-se que a presença do silício se dá devido à sílica dispersa, como anteriormente citado.

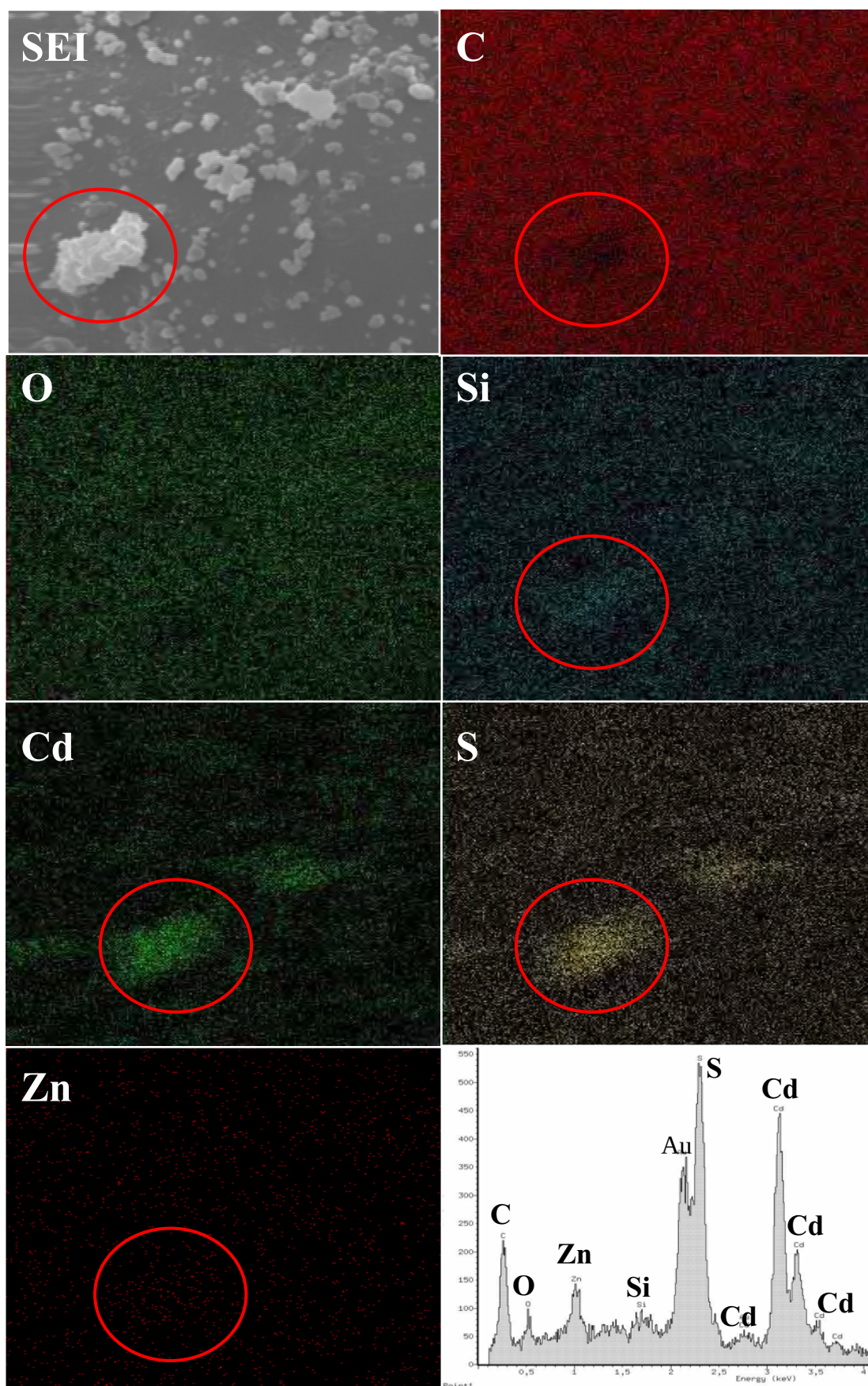


Figura 69: Imagem de SEI, mapeamentos de carbono, oxigênio, silício, enxofre, cádmio e zinco e espectro de raios-X do pó acrílico de cor amarela.

Pelos mapeamentos elementares e com base em dados descritos na literatura sugere-se que o pigmento que confere a cor amarela ao pó acrílico é o sulfeto de cádmio zinco - $(\text{Cd,Zn})\text{S}^{138}$. Na Figura 70 é apresentado o difratograma de raios-X do pó acrílico de cor amarela¹⁴¹.

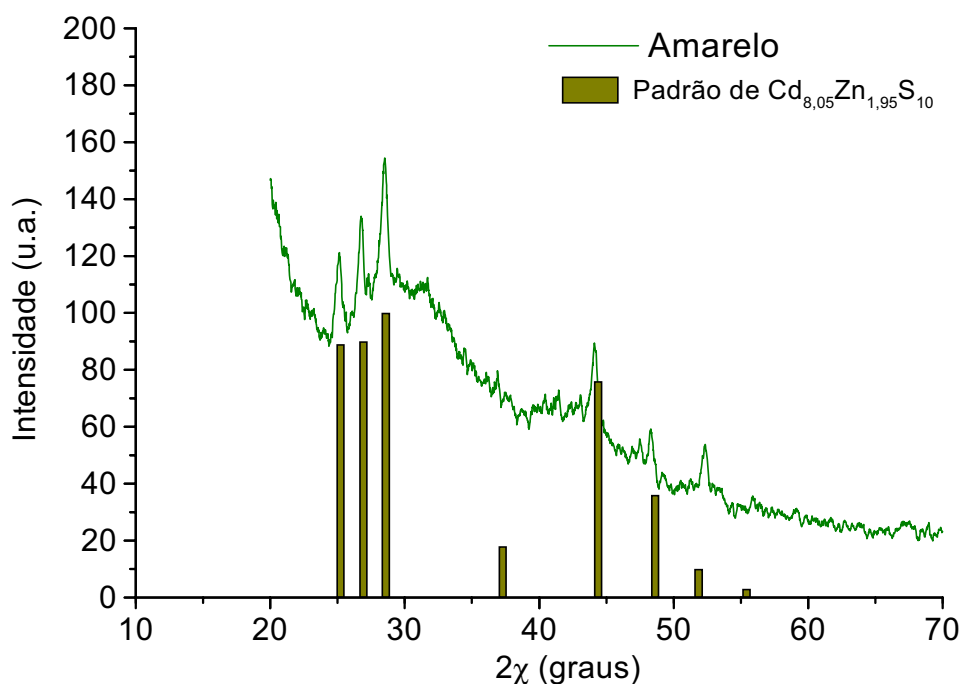


Figura 70: DRX do pó acrílico de cor amarela e do padrão de $\text{Cd}_{8,05}\text{Zn}_{1,95}\text{S}_{10}$ retirado do JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 n° 40-835.

A presença de sulfeto de cádmio zinco, que confere a cor amarela à resina acrílica, é comprovada pela análise de DRX, onde podem ser observados os principais picos referentes às estruturas destes sulfetos. O $\text{Cd}_{8,05}\text{Zn}_{1,95}\text{S}_{10}$ possui estrutura cristalina hexagonal (wurtzita).

As análises dos pós acrílicos pigmentados bege e vermelho seguem no apêndice. Foram observadas morfologias semelhantes aos outros pós acrílicos apresentados. Sugere-se que os pigmentos que conferem cor aos pós acrílicos de cor bege e vermelha sejam de origem orgânica.

De uma forma geral, foi possível observar semelhanças entre os pós-acrílicos analisados, visto que possuem partículas de forma esférica, constituídas de PMMA e aglomerados sob elas.

A depender do pigmento, o pó possui uma menor ou maior quantidade de aglomerados. Os pós de cor azul (Figura 66) e amarela (ver apêndice) apresentaram aglomerados maiores, seguido do de cor branca (Figura 63), enquanto os de cor vermelha e bege (ver apêndice) apresentam pequenas estruturas dispersas sobre a superfície do material.

4.2.8. Caracterização térmica dos materiais

A caracterização térmica dos materiais de partida consistiu em análises termogravimétrica e de calorimetria exploratória diferencial do pó acrílico, do organosilano (MAPTMS) e dos pré-polímeros de silicone (Ortho Pauher e *Dow Corning*). A análise termogravimétrica da resina acrílica obtida pela mistura do “pó acrílico” com os “líquidos acrílicos” também foi realizada.

Na Figura 71 é apresentado o termograma (TGA) do pó acrílico e na Figura 72 são apresentados o termograma da resina acrílica e sua derivada.

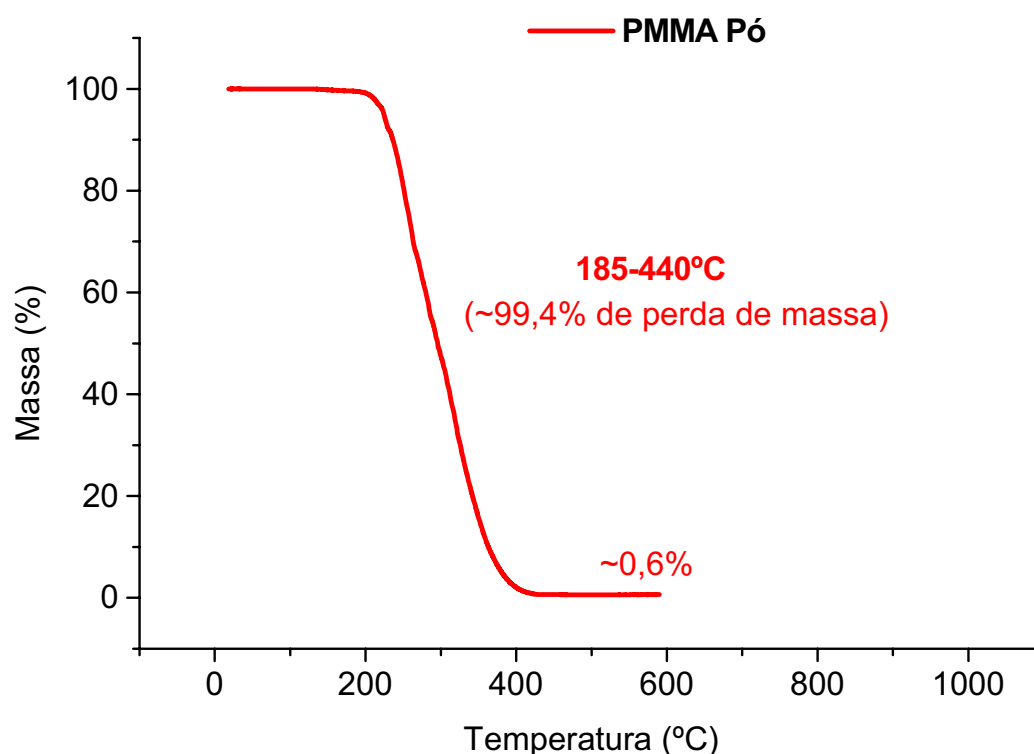


Figura 71: TGA do PMMA sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

Na análise termogravimétrica do pó acrílico foi possível observar uma perda de massa significativa (99,4%) de 185°C a 400°C, apenas cerca de 0,6% de sólidos restam após a análise.

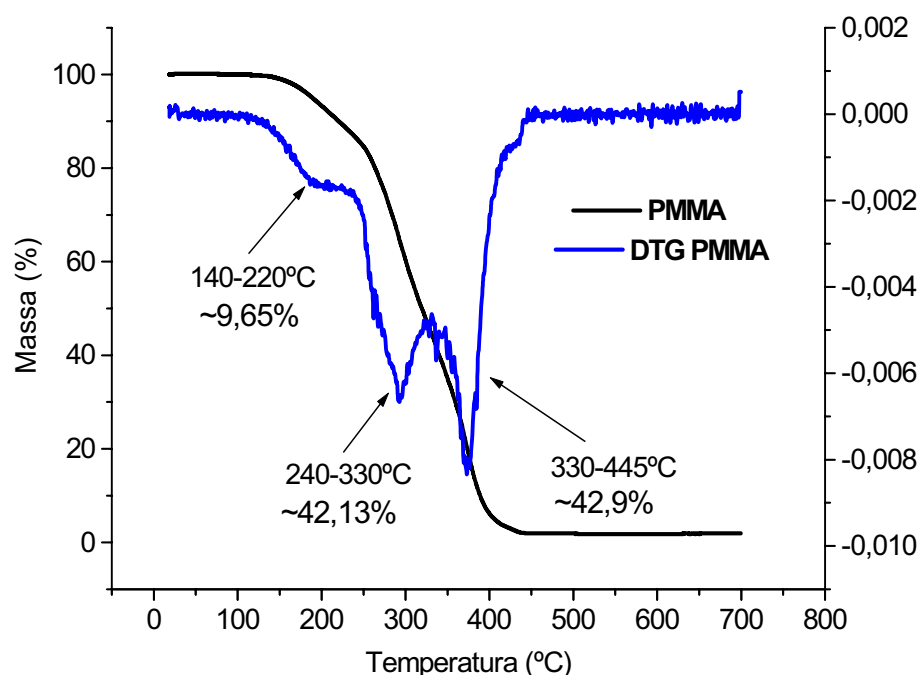


Figura 72: TGA e DTG da resina acrílica sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

Na análise da resina acrílica foram observados três eventos de perda de massa significativos durante o seu aquecimento até 800°C. O primeiro em torno de 140-220°C (~9,65% de perda de massa), outro em 240-330°C (42,13% de perda de massa) e um último em torno de 330-445°C (~42,9% de perda de massa). Estes são associados à despolimerização da cadeia polimérica, e conseqüente degradação¹⁴⁰. Na Figura 73 é apresentado o termograma de DSC para o pó acrílico.

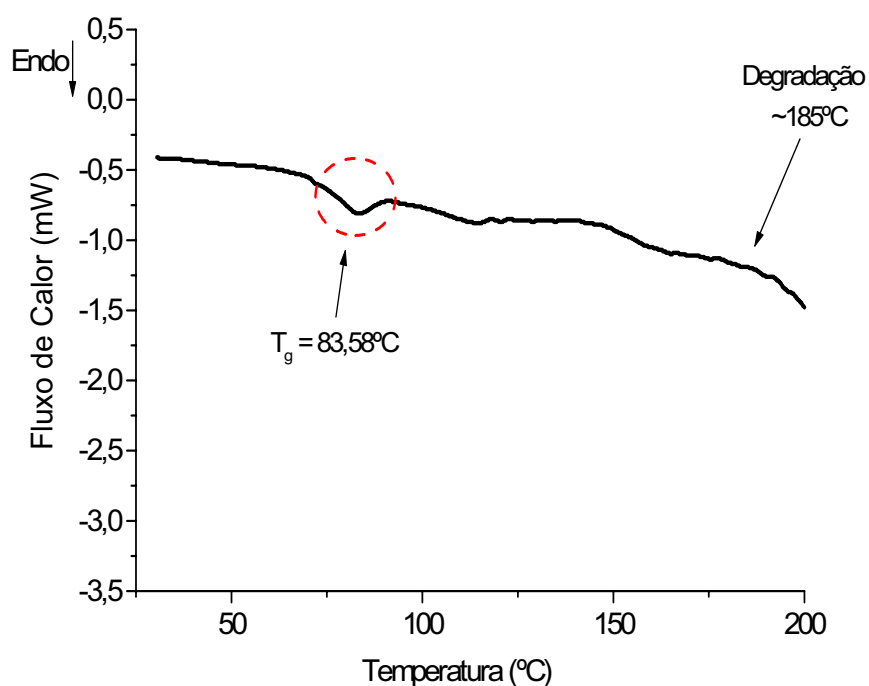


Figura 73: DSC do pó acrílico, sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

A temperatura de transição vítrea é o valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade (como mudança de conformação). Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra por mudanças conformacionais. Nestas condições, o polímero encontra-se no seu estado vítreo, caracterizado por se apresentar rígido e quebradiço^{1,7}.

Alguns fatores alteram a temperatura de transição vítrea, entre eles, fatores estruturais do polímero e fatores externos. Entre os fatores estruturais, se destacam as características da cadeia principal, tais como isomeria, taticidade, copolimerização, rigidez da cadeia, entre outras, e de grupos laterais, tais como volume e assimetria. A massa molar também afeta a temperatura de transição vítrea, de modo que, geralmente, quanto maior a massa molar tende-se a uma maior a temperatura de transição vítrea^{1,7,8}.

Entre os fatores externos, estão a presença de aditivos, como plastificantes, que diminuem a temperatura de transição vítrea. A presença de uma segunda fase (imiscível) não altera a temperatura de transição vítrea.

A temperatura de transição vítrea descrita para o poli(metilmetacrilato) em Stevens Malcolm¹ encontra-se em torno de 105°C para as configurações sindiotática e atática, e em 38°C para a configuração isotática. Porém diferentes percentagens dessas configurações nos oferecem valores intermediários.

Na Tabela 21 são apresentados os valores determinados por trabalhos descritos na literatura^{142,143,144}, onde a partir de amostras de poli(metilmetacrilato) obtidas com diferentes taticidades determinou-se a temperatura de transição vítrea. Esta tabela foi retirada do Handbook de polímeros⁷⁷.

Analisando-se os valores descritos, podemos notar que, geralmente, quanto maior a percentagem de configuração sindiotática maior o valor da temperatura de transição vítrea. Fuchs e colaboradores¹⁴⁵ afirmam que a influência da estereoregularidade nas propriedades do material é um importante fator e que não deve ser negligenciado, visto que diferentes temperaturas de transição vítrea são observadas quando temos diferentes taticidades. Este, cita o exemplo do PMMA, onde uma T_g de 40°C é observada para o polímero 100% de tríades pico isotáticas e uma T_g de 130°C é observada para o polímero altamente sindiotático. Um aumento linear na T_g é usualmente assumido, e para a sindiotaticidade pura (100%) e uma massa molar infinita, um valor de 160°C têm sido extrapolado.

Tabela 21: Dependência da temperatura de transição vítrea com a taticidade do polímero⁷⁷.

Tg (°C)	Taticidade (análise da tríade)		
	Isotático	Atático	Sindiotático
41,5	0,95	0,05	0,00
54,3	0,73	0,16	0,11
61,6	0,62	0,20	0,18
104,0	0,06	0,37	0,56
114,2	0,10	0,31	0,59
119,0	0,04	0,37	0,59
120,0	0,10	0,20	0,70
125,6	0,09	0,36	0,64
134,0	0,01	0,18	0,81

Fonte: Handbook de polímeros.

De acordo com os dados obtidos, neste estudo, na análise de ressonância magnética nuclear do pó acrílico, foi observado que o material possui 49,5% de material isotático, 29,7% sindiotático e 20,8% atático.

Com base nestes valores, nas informações descritas na Tabela 21 e no termograma de DSC apresentado na Figura 73, onde se observa um pico em aproximadamente 83,58°C, é possível associar este pico à temperatura de transição vítrea (T_g) do PMMA. Baixos valores de temperatura de transição vítrea também são associados a polímeros de baixa massa molar^{146,147}.

Foi observado também que a partir de aproximadamente 185°C temos uma grande alteração da linha base, o que nos indica que a partir desta temperatura o material começa a se degradar (perder massa). Na Figura 74 é apresentado o termograma (TGA) do organosilano (MAPTMS).

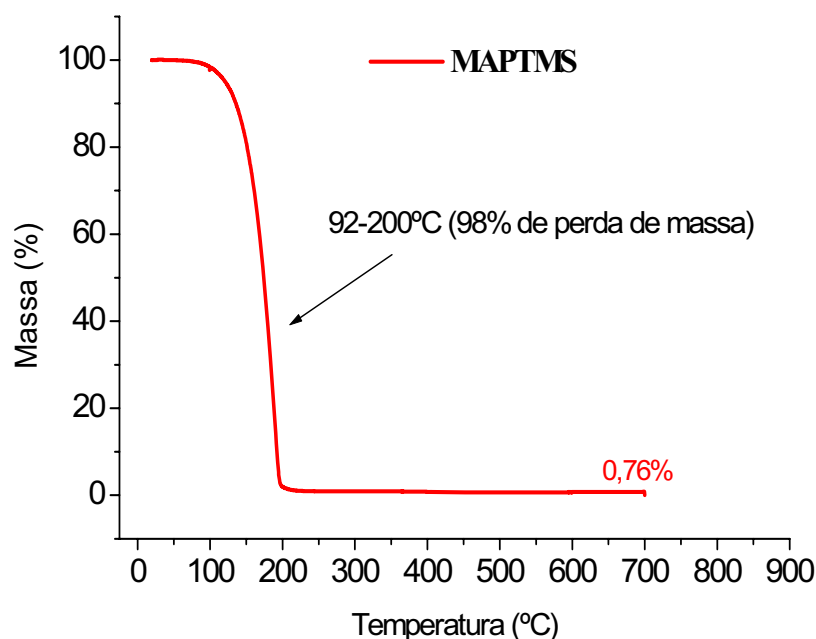


Figura 74: TGA do MAPTMS sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

De acordo com o termograma foi possível observar que de 92°C a 200°C ocorreu uma grande perda de massa durante o aquecimento do metacrilóxi-propil-trimetóxisilano (98% de perda). Restam menos de 1% do MAPTMS acima de 300°C. O MAPTMS apresenta-se na forma de um líquido incolor a temperatura ambiente, possui ponto de ignição em 92-108°C e ponto de ebulição entre 255-285°C¹⁴⁸.

Na Figura 75 é apresentado o termograma dos pré-polímeros de silicone A e B (Ortho Pauher), bem como o do poli(dimetilsiloxano) sólido (material reticulado).

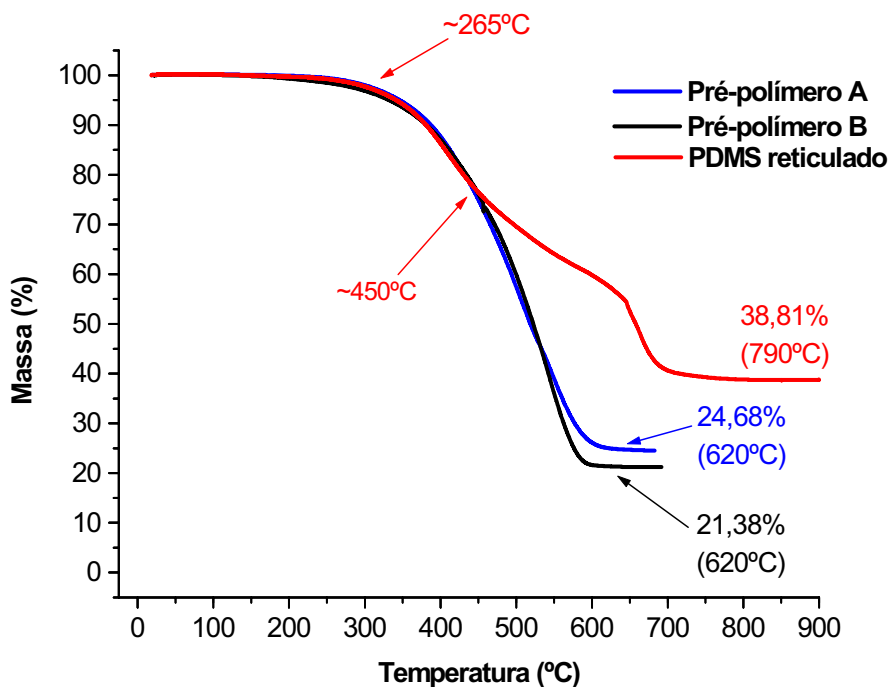


Figura 75: TGA dos pré-polímeros de silicone (A e B) e do silicone reticulado sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

Em silicones lineares o mecanismo de degradação térmica é baseado na despolimerização da cadeia principal, envolvendo fatores cinéticos que levam a rearranjos inter e intra-cadeias, com a produção de espécies voláteis. Entretanto, em materiais reticulados estas reações são minimizadas e a decomposição térmica é governada por fatores termodinâmicos, como a energia de ligação. Acima de 450°C, ocorre o processo de mineralização do material, levando a formação de oxicarbeto de silício¹⁴⁹.

Foi possível notar que os pré-polímeros de silicone **A** e **B** possuem comportamentos térmicos semelhantes. Ambos possuem temperatura final de decomposição em torno de 620°C, suas decomposições térmicas iniciam em aproximadamente 265°C e possuem apenas um evento de perda de massa significativo. Porém o pré-polímero **A** (24,68% de resíduos) possui uma perda

de massa final ~3,3% menor que o pré-polímero **B** (21,38% de resíduos). Isto pode ser associado a uma maior carga de sílica dispersa utilizada como reforço adicionado ao pré-polímero A.

Quando o silicone é reticulado foi observado que a decomposição térmica continua iniciando-se em torno de 265°C, porém há dois eventos térmicos significativos. Um de 265°C a 450°C, onde ocorre a liberação de produtos de decomposição mais voláteis, e outro em torno de 450°C a 720°C, onde ocorre o processo de mineralização. A temperatura final de decomposição do material ocorre somente a 720°C, temperatura a qual todo o material foi mineralizado.

Na Figura 76 são apresentados os gráficos de calorimetria exploratória diferencial para os pré-polímeros de silicone A e B (Ortho Pauher).

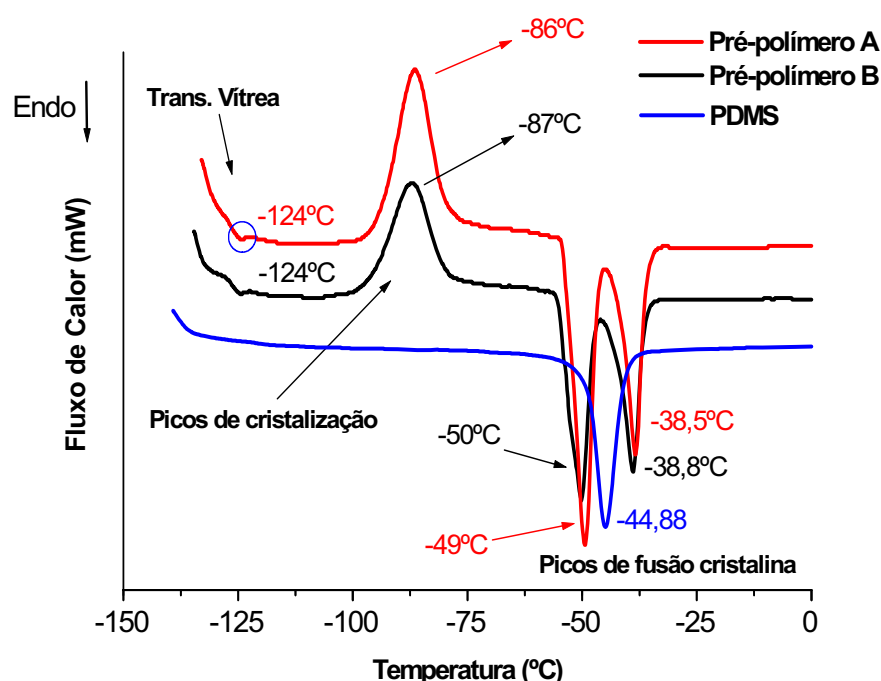


Figura 76: DSC dos pré-polímeros A e B sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

A temperatura de transição vítrea (T_g) apresentada a baixas temperaturas indica que o polímero apresenta elasticidade e flexibilidade à temperatura ambiente. A temperatura de fusão cristalina (T_m) é observada em polímeros semi-cristalinos e se trata da temperatura na qual ocorre a fusão dos cristalitos durante o aquecimento do polímero. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular do empacotamento^{1,7}.

Quando um polímero semi-cristalino é resfriado a partir do seu estado fundido (numa temperatura acima da (T_m), em uma determinada temperatura, que é denominada temperatura de cristalização (T_c), as cadeias poliméricas se organizam espacialmente de forma regular em certos pontos no interior da massa polimérica. Essa ordenação espacial permite a formação de uma

estrutura cristalina. Novos cristais são gerados, sucessivamente, com a ordenação das cadeias poliméricas em outras regiões e isto reflete em toda a massa polimérica, gerando a cristalização da massa polimérica fundida.

O processo de cristalização ocorre em duas etapas: a nucleação e o crescimento (Figura 77). Na nucleação ocorre a formação de embriões (núcleos) e subsequentemente o crescimento desses embriões com a formação do cristal ou região cristalina⁷. A taxa de nucleação é a quantidade de núcleos estáveis formados em um dado intervalo de tempo e a uma dada temperatura.

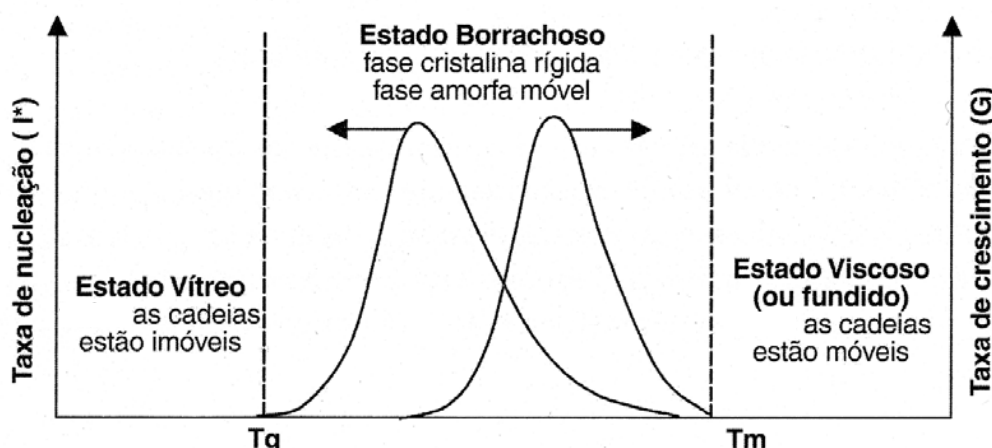


Figura 77: Variação da taxa de nucleação e de crescimento como função da temperatura de cristalização (adaptada da ref. 7).

A variação da taxa de nucleação e de crescimento linear com a temperatura passa por um máximo entre as temperaturas características do polímero (T_g e T_m). Abaixo da temperatura de transição vítrea, não existe mobilidade suficiente para o rearranjo das cadeias e conseqüentemente nucleação e crescimento, o polímero está no estado vítreo. Para valores de temperatura crescentes, acima da T_g , a mobilidade aumenta continuamente, facilitando a nucleação e o crescimento⁷.

Com o aumento da temperatura, aproximando-se de T_m , a mobilidade aumenta continuamente atingindo valores muito altos, desestabilizando e dificultando a formação dos cristais. Acima da T_m não é possível a presença de cristais, pois o estado é viscoso ou fundido.

Pelo termograma foi possível observar as temperaturas de transição vítrea para ambos pré-polímeros, que se apresentaram em torno de -124°C (pico endotérmico). Estudos descritos na literatura mostram valores entre -120°C e -125°C , para a temperatura de transição vítrea de poli(dimetilsiloxanos)^{150,151,152}.

Para o polímero reticulado a temperatura de transição vítrea não pôde ser observada. Estudos descritos na literatura mostram que isto pode ocorrer quando a taxa de resfriamento utilizada é baixa¹³¹. Urayama e colaboradores¹³¹ utilizaram duas taxas de resfriamento para a investigação da temperatura de transição vítrea de poli(dimetilsiloxanos): um resfriamento brusco, com taxa de $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e outro brando, com uma taxa de $9\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Eles observaram a temperatura de transição vítrea quando utilizaram $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mas isto não foi observado quando a taxa foi de $9\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Por isto, seria necessário um resfriamento mais brusco para que a transição vítrea seja observada. No nosso estudo foi utilizada uma taxa de resfriamento de aproximadamente $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Clarson e colaboradores¹⁵³ observaram a temperatura de transição vítrea em torno de -120°C para o PDMS, porém a taxa de resfriamento utilizada foi de $49^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A explicação dada é de que quando o polímero é resfriado lentamente há um aumento brusco na sua cristalinidade, com isto diversos cristais são gerados, impossibilita, desta forma, a observação da T_g quando o material é aquecido, já que a temperatura de transição vítrea está correlacionada com o estado amorfo.

Picos exotérmicos foram observados em -86°C (pré-polímero A) e em -87°C (pré-polímero B). Estes são referentes às temperaturas de cristalização do PDMS¹²¹. Foram observados também dois picos endotérmicos, para cada pré-polímero, que foram associados às temperaturas de fusão cristalina^{150,151}. Esses picos foram observados para o pré-polímero A em -49°C e $-38,5^{\circ}\text{C}$, e para o pré-polímero B em -50°C e $38,8^{\circ}\text{C}$.

Quando há a formação da rede (polímero reticulado), é observado apenas um pico (endotérmico) referente à fusão cristalina ($-44,88^{\circ}\text{C}$), diferentemente do observado para os pré-polímeros (dois picos de fusão cristalina).

Na Figura 78 são apresentados os termogramas obtidos por DSC dos pré-polímeros **X** e **Y** do silicone da *Dow Corning*.

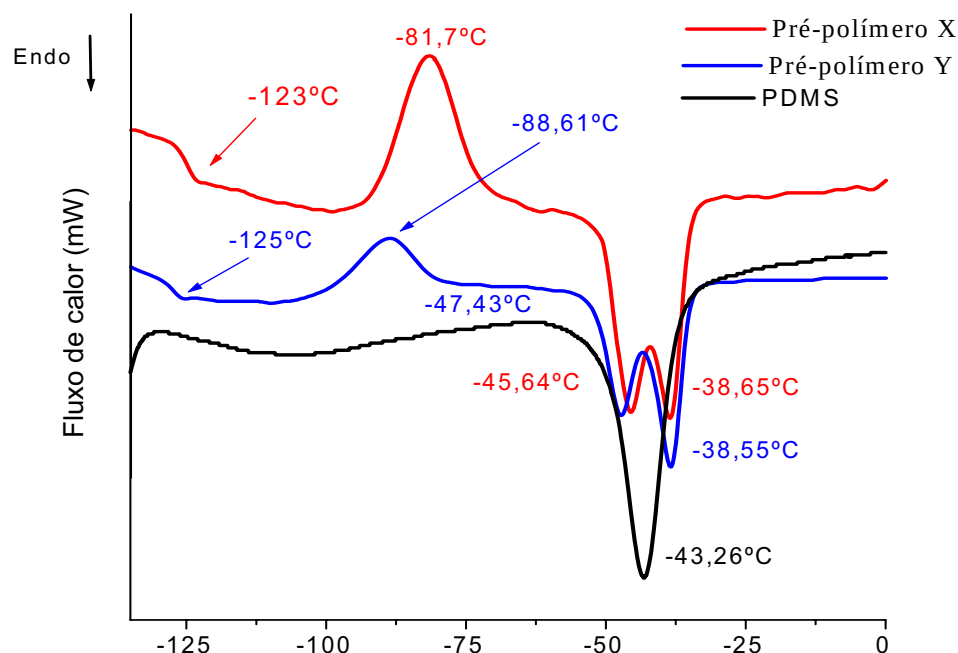


Figura 78: DSC dos pré-polímeros **X** e **Y**, sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

Foi possível observar nos termogramas às temperaturas de transição vítrea para os pré-polímeros **X** e **Y** em -123°C e -125°C, respectivamente^{150,151}.

Picos exotérmicos foram observados em -81,70°C (pré-polímero **X**) e em -88,61°C (pré-polímero **Y**). Estes são referentes às temperaturas de cristalização^{131,152}.

Foram observados também dois picos endotérmicos, para cada pré-polímero, que foram associados às temperaturas de fusão cristalina. Esses picos foram observados para o pré-polímero **X** em -47,43°C e -38,65°C, e para o pré-polímero **Y** em -45,64°C e 38,55°C.

O duplo pico de fusão cristalina, presente nos termogramas dos pré-polímeros, têm sido diferentemente interpretado na literatura. Alguns relatam que este ocorre devido a uma reorganização dos cristalitos formados durante o processo de aquecimento¹⁵⁴, outros relatam como sendo decorrente da fusão de duas diferentes formas de cristais de PDMS¹³¹.

Na Tabela 22 são apresentados os valores dos calores envolvidos nas transformações físicas observadas nos termogramas dos silicones em estudo.

Tabela 22: Valores dos calores envolvidos nas transformações físicas dos silicones, determinadas por DSC.

Calores (J g^{-1})	Pré-Polímero A	Pré-Polímero B	Pré-polímero X	Pré-polímero Y	PDMS (Ortho)	PDMS (Dow)
Cristalização	-16,13	-12,58	-15,07	-10,02	-	-
1ª Fusão cristalina	13,93	11,32	4,49	6,71	21,59	14,07
2ª Fusão cristalina	5,42	8,62	3,86	9,94		

As entalpias de cristalização determinadas para os pré-polímeros **A** e **X**, e para **B** e **Y** foram semelhantes.

Em relação às entalpias de fusão cristalina dos pré-polímeros **X** e **Y**, foi observado que estas são significativamente diferentes das observadas para os pré-polímeros **A** e **B**. Com exceção da segunda fusão cristalina dos pré-polímeros **B** e **Y**, que estão relativamente próximas. A diferença é mais notável com relação à primeira fusão cristalina que ocorre em torno de -45°C e -50°C ($13,93 \text{ J g}^{-1}$ e $4,49 \text{ J g}^{-1}$ / $11,32 \text{ J g}^{-1}$ e $6,71 \text{ J g}^{-1}$).

Quando o material é reticulado, apenas uma transição é observada, correspondente à fusão cristalina. A entalpia de fusão do silicone da Ortho Pauher obtida foi maior do que para o silicone da *Dow Corning*. Isto sugere que o elastômero de silicone da *Dow Corning*, quando resfriado, apresenta uma estrutura menos cristalina do que o silicone da Ortho Pauher, pois foi necessária uma quantidade menor de calor para fusão dos cristalitos formados. Esse menor ordenamento provavelmente ocorre devido à presença de cadeias poliméricas maiores, o que foi observado pelas análises de viscosidade e de cromatografia de permeação em gel.

4.3. Estudos de reticulação do silicone, polimerização da resina acrílica e polimerização do sistema PMMA-(MAPTMS) na blenda de PDMS-PMMA.

4.3.1. Reticulação do silicone Ortho Pauher

4.3.1.1. Estudo da variação da massa durante a reticulação do silicone

A variação da massa durante a polimerização dos silicones (Ortho Pauher e *Dow Corning*) foi estudada a partir da mistura dos pré-polímeros em proporções definidas. A massa foi registrada de 2 em 2min até 20min, e de 5 em 5min, de 20 a 60min, em balança analítica.

Foi possível observar que não há variação significativa da massa durante a polimerização dos silicones (0,07% para o silicone da Ortho Pauher e 1,23% para o silicone da *Dow Corning*), não ocorrendo liberação de voláteis durante a polimerização.

4.3.1.2. Acompanhamento da reticulação do silicone por Infravermelho

Em uma outra etapa foram registrados espectros logo após a mistura dos pré-polímeros de silicones da Ortho Pauher (tempo = 0 min) e após 24 horas de polimerização. Estes espectros estão apresentados na Figura 79. As bandas que foram tomadas para avaliação foram as referentes aos estiramentos axiais e deformações angulares das ligações Si-H, em 2151cm^{-1} e em $\sim 912\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Foi possível observar a diminuição da intensidade das bandas referentes às vibrações das ligações Si-H axiais em $\sim 2151\text{cm}^{-1}$ e Si-H angulares em $\sim 912\text{cm}^{-1}$. Isto indica ocorrência da reação de hidrosililação¹⁵⁵.

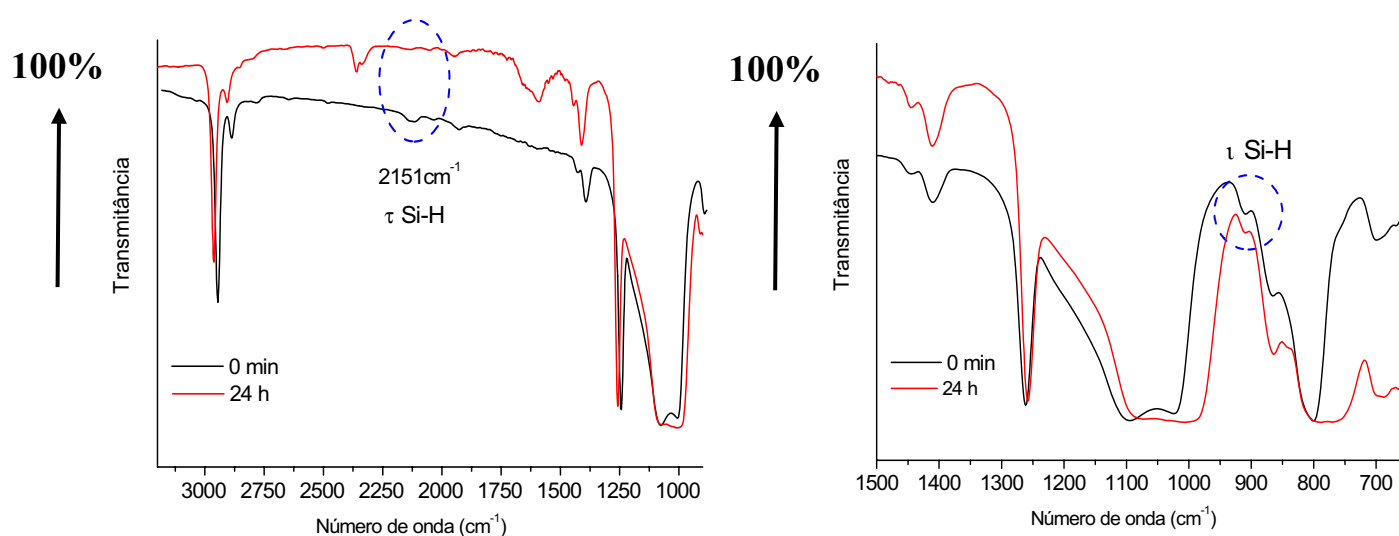


Figura 79: Espectros no infravermelho durante a polimerização do silicone (Ortho Pauher), em 0 (min) e 24 (horas).

A banda referente às vibrações Si-O-Si ($1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) também é alargada após 24 horas, bem como a banda em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, referente às deformações das ligações Si-(CH₃)₂.

4.3.2. Polimerização da resina acrílica

Nesta etapa também foi estudada a polimerização da resina acrílica obtida pela mistura do “pó” com o “líquido” acrílico. Foram registrados espectros de absorção no infravermelho durante a sua polimerização. Estes foram registrados de 2 em 2 min, até 20 min e a partir deste ponto de 5 em 5 min, até 60 min de reação.

Foram tomadas bandas para a avaliação da polimerização. Essas bandas foram: a banda referente aos estiramentos axiais das duplas ligações (C=C), em $\sim 1638\text{ cm}^{-1}$, e a banda referente aos estiramentos axiais dos grupamentos carbonilas (C=O), em 1732 cm^{-1} (como padrão interno)¹⁵⁶.

A escolha da banda C=C se deve ao fato da polimerização ocorrer a partir desta ligação, com a quebra sucessiva das ligações C=C do monômero metilmetacrilato, como apresentado na Figura 16. A banda C=O foi escolhida como padrão interno porque esta não tem sua absorção alterada no decorrer da polimerização.

Foram tomados os valores das transmitâncias pelos espectros no infravermelho e a partir destes as relações (C=C/C=O) foram calculadas. Em seguida, o gráfico foi traçado em função do tempo (min). Na Figura 80 são apresentados três dos espectros registrados durante a polimerização da resina acrílica, em 0 min, 25 min e 60 min e o gráfico traçado em função do tempo.

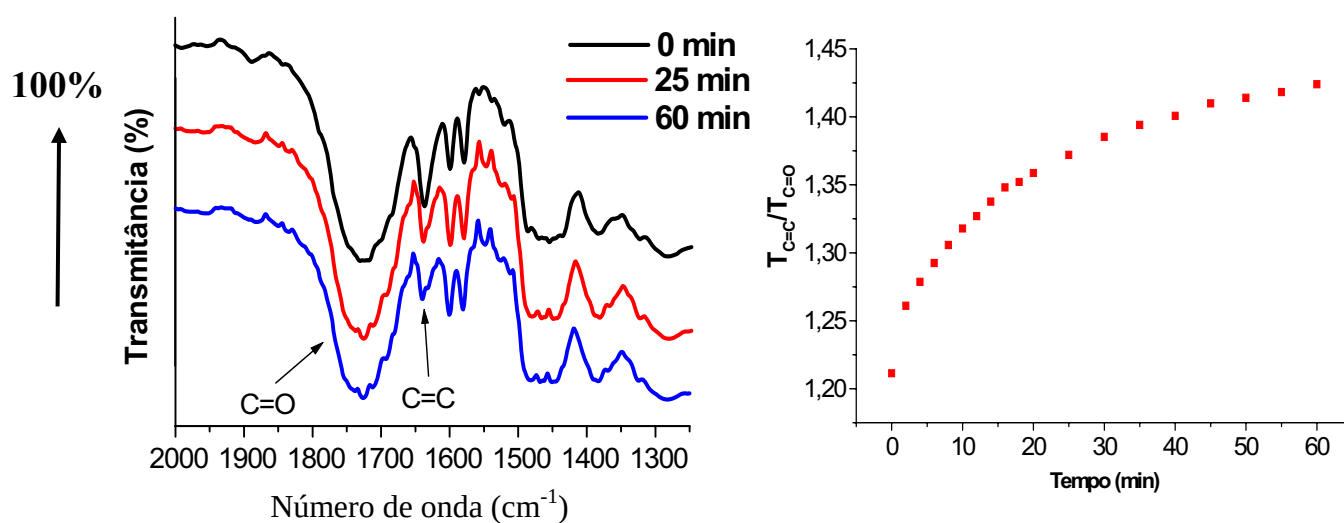


Figura 80: Espectros no infravermelho durante a polimerização do PMMA em 0 (min), 25 (min) e 60 (min) e relação C=C/C=O em função do tempo.

Foi possível observar o aumento da relação da transmitância com o passar do tempo, deste modo é possível mostrar que ocorre uma diminuição da absorção referente às vibrações C=C. Isto evidencia a reação de polimerização radicalar dos monômeros de metilmetacrilato com o pó acrílico de PMMA e conseqüentemente crescimento da cadeia do polímero.

4.3.3. Polimerização do sistema PMMA-(MAPTMS)

Posteriormente, foram registrados espectros de absorção no infravermelho durante a obtenção de uma das blendas poliméricas com o agente compatibilizante, foi utilizada uma razão em massa de PMMA/MAPTMS de 1,6. Assim como no experimento anterior, foram registrados espectros de 2 em 2min, até 20min e, a partir deste ponto, de 5 em 5min até 60min. O mesmo procedimento foi realizado para análise dos valores obtidos.

Na Figura 81 são apresentados três dos espectros registrados durante a polimerização de uma das blendas poliméricas, em 0min, 25min e 60min e o gráfico da relação da transmitância em função do tempo.

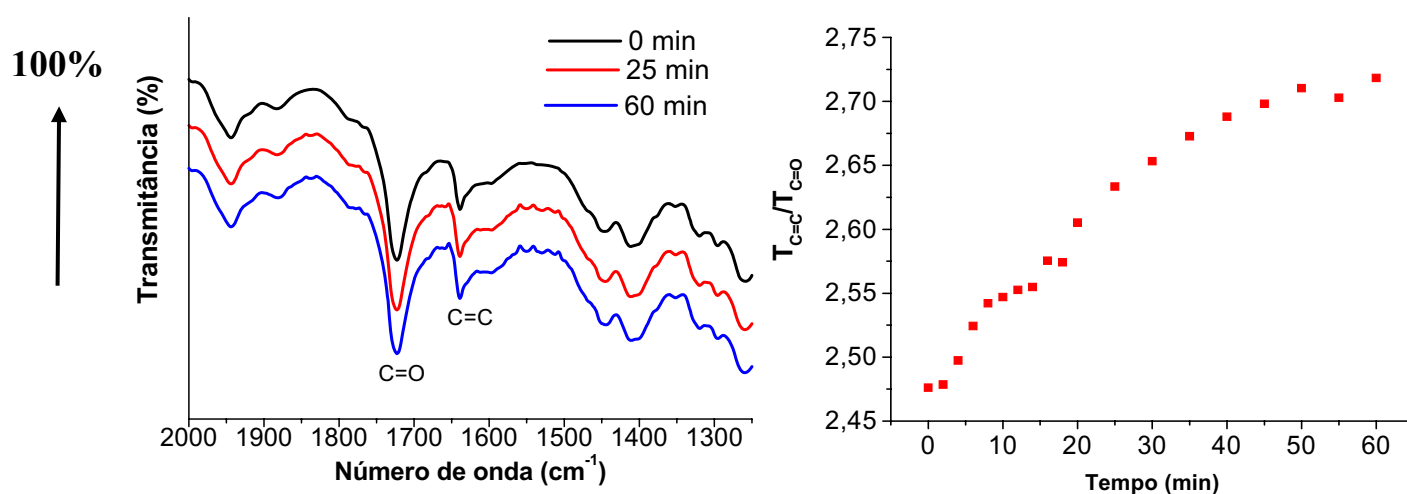


Figura 81: Espectros de absorção no infravermelho durante a obtenção de uma das blendas poliméricas de PDMS-PMMA, em 0 (min), 25 (min) e 60 (min), na blenda de PDMS-PMMA.

Foi possível observar o aumento da relação da transmitância com o passar do tempo, deste modo é possível mostrar que ocorre uma diminuição da absorção referente às vibrações C=C. Isto evidencia a reação de polimerização radicalar entre o agente compatibilizante (MAPTMS) e o pó acrílico de PMMA na matriz de silicone, mostrando desta forma que a reação entre eles nas blendas poliméricas de fato acontece.

Este resultado nos confirma, portanto, que o MAPTMS é compatível com o PMMA. Na Figura 82 é apresentado um esquema da reação entre o agente compatibilizante e as esferas de PMMA, com o iniciador radicalar de peróxido de benzoíla.

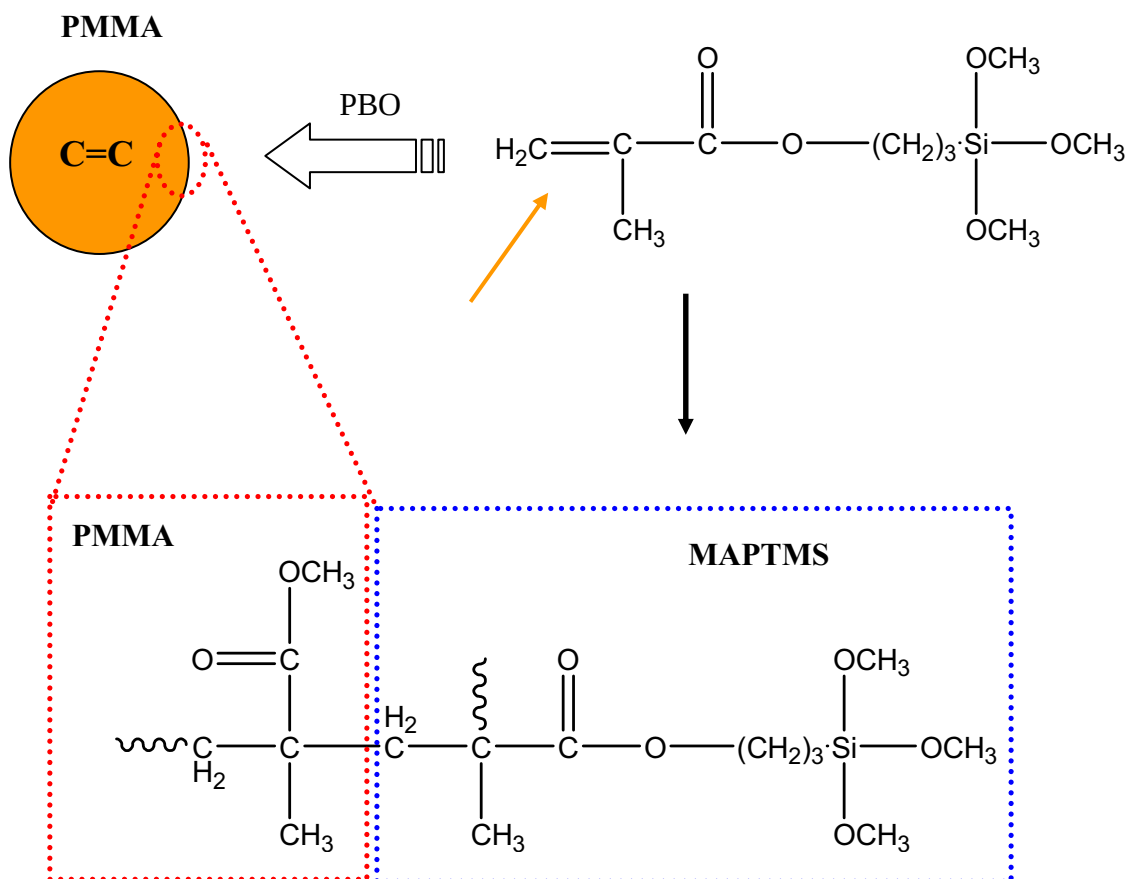


Figura 82: Reação de polimerização do MAPTMS com o pó acrílico.

Assim como na resina acrílica, a reação de polimerização radicalar é contínua, desta forma, continua a ocorrer com o passar do tempo, até que todo o monômero tenha sido consumido.

Pretende-se realizar subsequente, novos testes com diferentes proporções do agente compatibilizante para um acompanhamento mais detalhado da cinética de polimerização.

4.4. Caracterização morfológica das blendas e do sistema PMMA-(MAPTMS)

4.4.1. Caracterização morfológica das blendas de PDMS-PMMA

Na Figura 83 são apresentadas as fotografias da blenda de PDMS-PMMA e da resina acrílica.

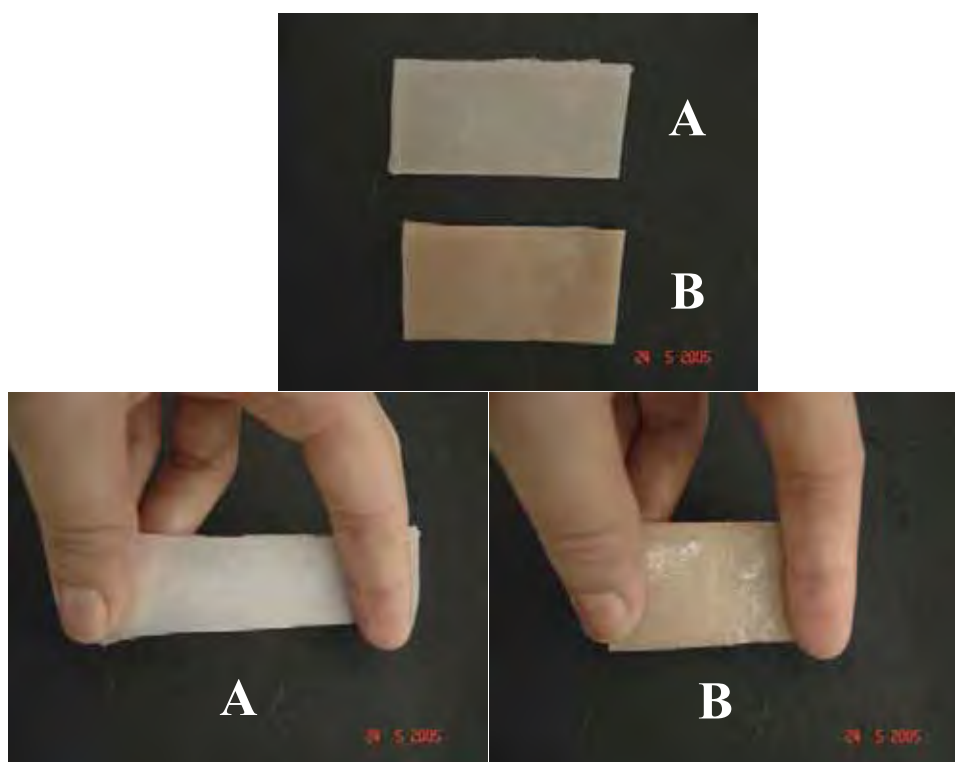


Figura 83: Fotografias das amostras: (A) Blenda de PDMS-PMMA e (B) Resina acrílica.

Macroscopicamente temos materiais homogêneos, tanto para a blenda quanto para a resina acrílica. É notável a diferença quanto à flexibilidade da blenda em relação à resina acrílica, visto que a primeira possui uma matriz elastomérica.

Durante o decorrer da pesquisa foram realizadas diversas análises de microscopia eletrônica de varredura para investigação da morfologia das blendas preparadas. Tanto a superfície, quanto a superfícies de fratura realizadas em duas temperaturas foram devidamente investigadas. Foram obtidas micrografias das superfícies de fraturas realizadas acima da temperatura de transição vítrea do PDMS a 298K, e de fraturas realizadas abaixo desta, a 77K, com a imersão da amostra em nitrogênio líquido.

Análises de raios-X e mapeamentos elementares em diferentes regiões das blendas poliméricas também foram realizados.

Na Figura 84 é apresentada uma micrografia da superfície de fratura ($T=298K$) da blenda de PDMS-PMMA com 12,5% (PMMA/PDMS).

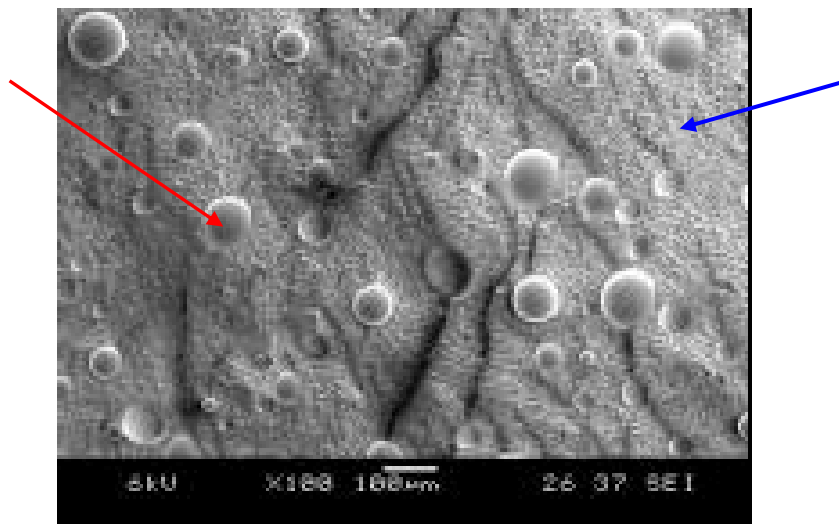


Figura 84: Micrografia da blenda de PDMS-PMMA 12,5%.

Foi possível observar uma separação de fases, entre a fase do PMMA e do PDMS (Figura 84). Nota-se claramente na micrografia duas diferentes morfologias. Partículas esféricas (seta vermelha) dispostas em uma matriz de aspecto rugoso (seta azul).

Foi observada uma maior área ocupada pelas esferas de PMMA nas blendas com 25,0% (PMMA/PDMS), sendo $\sim 7,92\%$, em relação às blendas com 12,5% (PMMA/PDMS), onde esta área foi de $\sim 4,44\%$.

É possível observar que com o aumento da percentagem de PMMA o número de esferas dispersa na matriz aumenta. Foram realizadas análises de raios-X, onde os elementos carbono, oxigênio e silício foram detectados. Com isto, realizou-se o mapeamento elementar (Figura 85), onde são apresentados os mapeamentos elementares para o carbono, oxigênio, silício da superfície de fratura da blenda de PDMS-PMMA com 12,5% (PMMA/PDMS). A fratura foi realizada à temperatura ambiente.

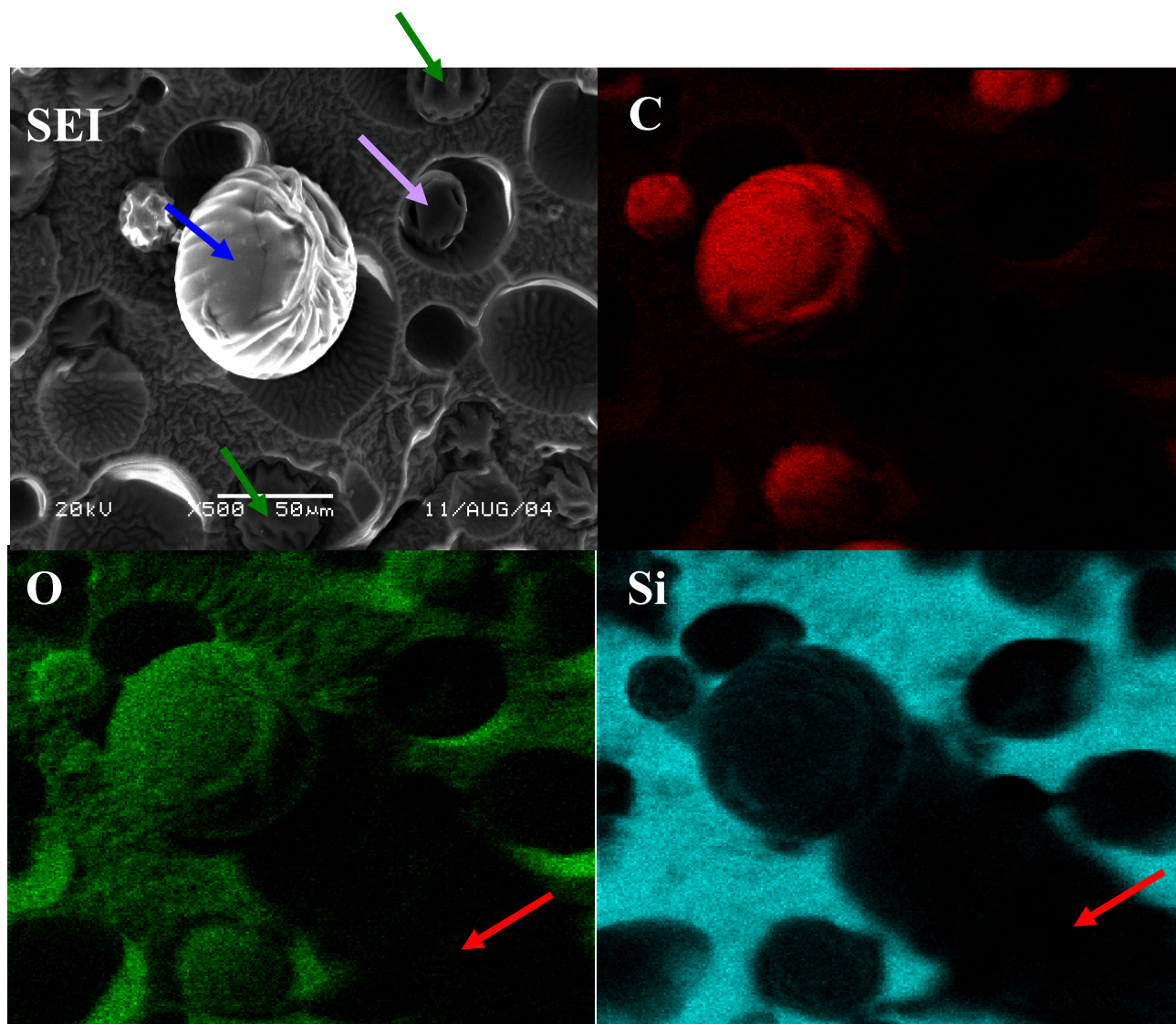


Figura 85: Imagem de SEI e mapeamentos para os elementos carbono, oxigênio e silício - Blenda de PDMS – PMMA (12,5%).

A Figura 85 mostra que tanto as esferas, quanto a matriz apresentam carbono em sua composição. Entretanto, este elemento é mais abundante nas partículas. Pontos de menor intensidade, relacionados ao carbono, são observados também em toda a extensão da amostra. O

teor desse elemento é 60% no PMMA e 32,43% no PDMS. O oxigênio também é detectado na matriz e nas esferas em proporção semelhante. Em relação ao silício, este é detectado apenas na matriz. Portanto, as esferas são constituídas de PMMA e a matriz corresponde à rede de PDMS.

Foram observadas regiões (setas vermelhas) tanto no mapeamento de oxigênio, quanto no mapeamento de silício, onde não foi possível detectar nenhum elemento. Isto ocorreu por causa da posição do detector em relação à amostra, de forma que os elétrons gerados por esta região não são detectados por ele. A esfera em destaque (seta azul), por estar acima do plano da matriz, contribuiu significativamente para que os elétrons secundários gerados por esta região não fossem detectados. O detector é localizado acima e do lado esquerdo da amostra.

As esferas de PMMA (setas verdes e seta lilás) estão localizadas em “buracos” da matriz de PDMS. As esferas indicadas pelas setas verdes puderam ser observadas no mapeamento de carbono, porém isto não foi possível com a esfera indicada pela seta lilás. Isto ocorreu porque esta se encontra abaixo do plano da matriz e próxima a esfera indicada pela seta azul, o que impede a chegada dos elétrons ao detector, como citado anteriormente.

4.4.2. Caracterização morfológica do sistema PMMA-(MAPTMS)

Foram preparadas amostras pela mistura do pó acrílico com o organosilano com diferentes percentagens em massa. Na Figura 86 são apresentadas micrografias destas amostras. As imagens das micrografias 86 (A) e 86 (B) foram de amostras preparadas com 17% (m/m) do organosilano, a da micrografia 86 (C) foram utilizados 24% (m/m) e da micrografia 86 (D) foram utilizados 34% (m/m).

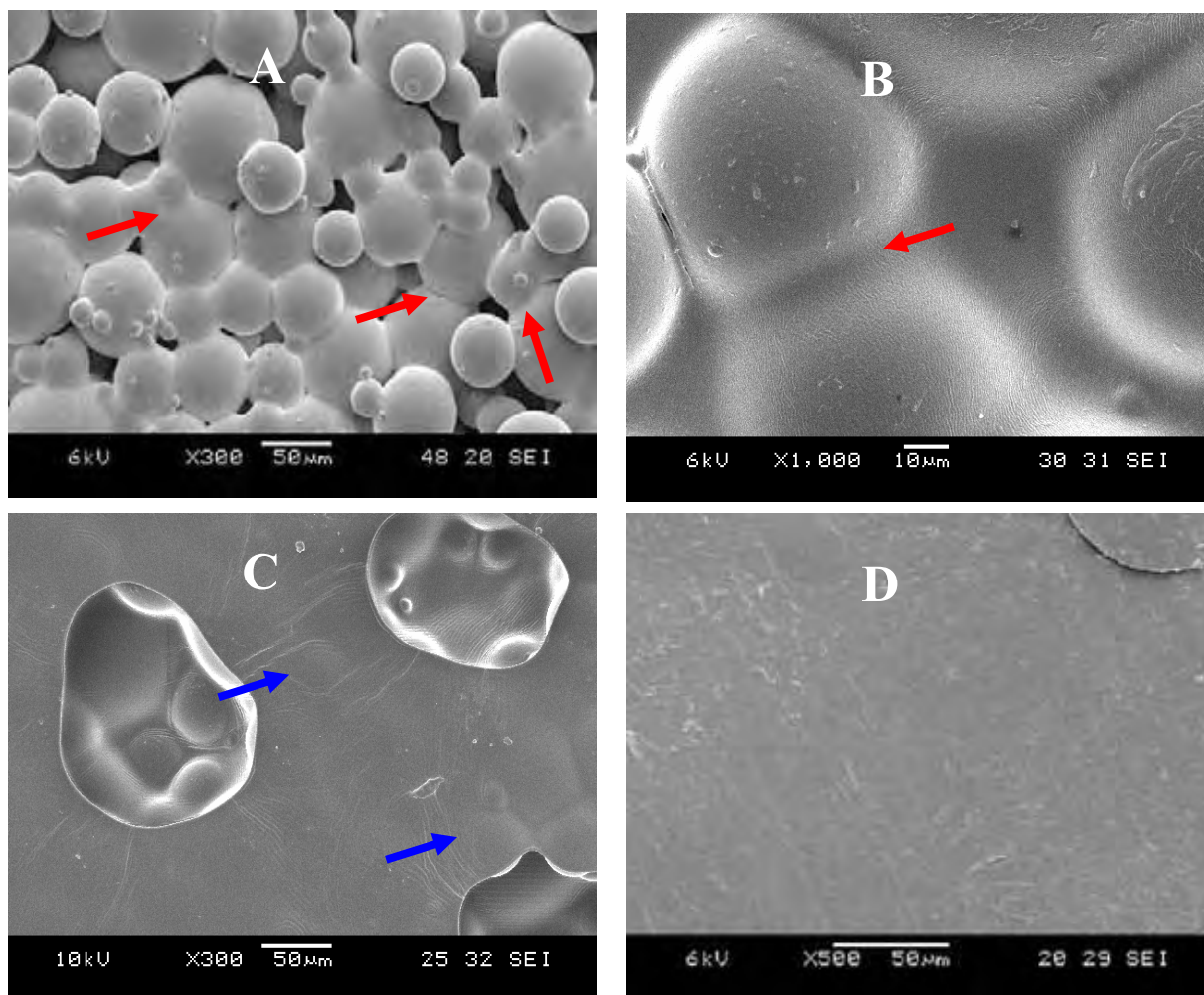


Figura 86: Micrografias da superfície do sistema PMMA-(MAPTMS) com diferentes teores de organosilano: (A) 17% (300x), (B) 17% (1000x), (C) 24% (300x) e (D) 34% (500x).

Foi possível observar que o organosilano reage com o pó acrílico, formando macroscopicamente filmes homogêneos de PMMA-(MAPTMS). Dependendo da percentagem de organosilano, os filmes podem se apresentar com a superfície densa ou porosa.

Nas Figuras 86 (A) e (B) em que foi utilizado menor teor de organosilano a integridade das esferas é mantida, mas percebe-se claramente, a ocorrência de coalescência em diversos sítios onde as esferas se tocam (indicadas pelas setas vermelhas), indicando que houve reação.

Na micrografia 86 (C) temos uma superfície lisa em algumas regiões, com pequenas elevações (indicadas pelas setas azuis), indicando que há esferas de PMMA embaixo desta superfície lisa que não reagiram totalmente com o organosilano. Em alguns pontos distribuídos aleatoriamente podem ser vistos “buracos” contendo essas esferas.

Na micrografia 86 (D) a superfície do filme de PMMA-(MAPTMS) apresentou-se lisa e uniforme. As esferas de PMMA reagiram com o organosilano adicionado perdendo a sua integridade.

Foram, nesta etapa, realizados mapeamentos elementares dos sistemas de PMMA-(MAPTMS). Um deles encontra-se apresentado na Figura 87.

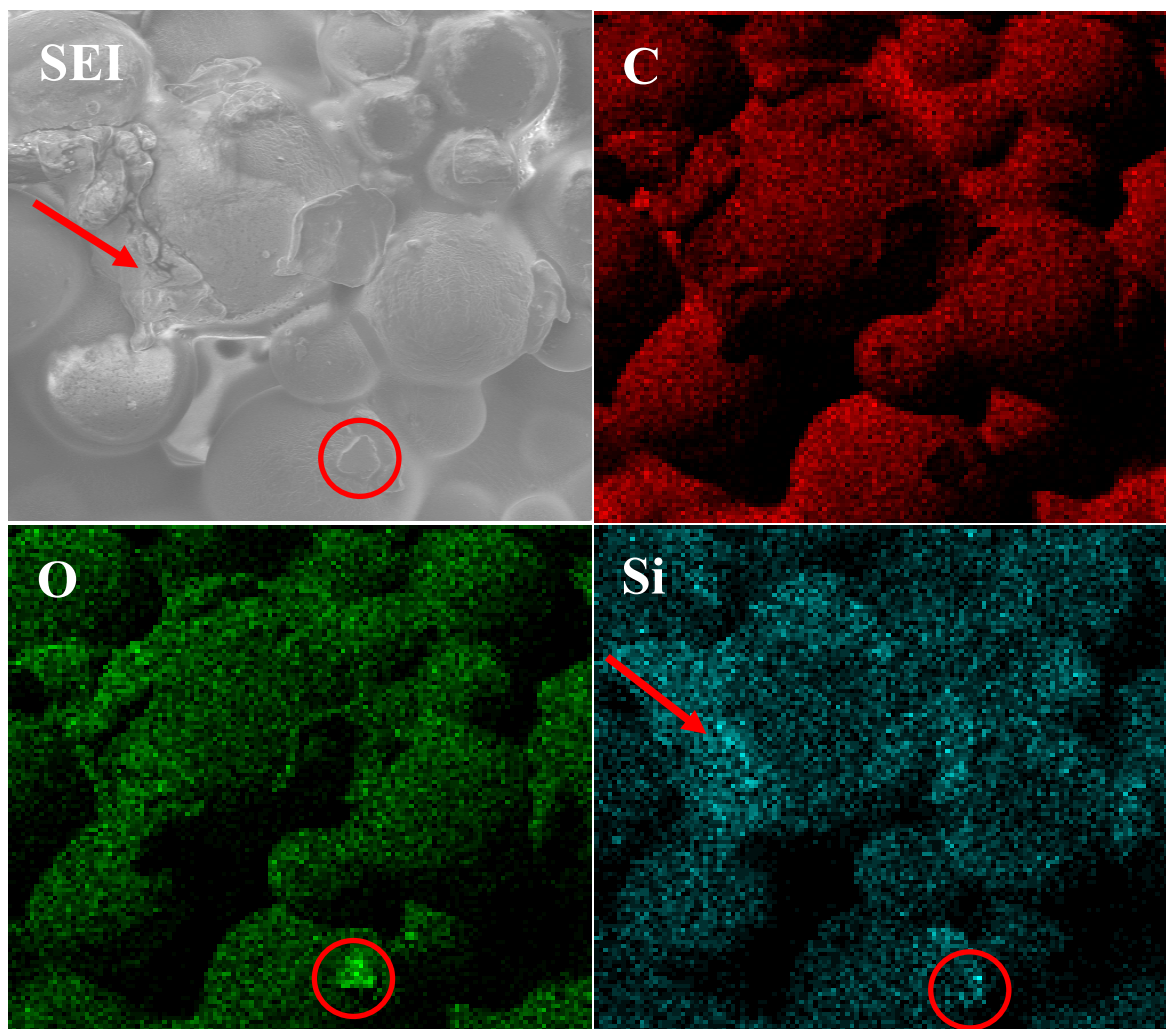


Figura 87: Imagem de SEI e mapeamentos elementares de um filme de PMMA-(MAPTMS).

O mapeamento elemental foi realizado em um dos filmes onde a integridade de algumas das esferas ainda é mantida. Com isto, é possível observar claramente a interação entre o organosilano e o polímero. É observado que o silício encontra-se disperso sobre a superfície da esfera e pontos muito mais intensos são observados onde há a formação de aglomerados, indicando se tratar do MAPTMS (ver destaque em vermelho).

Em seguida serão apresentadas as micrografias das blendas com 25,0% (PMMA/PDMS). Na Figura 88 são apresentadas as micrografias das superfícies das blendas, onde (A) corresponde às amostras sem o MAPTMS e (B) corresponde às amostras com o MAPTMS.

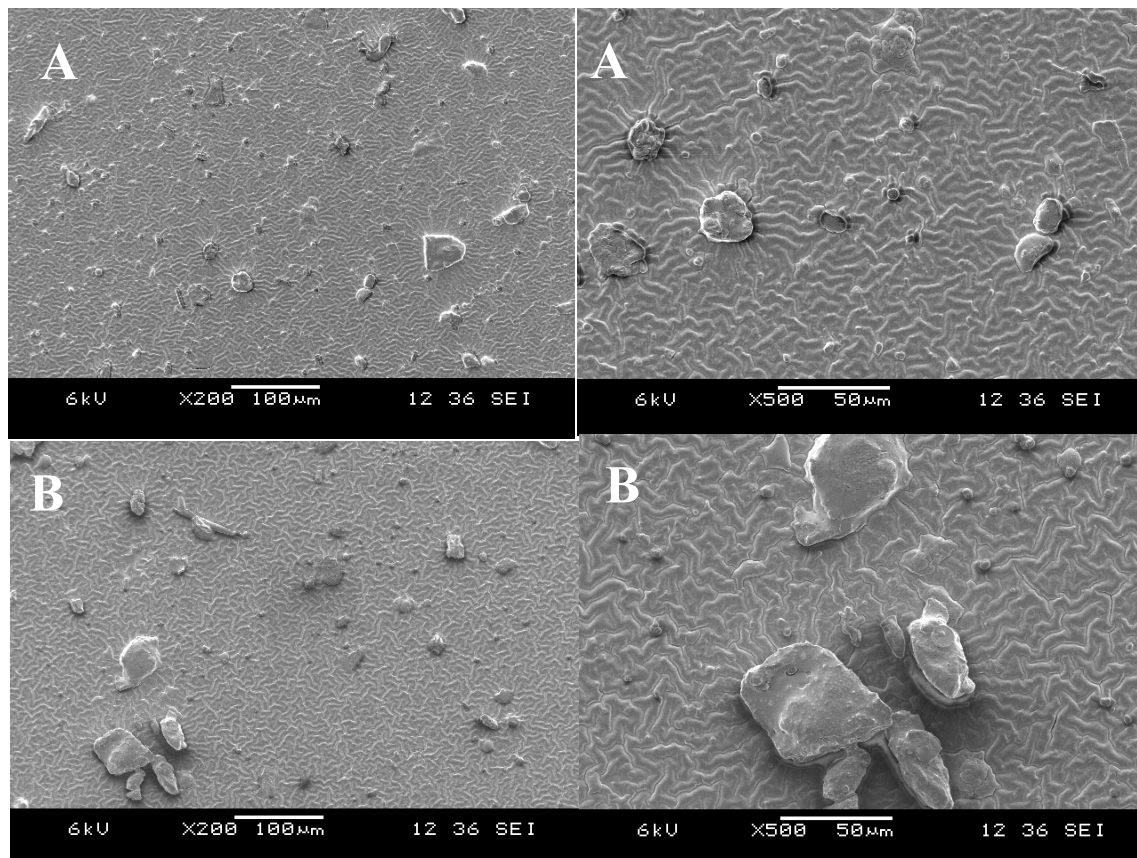


Figura 88: Micrografias da superfície das blendas de PDMS-PMMA 25,0% (A) Sem MAPTMS (200x e 500x) e (B) Com MAPTMS (200x e 500x).

As superfícies das blendas com 25,0% (PMMA/PDMS) apresentaram uma matriz com morfologia rugosa característica do PDMS e aglomerados sem forma definida distribuídos aleatoriamente. Não houve diferença entre a morfologia da superfície das blendas sem e com a adição do compatibilizante.

Mapeamentos elementares foram realizados nas superfícies, onde os elementos encontram-se distribuídos sobre toda a superfície, não apresentando uma segregação de fases.

Na Figura 89 são apresentadas as micrografias das superfícies de fraturas, realizadas a temperatura ambiente, das blendas com 25,0% (PMMA/PDMS), onde (A) corresponde às amostras sem o MAPTMS e (B) corresponde às amostras com o MAPTMS (preparadas pelo método A).

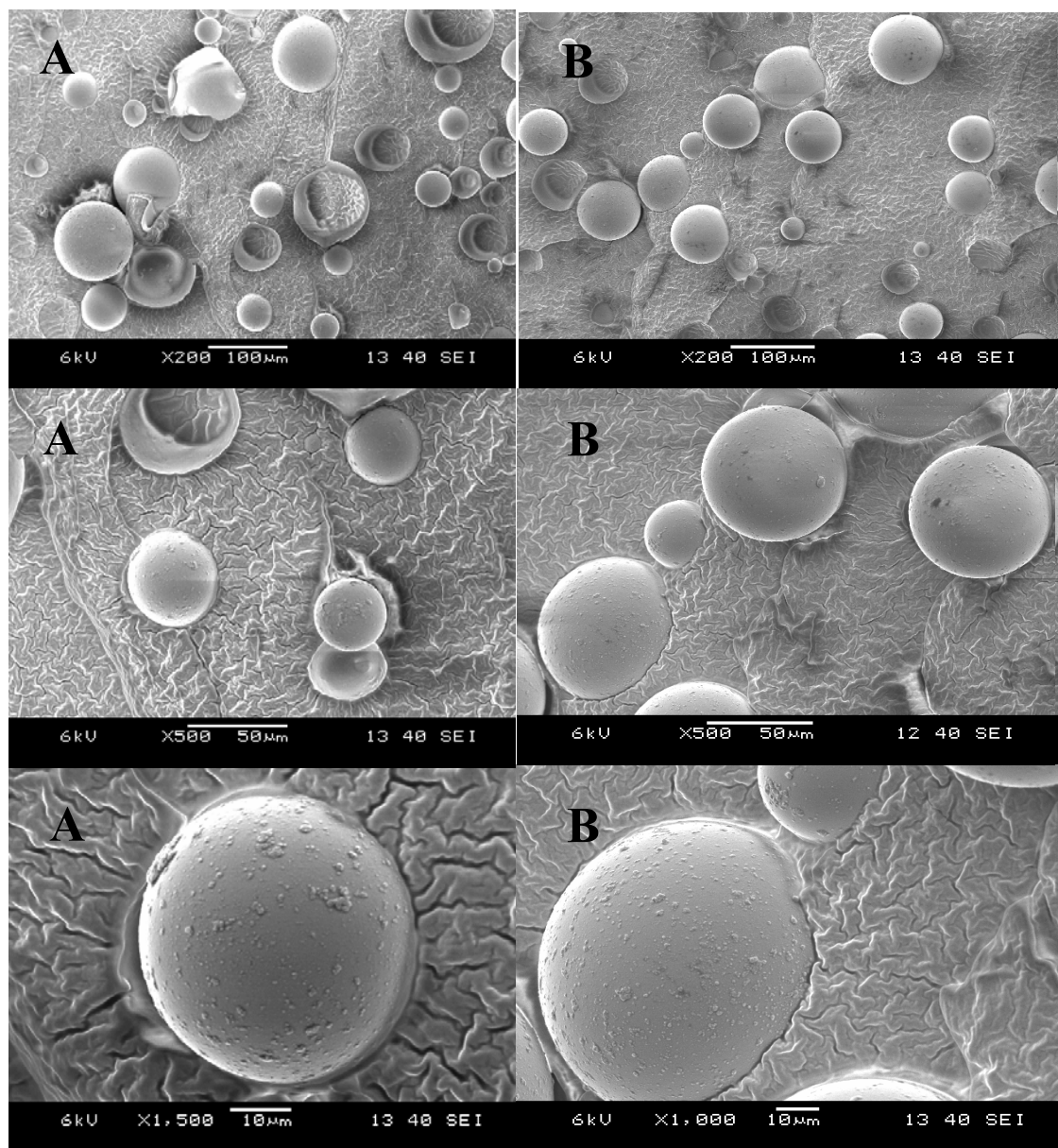


Figura 89: Micrografias da superfície de fratura (298K) das blendas de PDMS-PMMA 25,0%: coluna à esquerda (A) Sem MAPTMS e coluna à direita (B) Com MAPTMS.

Foi possível observar duas fases definidas. Não foi possível observar diferenças na morfologia das superfícies de fratura das amostras sem e com o compatibilizante. Não foram observadas diferenças na morfologia entre as metodologias **A** e **B**.

Na Figura 90 são apresentadas as micrografias das superfícies de fraturas, realizadas a 77K, das blendas com 25,0% (PMMA/PDMS), onde (A) corresponde às amostras sem o MAPTMS e (B) corresponde às amostras com o MAPTMS.

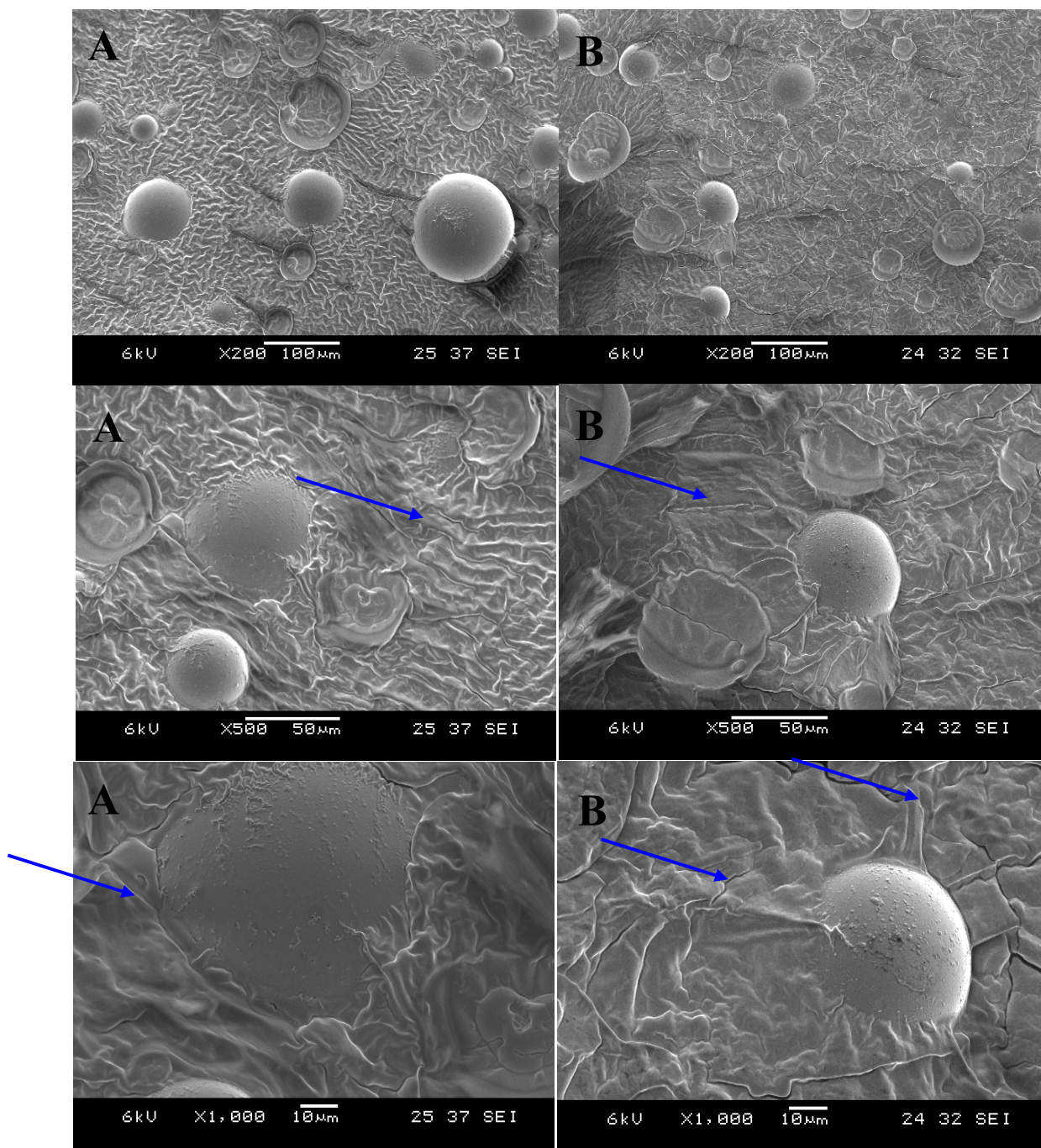


Figura 90: Micrografias da superfície de fratura (77K) das blendas de PDMS-PMMA 25,0%: coluna à esquerda (A) Sem MAPTMS e coluna à direita (B) Com MAPTMS.

Pelas fraturas realizadas a 77K é possível observar a morfologia das blendas sem que ocorra deformação elástica da mesma. Foi possível notar que a superfície da matriz apresentou-se menos rugosa (ver as setas azuis) em relação à fratura realizada a temperatura ambiente.

Não foram observadas diferenças na morfologia das superfícies de fraturas (77K) das blendas sem e com o MAPTMS.

As amostras preparadas com 12,5% (PMMA/PDMS) apresentaram morfologias semelhantes as apresentadas. Não foram observadas diferenças significativas entre a morfologia das superfícies de fratura (298K) das blendas com 12,5% (PMMA/PDMS), sem e com o organosilano.

4.4.3. Caracterização morfológica das blendas com MAPTMS e água

Foram adquiridas imagens das blendas preparadas com adição do agente compatibilizante e água. Na Figura 91 é apresentada a micrografia da superfície de fratura, realizada a 77K, da blendas de 12,5% (PMMA/PDMS), relação de 1:3 de MAPTMS:água e preparada pela metodologia C.

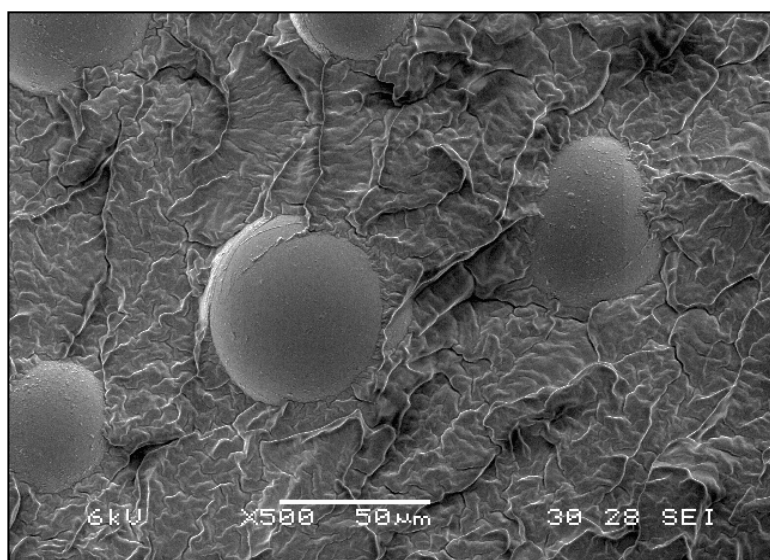


Figura 91: Imagem de SEI da blenda de PDMS-PMMA com PMMA, MAPTMS, Água (Fratura criogênica).

As morfologias das blendas com adição de água apresentaram-se semelhantes às blendas sem a adição de água.

Foram realizados testes com a adição de quantidade maior de água, utilizando uma relação de 1:60 de MAPTMS:água. Na Figura 92 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura destas blendas.

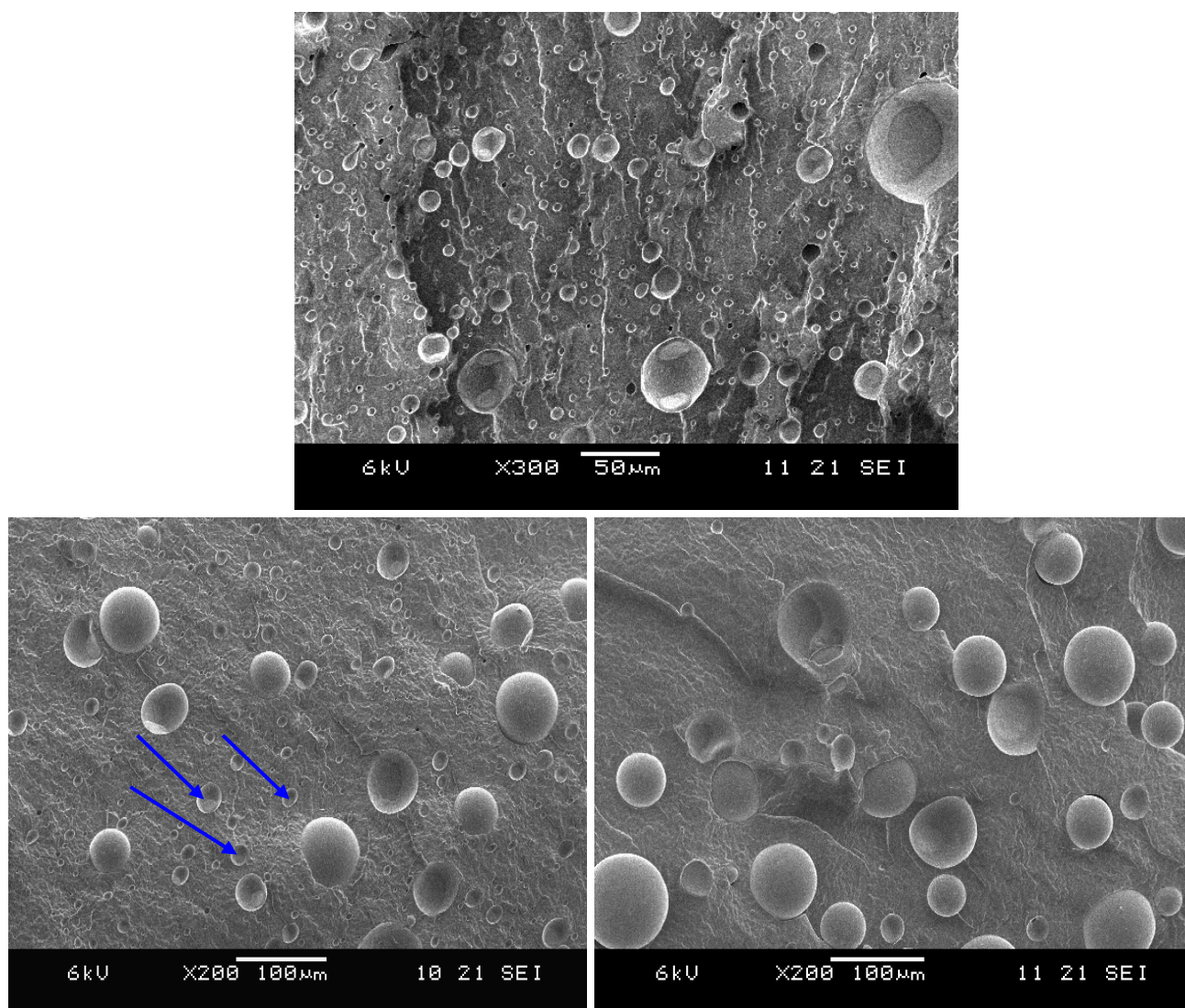


Figura 92: Imagem de SEI da blenda de PDMS-PMMA com MAPTMS e água (1:60).

Foi possível notar que a adição desta quantidade de água alterou a morfologia da matriz de PDMS, com a formação de poros (setas azuis). Estes poros podem alterar as propriedades físicas da blenda. Porém, vale ressaltar que não foram observados poros nas blendas preparadas com menores quantidades de água (MAPTMS:água de 1:3 e 1:6)

4.5. Caracterização por TGA, DSC e IV

4.5.1 TGA

A termogravimetria (TGA) ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura^{1,7,8}.

Na Figura 93 são apresentadas as curvas termogravimétricas do PDMS, das blendas PDMS-PMMA com 12,5 e 25,0% (PMMA/PDMS) e da resina acrílica.

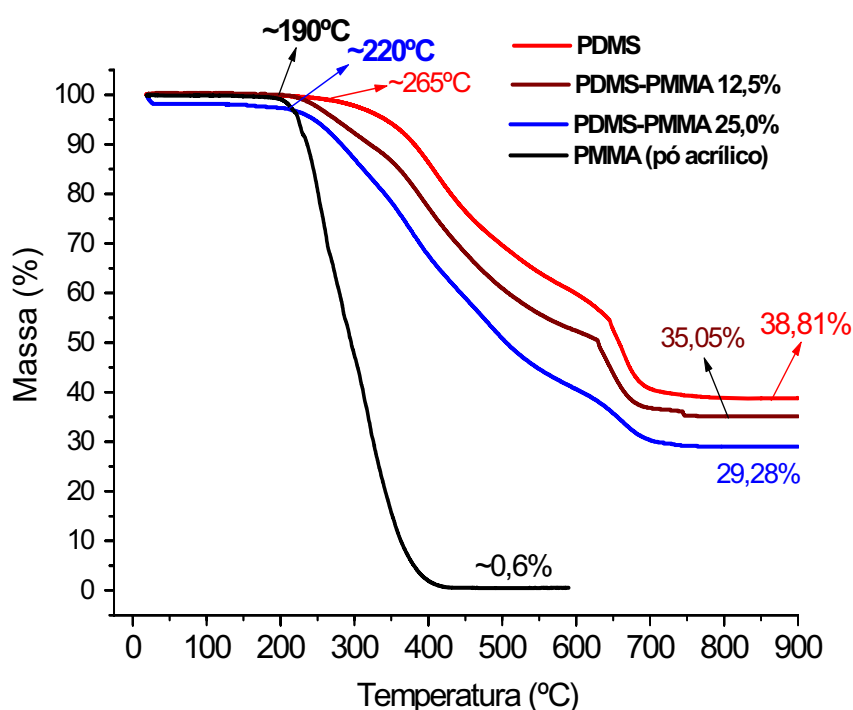


Figura 93: TGA dos polímeros puros e de uma das blendas de PDMS-PMMA, sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

Foi possível observar que os perfis de decomposição das blendas de PDMS-PMMA encontram-se entre os perfis de decomposição do PDMS e do PMMA, mostrando que as blendas possuem propriedades térmicas intermediárias entre os polímeros que a compõe¹⁵⁷.

A temperatura inicial de decomposição térmica do PDMS apresentada foi de ~265°C, gerando um resíduo de 38,81%, enquanto o PMMA iniciou sua decomposição térmica em 192°C, gerando um resíduo de ~0,6%. As blendas poliméricas apresentaram como temperatura inicial de decomposição térmica ~220°C e geraram resíduos de 35,05% e 29,28%, respectivamente.

A fase PMMA, na blenda, não inicia sua degradação térmica em 190°C. Como o PMMA está disperso na matriz de PDMS a sua degradação é mais demorada, devido a necessidade de difusão do calor na matriz de PDMS para que atinja o PMMA. A estabilidade térmica da blenda é diminuída em relação ao PDMS, devido à presença da fase PMMA, que é menos estável.

Na Figura 94 são apresentadas as análises termogravimétricas dos polímeros puros e dos sistemas polímero-compatibilizante.

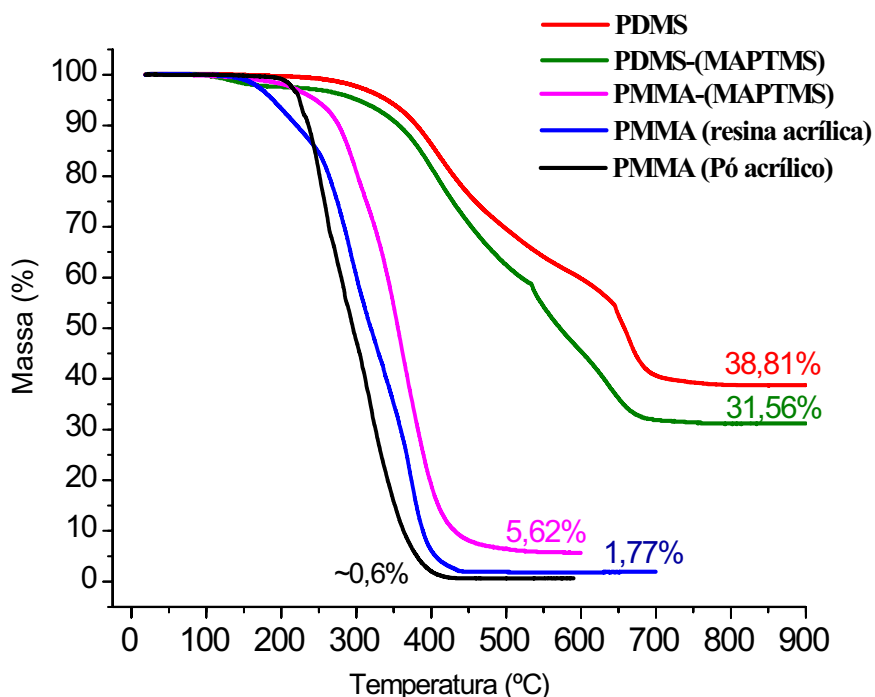


Figura 94: TGA do PMMA (esferas), PDMS, PMMA (resina acrílica), PMMA-(MAPTMS) e PDMS-(MAPTMS), sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

Foi possível observar que a reação do PMMA com o agente compatibilizante (em rosa) gera um material acrílico de maior estabilidade que a resina acrílica obtida pela mistura do PMMA com o líquido acrílico (em azul). A primeira decomposição térmica da resina acrílica (em azul) foi associada à evaporação dos monômeros que não reagiram durante a polimerização.

O sistema PMMA-(MAPTMS) também apresenta uma menor perda de massa total (~94,38%) comparada com a da resina acrílica (~98,23%). A menor perda de massa observada para o sistema PMMA-(MAPTMS), em relação ao da resina acrílica, ocorre devido à formação de sílica como resíduo. Esta sílica é gerada a partir da decomposição dos grupos metóxis do MAPTMS.

A adição do MAPTMS à matriz de PDMS (em verde) diminuiu a estabilidade térmica da matriz (em vermelho), porém em pequena proporção. O PDMS gerou 38,81% de resíduos e o

sistema PDMS-(MAPTMS) gerou um resíduo de 31,56%. Eram esperados 36,90% de resíduos, com isto, sugere-se que a adição do organosilano promoveu alterações no grau de reticulação do PDMS, gerando cadeias mais suscetíveis a decomposição térmica.

A análise termogravimétrica do MAPTMS, como mostrado anteriormente na Figura 74, mostra apenas uma perda de massa significativa (98,0%) entre 92-200°C. Para o sistema PDMS-MAPTMS, a primeira perda de massa observada foi, desta forma, associada à evaporação do MAPTMS que não interagiu com a rede polimérica de PDMS formada. Esta perda equivale a ~2,0%, com isto, podemos afirmar que mais de 50% do compatibilizante adicionado foi incorporado à matriz de silicone (5% de MAPTMS foram adicionados).

Nas Figuras 95 e 96 são apresentadas as análises termogravimétricas das blendas de PDMS-PMMA preparadas pelas metodologias **A** e **B**. Para as blendas sem o agente compatibilizante metodologias análogas as metodologias **A** e **B** (sem o MAPTMS) também foram empregadas.

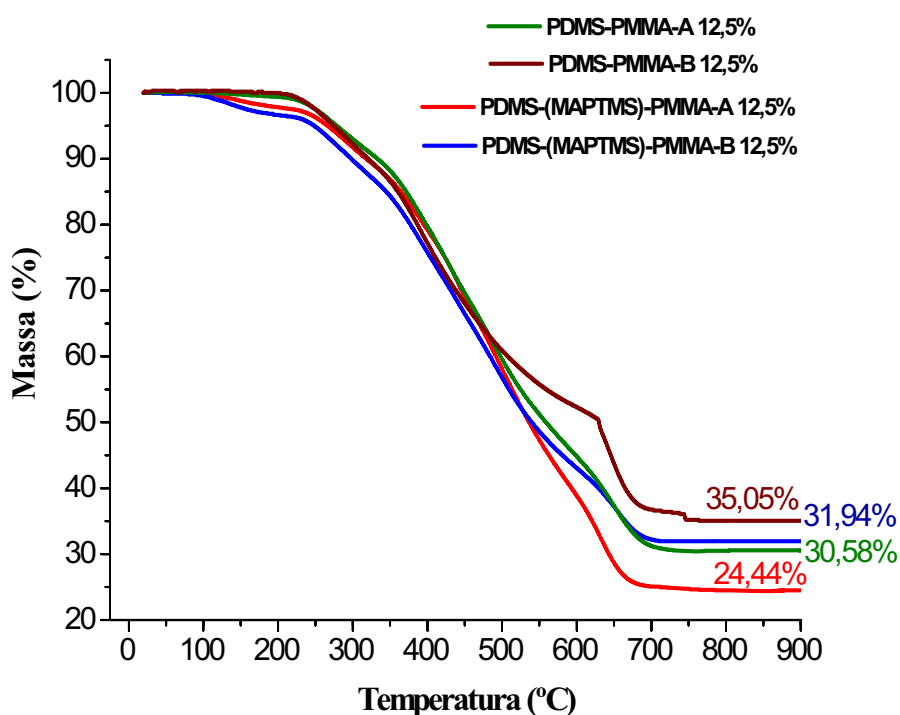


Figura 95: TGA das blendas de PDMS-PMMA 12,5%, sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

A decomposição térmica das blendas poliméricas sem o agente compatibilizante foi dominada pela fase PDMS, iniciando-se em aproximadamente 220°C. Para as blendas com o

agente compatibilizante, a primeira perda de massa refere-se a evaporação do organosilano que não interagiu com matriz de PDMS.

Foi observado que as blendas preparadas pela metodologia **B** apresentaram uma menor perda de massa final (gerando uma maior percentagem de resíduos) do que as blendas preparadas pela metodologia **A**. Na metodologia **A**, o MAPTMS é adicionado ao pré-polímero A, antes da adição do PMMA. Em seguida, o PMMA é adicionado e posteriormente o pré-polímero B para reticulação do PDMS. O tempo de reação entre os componentes é de 5 min. Enquanto que, na metodologia **B**, o PMMA é adicionado ao pré-polímero A, anteriormente ao MAPTMS. Em seguida o MAPTMS é adicionado e um tempo de reação de 30 min é requerido. Após este período o pré-polímero B é adicionado para reticulação.

Uma maior quantidade de resíduos gerados pela metodologia **B** pode ter ocorrido devido ao maior tempo de reação fornecido por esta metodologia, entre o pré-polímero A, PMMA e MAPTMS, para as amostras com o compatibilizante e entre o pré-polímero A e o PMMA, para as amostras sem o compatibilizante. Desta forma, ocorre uma maior interação das superfícies das esferas com as cadeias poliméricas do pré-polímero. Sugere-se, então, que pode ter ocorrido uma ligação entre os grupamentos terminais vinílicos do pré-polímero de silicone com os grupamentos vinílicos presentes na superfície das esferas.

A diferença entre a metodologia **A** e **B** é mais significativa quando se adiciona o compatibilizante. A blenda com compatibilizante, preparada pela metodologia **B**, gerou 7,5% a mais de resíduos do que a blenda com compatibilizante preparada pela metodologia **A** (Figura 95).

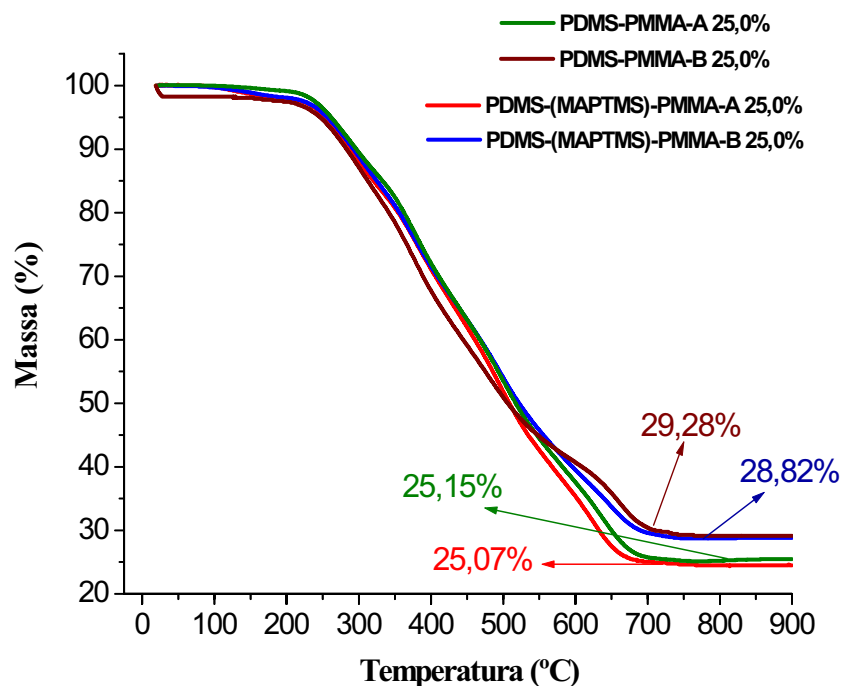


Figura 96: TGA das blendas de PDMS-PMMA 25,0% sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

Para as blendas poliméricas com 25,0% (PMMA/PDMS), foi observado comportamento semelhante aos da blenda com 12,50% (PMMA/PDMS). As blendas poliméricas preparadas pela metodologia **B** obtiveram temperatura final de decomposição maior do que aquelas preparadas pela metodologia **A**, além de que apresentaram perdas de massa finais menores.

A blenda de PDMS-PMMA, sem o compatibilizante, preparada pela metodologia **B** gerou 4,13% a mais de resíduos do que esta blenda preparada pela metodologia **A**. Assim com para as blendas com o compatibilizante, onde a amostra preparada pela metodologia **B** gerou 3,75% a mais de resíduos. Isto indica que a metodologia **B** promoveu uma maior interação entre as fases poliméricas. Contudo, sugere-se que um tempo maior de reação é necessário para uma melhor compatibilização das fases.

Na Tabela 23 são apresentados os valores teóricos e experimentais de resíduos gerados durante a análise termogravimétrica para efeito comparativo. Para cálculo dos valores teóricos foram considerados os resíduos gerados pela análise dos componentes puros (38,81% para o PDMS, 0,6% para o PMMA e 0,7% para o MAPTMS) obtidos neste estudo. Se não há interação entre os componentes da blenda, a percentagem de resíduos gerados será equivalente à soma dos resíduos gerados pelos componentes individualmente. Com base nisto, o resíduo teórico foi calculado pela soma dos resíduos esperados para cada componente em cada uma das amostras.

Tabela 23: Percentagens (%) de resíduos gerados durante a análise termogravimétrica.

Blendas	Resíduo teórico (%)	Resíduo experimental (%) (MET A)	Re-Rt (MET A)	Resíduo experimental (%) (MET B)	Re-Rt (MET B)
PDMS-PMMA 12,5%	34,61%	30,58%	-4,03%	35,05%	+0,44%
PDMS-PMMA 25,0%	31,17%	25,15%	-6,02%	29,28%	-1,89%
PDMS-(MAPTMS)-PMMA 12,5%	33,07%	24,44%	-8,63%	31,94%	-1,13%
PDMS-(MAPTMS)-PMMA 25,0%	29,96%	25,07%	-4,89%	28,82%	-1,14%

Pelos valores obtidos foi possível perceber que os mecanismos de degradação térmica das blendas poliméricas preparadas pela metodologia A são diferentes dos mecanismos dos polímeros puros. Nesta metodologia, os resíduos experimentais foram menores do que os teóricos, tanto para as blendas sem quanto para as blendas com o MAPTMS, com exceção da amostra com 12,5% (PMMA/PDMS), sem o agente compatibilizante, metodologia A.

As blendas preparadas pela metodologia B geraram resíduos muito próximos aos valores teóricos: +0,44% e - 1,89% para as amostra sem o agente compatibilizante e -1,13% e -1,14% para as amostras com o agente compatibilizante.

4.5.2 DSC

Nesta etapa, foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial do sistema PDMS-(MAPTMS) e das blendas poliméricas obtidas pelas metodologias **A** e **B**. Na Figura 97 são apresentados para efeito comparativo os termogramas do PDMS e do sistema PDMS-(MAPTMS).

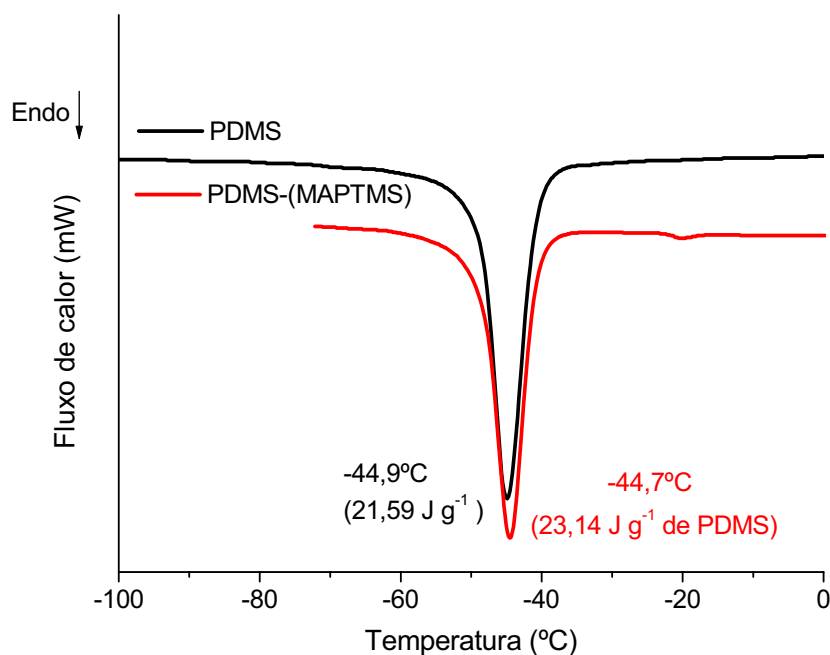


Figura 97: DSC do PDMS e do sistema PDMS-(MAPTMS) sob fluxo de nitrogênio 50mL min⁻¹.

O valor da temperatura de fusão cristalina do PDMS (T_m) permaneceu inalterado, sendo -44,9°C para o PDMS e -44,7°C para o sistema PDMS-(MAPTMS). Porém, ocorreu um pequeno aumento no calor absorvido durante a fusão cristalina da fase PDMS, passando de 21,59 J g⁻¹, observado para o PDMS puro, para 23,14 J g⁻¹, observado para o sistema PDMS-(MAPTMS). Este pequeno aumento infere que a presença do organosilano faz com que haja a formação de um maior número de cristalitos durante o resfriamento da amostra, ou de cristalitos mais organizados, que requerem uma maior quantidade de calor para a sua fusão^{131,150}.

Na Tabela 24 são apresentados os valores das temperaturas e calores envolvidos na fusão cristalina do PDMS nas blendas poliméricas de PDMS-PMMA.

Tabela 24: Valores das temperaturas e calores da fusão cristalina do PDMS nas blendas de PDMS-PMMA.

Amostras	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹ de PDMS)
PDMS	-44,90	21,59
PDMS-(MAPTMS)	-44,70	23,14
PDMS-PMMA-A 12,5%	-45,99	28,22
PDMS-PMMA-A 25,0%	-43,80	24,71
PDMS-PMMA-B 12,5%	-45,93	23,42
PDMS-PMMA-B 25,0%	-44,58	25,36
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 12,5%	-46,59	23,11
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 25,0%	-45,26	21,16
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 12,5%	-45,83	24,77
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 25,0%	-44,45	23,11

Foram observadas pequenas variações nas temperaturas de fusão cristalina (T_m) da fase PDMS nas blendas em relação ao PDMS puro (-44,9°C).

Os valores apresentaram-se entre -43,80°C (PDMS-PMMA-A 25,0%) e -46,59°C (para PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 12,5%).

Foram observados pequenos aumentos nos valores dos calores de fusão cristalina da fase PDMS nas blendas em relação ao PDMS puro, excetuando a blenda PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 25,0%.

A presença de uma segunda fase (imiscível) em polímeros semi-cristalinos pode alterar ou não a cristalinidade. Quando esta segunda fase altera o sistema, um aumento na cristalinidade é observado em consequência do aumento da taxa de nucleação⁷.

A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Na homogênea o alinhamento das cadeias poliméricas na massa fundida é resultante de um processo totalmente aleatório, enquanto na heterogênea esse alinhamento é catalisado pela presença de heterogeneidades, como observado nas blendas em estudo, pela presença da fase PMMA.

Observou-se que a presença da fase PMMA na matriz de PDMS, ocasionou, geralmente, um pequenos aumentos na cristalinidade do PDMS.

4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho

Nesta etapa, foi realizada a análise de absorção no infravermelho de uma das blendas de PDMS-PMMA com o compatibilizante. Na Figura 98 são apresentados os espectros para o PMMA, PDMS, MAPTMS e blenda de PDMS-PMMA com o compatibilizante (MAPTMS).

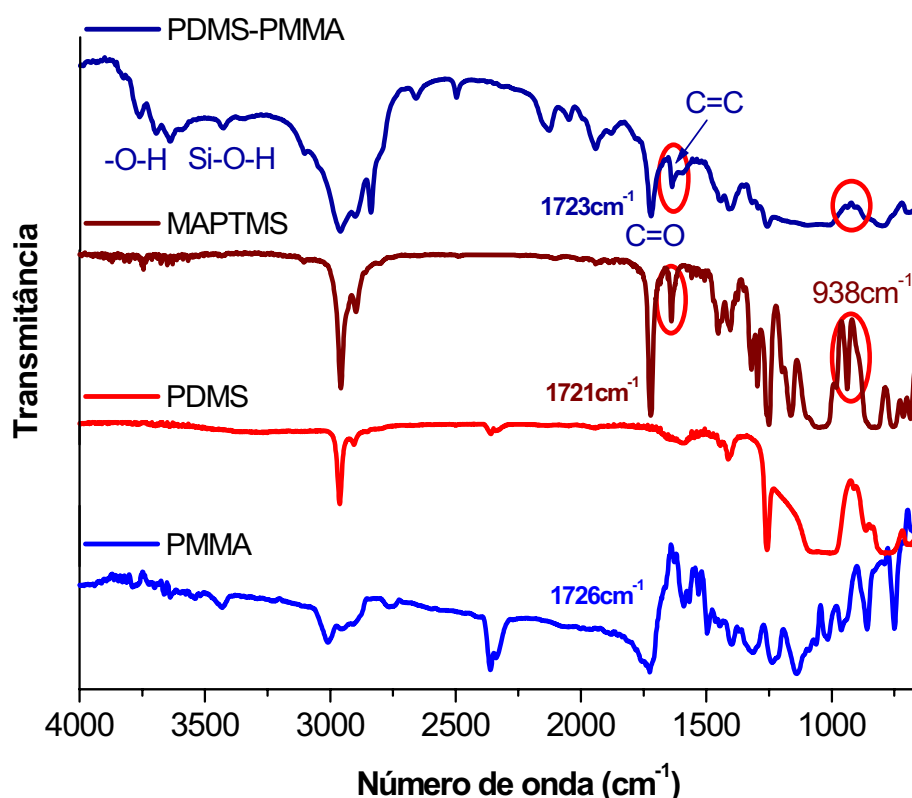


Figura 98: Espectros absorção do PMMA, PDMS, MAPTMS e blenda de PDMS-PMMA.

Pelo espectro de absorção no infravermelho da blenda polimérica com organosilano (Figura 98) foi possível observar a banda referente às ligações¹¹² C=C em $\sim 1650\text{cm}^{-1}$. Isto sugere que nem todo o organosilano adicionado reage com as partículas de PMMA, porém as moléculas do compatibilizante podem interagir na interface PDMS-PMMA, diminuindo a tensão interfacial e promovendo desta forma uma melhor adesão⁴⁶.

A banda C=C é alargada no espectro da blenda porque são observadas também as vibrações C=C dos grupamentos reativos do PDMS, que mesmo ao final do tempo de polimerização requerido (24 horas), estão presentes.

Foi também observada uma banda de baixa intensidade referente aos estiramentos axiais das ligações -OH ($\sim 3430\text{cm}^{-1}$). Estas podem ser oriundas da hidrólise dos grupamentos metóxio do agente compatibilizante (Figura 99), ou da sílica dispersa presente no PMMA.

Bandas em torno de 3750cm^{-1} são decorrentes de vibrações axiais O-H. Estas podem estar presentes também devido à hidrólise do agente compatibilizante (Figura 99), pois no PDMS estas não são observadas, bem como da absorção de umidade devido à diminuição do grau de hidrofobicidade pela adição do PMMA e do MAPTMS, como será apresentado e discutido no item 4.6. A adição do MAPTMS diminuiu o ângulo de contato do PDMS de $104,86^\circ$ para $84,44^\circ$, assim como a adição do PMMA e MAPTMS ao PDMS diminuiu o ângulo de $104,86^\circ$ para valores próximos a 93° . Esta diminuição do grau de hidrofobicidade é um fator favorável para a aplicação do material para confecção de próteses faciais, pois promove uma maior umectabilidade quando em contato com fluídos biológicos como o suor.

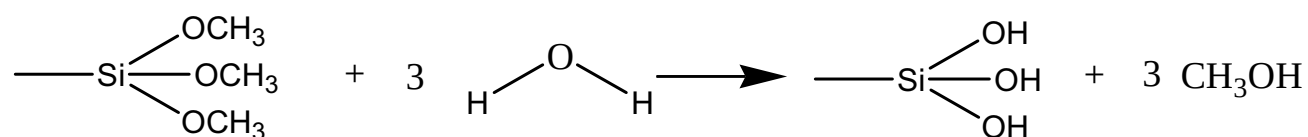


Figura 99: Reação de hidrólise do MAPTMS.

As bandas referentes às ligações Si-O-Si também se tornam mais alargadas. A banda em $\sim 938\text{cm}^{-1}$ (presente no organosilano referente às ligações -C-H de Si-OCH₃) não foram detectadas no espectro de absorção da blenda polimérica, sugerindo que estas possam ter sido hidrolisadas, gerando grupos silanóis.

4.6. Medidas de ângulo de contacto (AC)

Foram realizadas análises do ângulo de contato estático da água sob a superfície dos materiais em estudo. Em cada amostra foram realizadas três medidas em diferentes regiões, e em cada região o ângulo de contato foi determinado 180 vezes (180s). São determinados simultaneamente os ângulos de contato da direita e da esquerda da gota. Uma média destes também é registrada. Todos os valores e a média são calculados pelo *software*. Foi tomado como valor do ângulo de contato, o último valor registrado, que corresponde à estabilização da gota de água sob a superfície analisada.

Na Figura 100 são apresentados os gráficos de ângulo de contato ($^{\circ}$) em função do tempo(s).

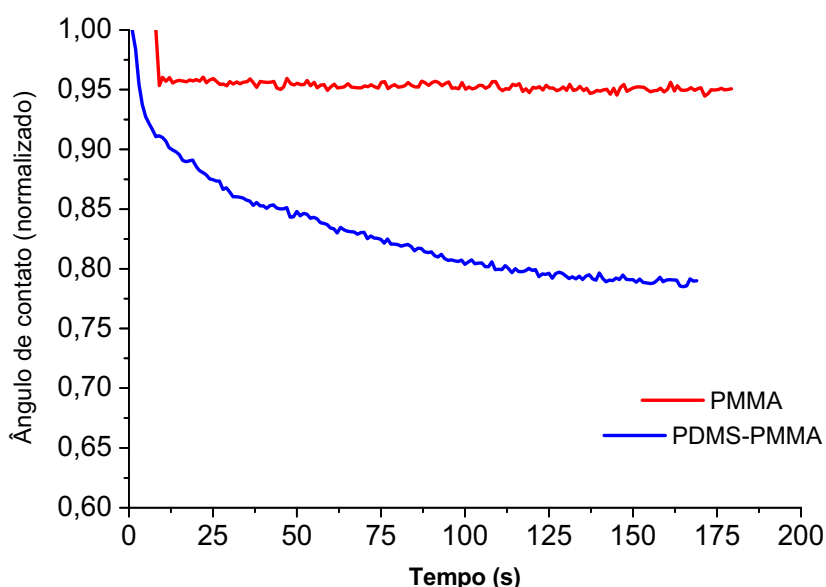


Figura 100: Ângulo de contato em função do tempo(s) - PMMA e PDMS-PMMA 25%.

Ao cair, a gota de água se acomoda sobre a superfície do material dependendo do seu grau de hidrofobicidade. É possível notar que em 180s, o valor do ângulo de contato medido já se encontra estabilizado para o polímero puro e para blenda de PDMS-PMMA.

A estabilização da gota sob a superfície do PMMA apresentou-se mais rápida do que para as blends, sugerindo que a superfície da blenda é mais hidrofóbica do que o PMMA. Na superfície menos hidrofóbica a estabilização é mais rápida devido a uma maior interação da gota de água com a mesma.

Para a blenda de PDMS-PMMA a gota cai e espalha-se lentamente sobre a superfície, até atingir um ponto de equilíbrio (~180s).

No decorrer das medidas é possível calcular os valores da altura e comprimento da base da gota de água que cai sob a superfície do material. Na Figura 101 são mostrados os gráficos que demonstram estes valores. Isto é importante para mostrar o perfil da acomodação da gota sob a superfície.

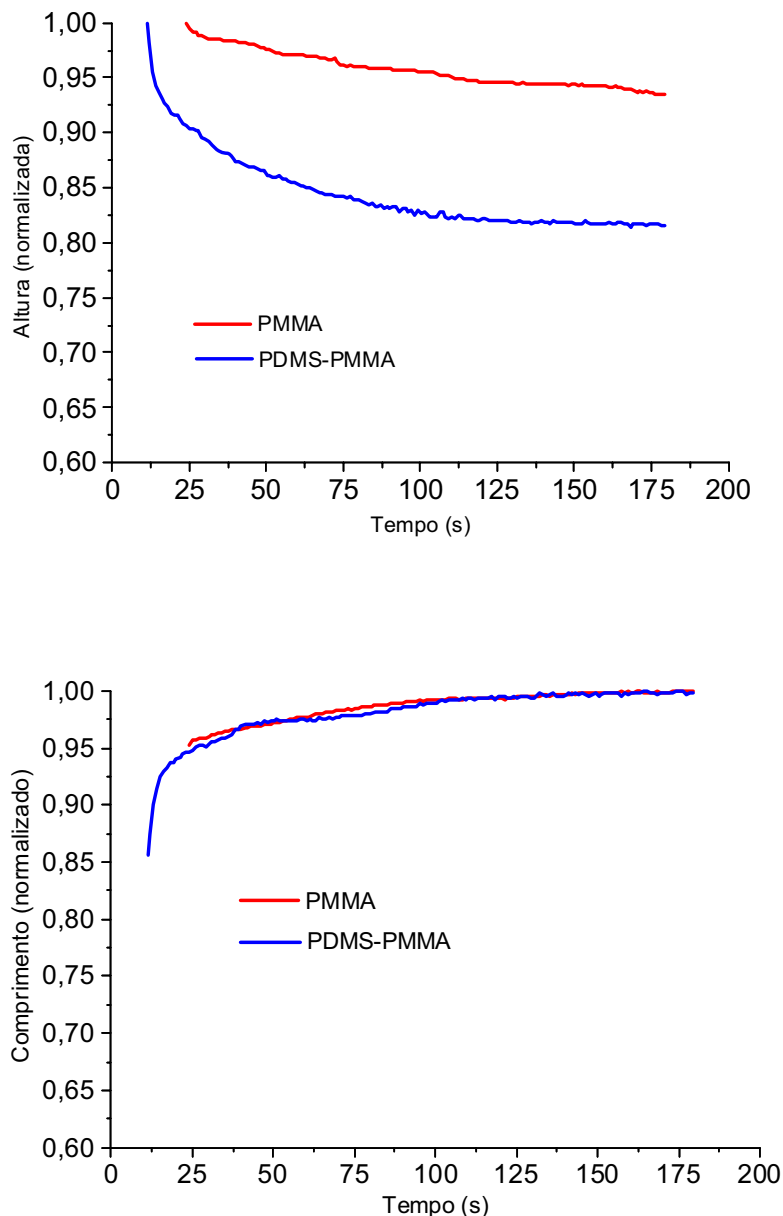


Figura 101: Altura em função do tempo(s) e comprimento da base da gota de água em função do tempo(s) – PMMA e PDMS-PMMA com 25,0%.

Foi possível perceber que, no decorrer das medidas, não há grandes variações na altura e no comprimento da gota de água sob a superfície do PMMA, enquanto que na superfície da blenda essa variação é mais significativa, mostrando desta forma que a estabilização da gota sob a superfície do polímero puro é mais rápida do que para a blenda, como mostrado anteriormente.

Nas determinações foram calculadas as médias de três medidas realizadas sob a superfície de cada material. As médias e os desvios padrão são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Valores dos ângulos de contacto (AC) da água sob a superfície dos materiais e respectivos desvios padrão (DP).

Amostras	AC(°) $\pm$ DP
PDMS	104,86 $\pm$ 0,59
PMMA	90,70 $\pm$ 0,43
PDMS-(MAPTMS) 5%	84,44 $\pm$ 2,36
PMMA-(MAPTMS) 5%	94,43 $\pm$ 3,60
PDMS-PMMA-A 12,5%	106,56 $\pm$ 1,68
PDMS-PMMA-A 25,0%	103,88 $\pm$ 0,35
PDMS-PMMA-B 12,5%	98,91 $\pm$ 0,92
PDMS-PMMA-B 25,0%	100,63 $\pm$ 2,32
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 12,5%	94,30 $\pm$ 1,75
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 25,0%	93,51 $\pm$ 2,09
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 12,5%	96,38 $\pm$ 1,05
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 25,0%	95,99 $\pm$ 1,93

Na Figura 102 é apresentado um gráfico para comparação dos valores dos ângulos de contato nas amostras obtidas.

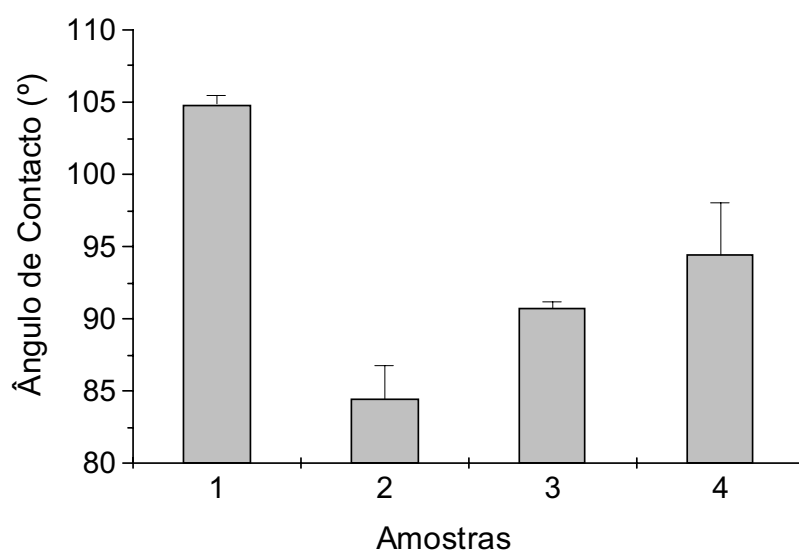


Figura 102: Ângulos de contato (°) da água: (1) PDMS, (2) PDMS-MAPTMS, (3) PMMA e (4) PMMA-(MAPTMS).

O silicone é um polímero altamente hidrofóbico, por isto o ângulo de contato da água sob sua superfície observado foi acima de 100°. Estudos descritos na literatura apresentam valores de 104°C para o PDMS¹⁵⁸. Apesar de ser menos hidrofóbico que o PDMS, o PMMA também apresenta $\chi > 90^\circ\text{C}$.

Foi possível observar que a presença do organosilano (MAPTMS) aumentou o grau de molhabilidade do PDMS (diminuiu o ângulo de contato de 104,86 para 84,44°). Sugere-se que isto ocorreu provavelmente devido à hidrólise dos grupos metóxis presentes no organosilano. A adição do MAPTMS ao PMMA aumentou o ângulo de contato, porém em pequena proporção.

Para as amostras preparadas pela metodologia **A** é mais facilmente percebida a diferenciação entre os valores de ângulo de contato das blendas sem e com o agente compatibilizante.

A variação nos valores dos ângulos de contato sobre a superfície das blendas preparadas pela metodologia **B** foi menos expressiva, contudo, foi possível observar que a adição do organosilano promove um aumento no grau de molhabilidade (diminuindo o ângulo de contato) em ambos os casos.

Em geral, as blendas de PDMS-PMMA com e sem o organosilano apresentaram menores valores de ângulos de contato do que para o PDMS, permitindo desta forma uma melhor umectabilidade dos materiais quando em contato com fluídos biológicos, como suor. Todos os valores aqui apresentados encontram-se dentro da faixa de valores de materiais poliméricos potencialmente utilizados para a confecção de próteses⁹³.

4.7. Propriedades mecânicas (Ensaio de tração)

Neste estudo foram determinadas as tensões máximas e de ruptura, módulos de elasticidade, deformações máximas, deformações na ruptura e deformações específicas do PDMS e das blendas poliméricas preparadas. Na Figura 103 é apresentada uma curva de tensão em função da deformação de uma das blendas de PDMS-PMMA estudadas neste trabalho.

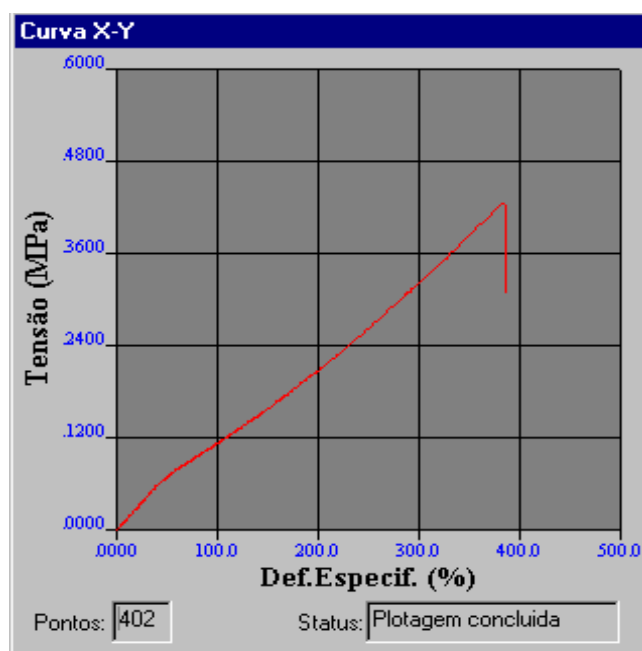


Figura 103: Curva de tensão em função da deformação: Blenda: de PDMS-(MAPTMS)-PMMA 12,5% - Metodologia A.

Foi possível observar que não há deformações plásticas significativas, sendo praticamente 100% referente às deformações elásticas. Para cada amostra analisada foram confeccionados dez corpos de prova para o ensaio mecânico.

Foram realizados testes Q de rejeição de resultados nos conjuntos de dados obtidos. Os valores de Q para diferentes números de medidas são aprestados na Tabela 26, e os resultados obtidos para os nove corpos de prova de cada amostra seguem apresentados no item 9.5 no apêndice.

Tabela 26: Valores de Q para o teste de rejeição de resultados.

Número de amostras	Q
4	0,831
5	0,717
6	0,621
7	0,570
8	0,524
9	0,492
10	0,464

Fonte: KING, E.P., *J Am. Statist. Assoc.*, 48, 531, **1958**, com autorização de *American Statistical Association*. (P=0,05)¹⁵⁹.

Neste trabalho foram realizados planejamentos fatoriais no intuito de observar quais os fatores que alteram mais significativamente as propriedades mecânicas das blendas poliméricas de PDMS-PMMA.

4.7.1. Planejamentos Fatoriais 1 e 2

O primeiro planejamento fatorial teve como primeiro fator a percentagem PMMA/PDMS, e como segundo fator a adição ou não do agente compatibilizante. As amostras com a adição do agente compatibilizante foram preparadas pela metodologia A. Os níveis de cada fator analisado para cada amostra encontram-se apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Fatores e níveis do planejamento fatorial 01.

Amostras	PMMA/PDMS	Sem /Com (MAPTMS)
PDMS-PMMA 12,5%	-	-
PDMS-(MAPTMS)-PMMA 12,5%	-	+
PDMS-PMMA 25,0%	+	-
PDMS-(MAPTMS)-PMMA 25,0%	+	+

O segundo planejamento fatorial teve como primeiro fator a percentagem PMMA/PDMS e como segundo fator a metodologia adotada para o preparo das blendas (**A** ou **B**). Os níveis de cada fator analisado para cada amostra encontram-se apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Fatores e níveis do planejamento fatorial 02.

Amostras	PMMA/PDMS	A/B (Metodologia)
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 12,5%	-	-
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 12,5%	-	+
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 25,0%	+	-
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 25,0%	+	+

As médias e os desvios padrões dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos dos planejamentos fatoriais 01 e 02, são apresentados na Tabela 29, assim como os resultados do PDMS e do sistema PDMS-(MAPTMS).

Tabela 29: Médias dos nove corpos de prova e desvios padrão dos resultados dos ensaios mecânicos do planejamento fatorial 1, 2, PDMS e sistema PDMS-(MAPTMS).

AMOSTRAS	Módulo de Elasticidade (kgf mm ⁻²)	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão na Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)	Def. Força Máxima (mm)	Def. Específica (%)
PDMS	0,0116±0,0006	0,2834±0,0335	0,2853±0,0333	102,44±9,68	102,21±9,86	310,40±29,34
PDMS-(MAPTMS)	0,0115±0,0004	0,2868±0,0275	0,2882±0,0269	102,50±6,91	102,38±6,92	310,57±20,92
PDMS-PMMA 12,5%	0,0125±0,0010	0,3866±0,0461	0,3866±0,0461	125,31±8,61	124,77±8,75	379,69±26,12
PDMS-PMMA 25,0%	0,0106±0,0007	0,3661±0,0380	0,3713±0,0367	141,31±9,83	140,81±9,91	428,19±29,79
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 12,5%	0,0117±0,0003	0,4224±0,0260	0,4252±0,0253	144,26±7,67	144,03±7,82	437,18±23,22
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 25,0%	0,0148±0,0007	0,4436±0,0368	0,4500±0,0400	125,79±7,22	125,30±7,36	381,13±21,85
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 12,5%	0,0121±0,0003	0,3978±0,0348	0,3990±0,0341	129,63±8,70	129,43±8,84	392,86±26,35
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 25,0%	0,0141±0,0007	0,4178±0,0414	0,4221±0,0402	127,48±11,35	127,10±0,05	386,29±11,47

Diante dos resultados apresentados na Tabela 29, foram calculadas as variações (em percentagem) dos módulos de elasticidade, tensões na ruptura e deformações específicas das blendas poliméricas sem o agente compatibilizante, em relação ao PDMS. Essas percentagens são apresentadas na Tabela 30.

Tabela 30: Comparações entre os resultados de ensaios mecânicos das blendas sem MAPTMS e PDMS.

Sem MAPTMS/ PDMS	Módulo de Elasticidade (kgf mm ⁻²)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação Específica (%)
PDMS-PMMA 12,5%	7,76%	36,41%	22,32%
PDMS-PMMA 25,0%	-8,62%	29,18%	37,94%

Foram também calculadas as variações (em percentagem) dos módulos de elasticidade, tensões na ruptura e deformações específicas das blendas, com agente compatibilizante, em relação às blendas sem o agente compatibilizante, encontram-se apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31: Comparações entre os resultados de ensaios mecânicos das blendas com MAPTMS e sem MAPTMS.

Com MAPTMS/ Sem MAPTMS	Módulo de Elasticidade (kgf mm ⁻²)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação Específica (%)
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 12,5%	-6,40%	9,26%	15,14%
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 25,0%	39,62%	21,17%	-10,99%
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 12,5%	-3,20%	2,90%	3,47%
PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 25,0%	33,01%	14,12%	-9,78%

4.7.1.1. Módulo de elasticidade

Foi possível observar que a adição do MAPTMS ao PDMS não alterou o módulo de elasticidade (Tabela 29, em azul).

As amostras com 12,5% (PMMA/PDMS) apresentaram um aumento de 7,76% no módulo de elasticidade em relação ao PDMS, enquanto que as amostras com 25,0% (PMMA/PDMS) apresentaram uma diminuição de 8,62%.

Comparando as amostras sem e com o agente compatibilizante, foi possível observar que a adição do MAPTMS provocou uma diminuição no módulo de elasticidade para as blendas com 12,5% (PMMA/PDMS) em ambas as metodologias (-6,40% e -3,20%), enquanto que para as blendas com 25,0% (PMMA/PDMS) ocorreu um aumento nestes valores (39,62% e 33,01%). Este aumento no módulo de elasticidade sugere que houve uma melhor interação entre as fases, tornando o material mais rígido.

O maior valor de módulo de elasticidade foi obtido para a amostra com adição do MAPTMS e 25,0% (PMMA/PDMS). Este valor foi de $0,0148 \pm 0,0007 \text{ kgf.mm}^{-2}$.

4.7.1.2. Tensão na ruptura

A adição de MAPTMS ao PDMS não alterou o valor da tensão na ruptura (Tabela 29, em vermelho).

As amostras com 12,5% (PMMA/PDMS) apresentaram um aumento de 36,4% na tensão na ruptura, e as amostras com 25,0% (PMMA/PDMS) apresentaram um aumento de 29,2% neste valor. Em ambos os casos, a adição de PMMA promoveu resistência ao material.

Comparando as amostras sem e com o agente compatibilizante, foi possível observar que a adição do MAPTMS provocou um aumento nos valores de tensão na ruptura para as todas as quatro amostras. Isto indica que a adição do MAPTMS promoveu uma melhor interação entre as fases, refletindo nos valores de tensão de ruptura. Sendo que para as amostras com 25,0% (PMMA/PDMS) este aumento foi mais expressivo (21,17% e 14,12%).

O maior valor de tensão na ruptura foi obtido para a amostra com 25,0% (PMMA/PDMS) e adição do MAPTMS. Este valor foi de $0,4436 \pm 0,0368 \text{ MPa}$.

4.7.1.3. Deformação específica

A adição de MAPTMS ao PDMS não alterou o valor da deformação específica (Tabela 29, em verde).

As amostras com 12,5% (PMMA/PDMS) apresentaram um aumento de 22,32% na deformação específica em relação ao PDMS, e as amostras com 25,0% (PMMA/PDMS) apresentaram um aumento de 37,94% neste valor. Ao ser aplicada a carga sobre o elastômero puro e uma pequena fratura no material é formada, esta facilmente se propaga levando o material à ruptura. Porém, quando as esferas de PMMA são inseridas, o material rompe mais lentamente, apresentando maiores valores de deformação específica. Isto ocorre porque as fraturas não se

propagam de um lado ao outro da amostra facilmente, pois se encontram com as esferas dispersas no meio. Então, sugere-se que a ruptura da amostra ocorra pelo rompimento de pequenos “fios elásticos” formados durante o ensaio.

Comparando as amostras sem e com o agente compatibilizante, foi possível observar que a adição do MAPTMS provocou aumentos nos valores de deformação específica para as amostras com 12,5% (PMMA/PDMS). Estes aumentos foram de 15,14% e 3,47%, enquanto que para as amostras com 25,0% (PMMA/PDMS), ocorreram diminuições nestes valores (-10,99% e -9,78%).

O maior valor de deformação específica foi obtido para a amostra com 12,5% (PMMA/PDMS) e adição do MAPTMS. Este resultado foi de $437,18 \pm 23,22$ %.

4.7.1.4. Análise Quimiométrica

Foram analisados os efeitos com relação ao módulo elástico, à tensão na ruptura e à deformação específica das blendas. Os valores dos efeitos estimados, para o planejamento fatorial 1, encontram-se apresentados na Tabela 32.

Tabela 32: Efeitos estimados do planejamento fatorial 01.

	Módulo de Elasticidade (kgf mm ⁻²)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação Específica (%)
Sem/Com	4,781	4,473	0,615
1by2	5,148	1,679	-6,167
PMMA	0,447	0,011	-0,445

Analisando os efeitos obtidos para o planejamento fatorial 01, temos que:

O efeito da percentagem de PMMA é pequeno, mostrando ser este fator não significativo para o módulo de elasticidade. Pelos cálculos dos efeitos, é possível perceber também que a adição de MAPTMS foi um dos fatores significativos para o módulo de elasticidade, apresentando um efeito de 4,781, contudo a interação entre os dois fatores analisados se mostrou ainda mais significativa, apresentando um efeito de 5,148.

Foi possível observar que a adição do agente compatibilizante possui um papel importante para os valores de tensão na ruptura, apresentado um efeito estimado de 4,473. Apenas este fator foi significativo para a tensão na ruptura.

Com relação à deformação específica, foi observado que apenas a interação entre os dois fatores (% PMMA e presença do compatibilizante) mostrou-se significativa, com um efeito estimado de -6,167, portanto, ou seja, quando passamos do nível menos (-) para o mais (+), ocorre uma diminuição na deformação específica.

Pelo planejamento fatorial 01, a amostra com 25,0% (PMMA/PDMS) e adição de MAPTMS apresentou melhores resultados (maior módulo de elasticidade e maior tensão na ruptura).

Foram analisados os efeitos com relação ao módulo de elasticidade, à tensão na ruptura e à deformação específica das blendas. Os valores dos efeitos estimados encontram-se apresentados na Tabela 33.

Tabela 33: Efeitos estimados do planejamento fatorial 02.

	Módulo de Elasticidade (kgf mm⁻²)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação Específica (%)
A/B	-0,713	-2,146	-2,184
1by2	-2,943	-0,564	2,758
PMMA	14,097	1,759	-3,491

Analisando os efeitos obtidos para o planejamento fatorial 02, temos que:

O fator que mais significativo para os valores de módulo de elasticidade das amostras analisadas foi a percentagem de PMMA, apresentando um efeito estimado de 14,097. A interação entre os dois fatores (percentagem de PMMA e metodologia A/B), também se mostrou ser significativa, porém em menor proporção (erro estimado de -2,943).

Com relação aos resultados de tensão na ruptura, a escolha da metodologia (A ou B) foi o fator signifiicante (efeito estimado -2,146). O efeito negativo indica que quando passamos da metodologia A para a metodologia B, uma diminuição no valor da tensão de ruptura é observada. Isto indica, contudo, que a metodologia A produziu blendas com maior resistência na ruptura.

Para a deformação específica, todos os fatores e a interação entre eles mostraram-se significativos.

Pelo planejamento fatorial 02, a amostra com 25,0% (PMMA/PDMS) e preparada pela metodologia A, apresentou melhores resultados com relação ao módulo de elasticidade e tensão na ruptura (valores maiores).

4.7.2. Planejamento Fatorial 3

O terceiro planejamento fatorial teve como primeiro fator a percentagem de PMMA, como segundo fator, a quantidade de água adicionada e como terceiro fator a metodologia adotada para o preparo das blendas (**C** ou **D**). Os níveis de cada fator analisado para cada amostra encontram-se apresentados na Tabela 34.

Tabela 34: Fatores e níveis do planejamento fatorial 03.

Amostras	PMMA	ÁGUA	C/D (Metodologia)
A	-	-	-
B	-	-	+
C	-	+	-
D	-	+	+
E	+	-	-
F	+	-	+
G	+	+	-
H	+	+	+

Os resultados obtidos dos ensaios mecânicos para as amostras preparadas do planejamento fatorial 03 (Amostra A a H) estão apresentadas na Tabela 35. Uma comparação entre os valores obtidos de módulo de elasticidade, tensão na ruptura e deformação específica para estas blendas, em relação ao PDMS é apresentada na Tabela 36.

Tabela 35: Médias de nove corpos de prova e desvios padrão dos resultados dos ensaios mecânicos do planejamento fatorial 03.

AMOSTRAS	Módulo de Elasticidade (kgf mm ⁻²)	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão na Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)	Def. Força Máxima (mm)	Def. Específica (%)
A	0,0118±0,0006	0,4442±0,0512	0,4482±0,0517	145,8±13,4	145,1±13,4	441,7±40,7
B	0,0103±0,0005	0,3780±0,0273	0,3945±0,0274	148,4±7,3	147,5±7,50	449,6±22,7
C	0,0106±0,0004	0,4103±0,0336	0,4212±0,0326	152,2±9,4	153,5±9,44	461,1±28,4
D	0,0085±0,0003	0,3544±0,0310	0,3666±0,0284	162,7±11,5	161,6±11,59	493,0±34,78
E	0,0099±0,0006	0,3175±0,0242	0,3370±0,0262	144,1±12,9	142,8±13,12	436,6±39,18
F	0,0089±0,0005	0,3112±0,0132	0,3308±0,0141	152,4±9,9	150,3±10,27	461,7±30,07
G	0,0083±0,0002	0,2959±0,0166	0,3148±0,0158	157,9±7,2	156,3±7,13	478,7±21,93
H	0,0086±0,0004	0,3079±0,0264	0,3307±0,0170	161,0±5,8	159,2±5,60	487,8±17,68
PDMS	0,0116±0,0006	0,2834±0,0335	0,2853±0,0333	102,44±9,68	102,21±9,86	310,4±29,34
PDMS-(MAPTMS)	0,0115±0,0004	0,2868±0,0275	0,2882±0,0269	102,50±6,91	102,38±6,92	310,57±20,92

Tabela 36: Comparação entre os resultados de ensaios mecânicos das amostras preparadas pelo Planejamento Fatorial 03 e o PDMS.

Amostras	Módulo de elasticidade (kgf mm ²)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação Específica (%)
A	1,72 %	56,74	42,30
B	-11,21	33,38	44,85
C	-8,62	45,73	48,55
D	-26,72	25,05	58,83
E	-14,66	12,03	40,66
F	-23,28	9,81	48,74
G	-28,45	4,41	54,22
H	-25,86	8,64	57,15

Foi possível observar que, em relação ao PDMS, todas as amostras apresentaram menores valores de módulo de elasticidade, com exceção da amostra A (12,5% (PMMA/PDMS), 1:3 de MAPTMS:água, e metodologia C).

Todas amostras apresentaram maiores valores de tensão na ruptura, em relação ao PDMS, sendo que as amostras A, B, C e D, apresentaram maiores aumentos. Nestas amostras foram utilizadas menores percentagens de PMMA.

Com relação a deformação específica, todas as amostras apresentaram valores maiores em relação ao PDMS.

Foram analisados os efeitos com relação ao módulo de elasticidade, à tensão na ruptura e à deformação específica das blendas. Os valores dos efeitos estimados encontram-se apresentados na Tabela 37.

Tabela 37: Efeitos estimados do planejamento fatorial 03.

	Módulo de Elasticidade (kgf mm ⁻²)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação Específica (%)
PMMA	-12,50	-12,50	0,676
Água	-11,054	-2,943	4,569
C/D	-9,870	-4,095	2,583
1by2	1,962	0,997	0,283
1by3	6,655	4,498	-0,195
2by3	2,464	1,187	0,187
1*2*3	4,484	0,300	-1,392

Analisando os efeitos obtidos para o planejamento fatorial 03, temos que:

Em relação ao módulo de elasticidade, os três fatores analisados apresentaram-se significativos. Foi observado que o módulo de elasticidade diminuiu quando se passa do nível menos (-) para o nível mais (+).

Como os efeitos foram negativos, temos que o nível menos (-), ou seja, 12,5% (PMMA/PDMS), uma relação de 1:3 de MAPTMS:água e a metodologia C, apresentaram maiores módulos de elasticidade.

Quanto à tensão de ruptura, todos os fatores foram significativos. Porém a percentagem de PMMA foi bem mais significativa, apresentando um efeito de -12,50. Isto indica que há uma diminuição na tensão de ruptura quando passamos do nível menos (-) para o nível mais (+). Uma menor percentagem de água (-) e a metodologia C (-), também apresentaram maiores valores de tensão na ruptura. Portanto, as amostras que apresentaram maiores valores de tensão na ruptura foram as que foram utilizados 12,5% (PMMA/PDMS), uma relação de 1:3 de MAPTMS:água e a metodologia C.

Com relação à deformação específica os fatores que se apresentaram mais significativos foram a percentagem de água e a metodologia utilizada, sendo mais significativa a percentagem de água (efeito estimado de 4,569). Portanto, quando passamos do nível menos (-) para o nível mais (+), nestes dois fatores, ocorreu um aumento no valor de deformação específica das blendas poliméricas. Portanto, as amostras que apresentaram maiores valores de deformação específica, foram as que foram utilizados uma relação de 1:6 de MAPTMS:água e a metodologia D.

4.7.3. Considerações finais sobre os ensaios mecânicos

Analisando todos os resultados dos ensaios mecânicos, foi possível concluir que as blendas poliméricas que apresentaram melhores resultados de módulo elástico e tensão na ruptura foram as preparadas com 25,0% (PMMA/PDMS) pela metodologia A e as preparadas com 12,5% (PMMA/PDMS) e 1:3 de MAPTMS:água pela metodologia C.

Com isto, temos que:

- × A adição do MAPTMS é importante para um melhor desempenho das blendas de PDMS-PMMA;
- × A metodologia A é preferida à metodologia B, assim como a percentagem de 25,0% à 12,5% quando não se utiliza a água. Quando água é adicionada ao sistema, 12,5% (PMMA/PDMS) são preferidos;
- × A utilização da relação 1:3 de MAPTMS: água é preferida à relação 1:6;
- × A metodologia C é preferida à metodologia D.

5. Conclusões

- × Foi possível realizar a pigmentação da matriz de silicone com os pós acrílicos pigmentados à base de poli(metilmetacrilato).
- × Quando o MAPTMS é adicionado às blendas foi possível verificar, por espectroscopia no infravermelho, a reação entre o MAPTMS e o PMMA, evidenciando desta forma, a compatibilidade entre o MAPTMS e a fase acrílica.
- × As blendas de PDMS-PMMA com e sem o organosilano, apresentaram menores valores de ângulos de contato do que para o PDMS, permitindo desta forma uma melhor umectabilidade dos materiais quando em contato com fluídos biológicos, como suor.
- × A adição do MAPTMS é importante para um melhor desempenho mecânico das blendas de PDMS-PMMA. Os maiores valores de módulo de elasticidade ($0,0148 \pm 0,0007 \text{ kgf mm}^{-2}$) e tensão na ruptura ($0,4436 \pm 0,0368 \text{ MPa}$) foram obtidos para a amostra com adição do MAPTMS e 25,0% (PMMA/PDMS).

6. Perspectivas

Diante dos experimentos realizados e dos resultados obtidos nesta dissertação são apresentadas aqui algumas perspectivas:

- × Realizar testes de biocompatibilidade nos materiais obtidos;
- × Aprimorar a compatibilização das fases:
 - ≠ Variar a percentagem do organosilano e o tempo de reação;
 - ≠ Funcionalizar a superfície das esferas de PMMA com o MAPTMS, realizar a hidrólise e, em seguida incorporá-las a matriz de PDMS;
 - ≠ Sintetizar materiais híbridos de sílica-organosilano-polímero e incorporá-los às blendas de PDMS-PMMA;
 - ≠ Preparar blendas com PDMS com terminais hidróxi e acrilatos.

7. Apresentações em Congressos

× **IV Encontro Internacional da SBPMat**, realizado de 16 a 19 de outubro de 2005, em Recife – Pernambuco. Apresentação em pôster. Título – “*PDMS-PMMA compatibilization with organosilane: new polymer blends*”.

× **World Polymer Congress – Macro 2006 – 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas**, realizado de 16 a 21 de julho de 2006, no Rio de Janeiro – Rio de Janeiro. Apresentação em pôster. Título – “*PDMS-PMMA compatibilization with organosilanes: thermal and mechanical properties*”.

8. Referências Bibliográficas

1. S. Malcolm. *Polymer Chemistry: An Introduction*. 3ª ed. New York, **1999**.
2. A. Heaton. *The Chemical Industry*. 2ª ed. Londres, **1994**.
3. E. B. Mano, L. C. Mendes. *Introdução a polímeros*. 2ª ed. São Paulo, **1999**.
4. L. H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*. Jonh Wiley Sons, **1986**.
5. J. F. Shackelford. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 5ª ed. New Jersey, **2000**.
6. G. Çakmak, Z. Kuçukyavuz, S. Kuçukyavuz, H. Çakmak. *Composites: Part A*. 35, 417, **2004**.
7. S. V. Canevarolo Jr. *Ciência dos polímeros*. São Carlos, SP, **2004**.
8. S. V. Canevarolo. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo. Editora Artliber, São Paulo, **2003**.
9. G. Odian. *Principles of Polymerization*. 3ª ed., **1993**.
10. D. S. Rosa, R. Pântano. *Biodegradação: Um ensaio com polímeros*. Editora Universitária, 1, 112, **2003**.
11. R. R. Levier, M. C. Harrison, R. R. Cook, T. Lane. *Journal of Clinical Epidemiology*. 48, 513, **1995**.
12. <http://www.silaex.com.br/silicone.htm> acessado em novembro de **2005**.
13. C. Friedel, J. M. Crafts. *Comptes Rendus*. 56, 592, **1863**.
14. Kiek-Othner, *Encyclopedia of Chemie Tecnology*. 20, 924, 3ª ed, **1990**.
15. N. M. José, L. A. S. A. Prado, *Química nova*. 28, 281, **2005**.
16. K. H. Buchel, H. H. Moretto, P. Woditsch. *Industrial Inorganic Chemistry*. 2ª ed, **2000**.
17. J. Zhang, J. L. Falany *Chemico-Biological Interactions*. 124, 133, **2000**.
18. L. Dewimille. B. Bresson. L. Bokobza. *Polymer*. 46, 4135, **2005**.
19. M. Barrère, C. Maître, M.-A. Dourges, P. Hémerly, *Macromolecules*. 34, 7276, **2001**.
20. S. Maisonnier, J. C. Favier, M. Masure, P. Hémerly. *Polymer International*. 48, 159, **1999**.
21. G. Palaprat, F. C. R. Ganachaud. *Chimie*. 6. 1385, **2003**.
22. W. Huang, Y. Huang, Y. Z. Yu. *Journal of Polymer Science*. 17, 429, **1999**.
23. J. P. Sheth, E. Yilgor, B. Erenturk, H. Ozhalici. *Polymer*. 46, 8185, **2005**.
24. M. Barrère, F. Ganachaud, D. Bendejacq, M.-A. Dourges, C. Maître, P. Hémerly. *Polymer*. 42, 7239, **2001**.
25. P. Kurian, J. P. Kennedy, A. Kisluik, A. Sokolov. *Journal of Polymer Science*. 40, 1285, **2002**.
26. S. Varaprath. *Journal of Organometallic Chemistry*. 572, 37, **1999**.
27. J. P. Bezombes, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. J. Reye. *Materials Chemistry*. 8, 1749, **1998**.
28. G. Cerveau, S. Chappellet, R. J. P. Corriu, B. J. Dabiens. *Journal of Organometallic Chemistry*. 626, 92, **2001**.
29. J. G. R. Poço. Tese de Doutorado: *Estudo da síntese de dimetildiclorosilano a partir de cloreto de metila e silício*. 165p, São Paulo, **2001**.

30. A. P. Dickinson, H. E. O'Neal, M. A. Ring. *Organometallics*. 10, 3513, **1991**.
31. P. Tordjeman, C. Fargette, P. H. Mutin. *Journal Rheology*. 45, 995, **2001**.
32. A. J. Chalk, J. F. Harrod. *Journal American Chemical Society*. 87, 16, **1965**.
33. C. H. Xu, S. Y. Feng. *Journal of Applied Polymer Science*. 76, 1554, **2000**.
34. A. Oláha, H. Hillborga, G. J. Vancso. *Applied Surface Science*. 239, 410, **2005**.
35. R. F. Soares. *Dissertação de mestrado: Reações interfaciais de poli(dimetilsiloxano) com superfícies hidroxiladas*. Campinas, **1997**.
36. F. Charles. *Cosmetics&Toiletries*. 17, **1986**.
37. A. DiSapio, P. Fridd. *Cosmetics&Toiletries*. 24, 1, **1989**.
38. E. A. Cherney, *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 12, 1108, **2005**.
39. A. Goodwin, M. S. Beeverst, S. J. Clarson e J. A. Semlyen. *Polymer*. 37, 2603, **1996**.
40. M. Patela, A. R. Skinnera, R. S. Maxwellb. *Polymer Testing*. 24, 663, **2005**.
41. L. Werner, F. Dornelles, C. R. Hilgert, F. Botelho. *Journal of Cataract and Refractive Surgery*. 32, **2006**.
42. K. Vollhardt, C. Peter, N. E. Schore. *Química Orgânica*. 4ªed. Ed. Bookman, Porto Alegre, **2004**.
43. W. F. Mousa, mKobayashi, M., Shinzato, S. *Biomaterials*. 21, 2137, **2000**.
44. D. F. Farrar, J. Rose. *Biomaterials*. 22, 3005, **2001**.
45. S. C. Rosa, *Tese de Doutorado da UNB*, junho de **2001**.
46. T. Tsukeoka, M. Suzuki, C. Ohtsuki, A. Sugino. *Biomaterials*. 27, 3897, **2006**.
47. G. G. Silva, P. M. F. Rocha, P. S. Oliveira, B. R. A. Neves. *Applied Surface Science*. 238, 64, **2004**.
48. L. Sperling, *Interpenetrating network and related materials*. New York: Plenum Press, **1981**.
49. S. M. Rocha. *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, **1998**.
50. Y.S. Lipatov. *Progress Polymer Science*. 27, 1721, **2002**.
51. M. Harris, G. Appel. H. Ade. *Macromolecules*. 36, 3307, **2003**.
52. S. Zulfiqar, S. Ahmad. *Polymer Degradation and Stability*. 71, 299, **2001**.
53. J. Pionteck, V. Bhadraiah, L. Jakisch. *Polymer*. 46, 6563, **2005**.
54. U. Sundararaj, C. Macosko. *Macromolecules*. 28, 2647, **1995**.
55. W. Hu, J.T. Koberstein, J. Lingelser, *Macromolecules*. 28, 5209, **1995**.
56. H. Wenchun. *Chimie* 9. **2006**.
57. J.R. Kim, A. M. Jamieson, S.D. Hudson. *Macromolecules*. 31, 5383, **1998**.
58. A. Adedeji, S. Lyu, C.W. Macosko. *Macromolecules*. 34, 8863, **2001**.
59. C. A. Orr, J.J. Cernohous. *Polymer*. 42, 8171, **2001**.
60. P. Charoensirisomboon, T. Inoue, M. Weber. *Polymer*. 41, 4483, **2000**.
61. Z. Yin, C. Koulic, C. Pagnoulle, R. Jerome. *Macromolecules*. 34, 5132, **2001**.
62. B. Majumdar, H. Keskkula, D.R. Paul. *Polymer*. 35, 4263, **1994**.
63. F. Bauer, H. Glasel, U. Decker, H. Ernst, A. Freyer. *Progress in Organic Coatings*. 47, 147, **2003**.

64. M. Castellano, L. Conzatti, G. Costa. *Polymer*. 46, 695, **2005**.
65. U Koklu, C. Ekinici. *Spectrochimica Acta Part. B*. 55, 1491, **2000**.
66. A. Cestari, E. F. S., Vieira, J. A. Simoni, C. Airoidi. *Thermochimica Acta*. 348, 25, **2000**.
67. J. G. Espinola, S. F. Oliveria, W. E. Lemus. *Colloids and Surfaces A*. 166, 45, **2000**.
68. I. Garcia-Perulero, S. Murcia-Mascaros, J. Rubio, J. L. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 42, 389, **2003**.
69. A. C. C. Esteves, A. Barros-Timmons, T. Trindade. *Química. Nova*. 27, 798, **2004**.
70. J. Frohlich, W. Niedermeier, H. D. Luginsland. *Composites: Part A*. 36, 449, **2005**.
71. R. Turchette, M.I. Felisberti. *Blendas de PMMA com o elastômero AES. Congresso Brasileiro de Polímeros*, **2003**.
72. J.M. Estell. *European Polymer Journal*. 38, 597, **2002**.
73. V Rao., P. V. Ashokan, M. H. Shridhar, M. H. *Polymer*, 40, 7167, **1999**.
74. C. Z. Chuai, S. Li, K. Almdal, J. Alstrup, J. Lyngaae-Jorgensen. *Journal of Polymer Science: Part b- Polymer Physics*. 42, 898, **2004**.
75. S. Hou, P. Kuo. *Polymer*. 42, 9505, **2001**.
76. P.L. Kuo, C.L. Chen, S. S. Hou. *Macromolecules Chemistry Physics*. 201, 1451, **2000**.
77. J. Brandrup. *Polymer Handbook*. 4ª edição. New York, **1999**.
78. M. Graziani, *Prótese Maxilo – facial*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 230, **1982**.
79. M. D. Hanson, B. Shipman, J. V. Blomfield. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 6, 818, **1983**.
80. <http://www.classico.com.br> acessado em junho **2005**.
81. M. Benoist. *Revista Estomatologia*. 63, 532, **1962**.
82. G. Barnhart. *Journal of Dentistry Restoration*. 39, 836, **1960**.
83. J. A. Oribe. *Revista Estomatologia*. 13, 34, **1965**.
84. E. P. Fonseca. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 16, 338, **1966**.
85. W. T. Sweeney. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 27, 297, **1972**.
86. R. W. Phillips. *Elastômeros para moldagem. In: Skinner materiais dentários*. 9ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 77, **1993**.
87. T. W. F. Azambuja. *Rev. Fac. Odontol. Porto Alegre*. 35, 18, **1994**.
88. http://www.apcd.com.br/rev_art.asp?path=REVISTA&artigo=3, acessada em março de 2005.
89. F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello. *Polymer Surfaces*. John Wiley, **1998**.
90. K. Rogers, E. Takacs, M. R. Thompson. *Polymer Testing*. 24, 423, **2005**.
91. T. Rabockai em *Físico-Química de Superfícies*. cap. 3, **1979**.
92. K. Ma, C. Ho, F. Zhu, T. Chung, *Thin Solid Films*. 371, 140, **2000**.
93. T. Aziz, M. Waters, R. Jagger. *Journal of Dentistry*. 31, 67, **2003**.
94. E. M., Veres, J.F. Wolfaard Becker. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 63, 466, **1990**.
95. M. G. J. Waters, R. G. Jagger, R. W. Winter. *Journal of Dentistry*. 24, 297-300, **1996**.

96. S. Haug, C. J. Andres, C. Munoz, M. Okamura. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 68, 644, **1992**.
97. T. Aziz, M. Waters, R. Jagger, R. *Journal of Dentistry*. 31, 213, **2003**.
98. R. W. Phillips. *Elastômeros para moldagem*. In: *Skinner materiais dentários*. 9ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 77, **1993**.
99. K. J. Anusavice. *Materiais de moldagem elastoméricos não aquosos*. In: *Phillips materiais dentários*. 10ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 83, **1998**.
100. D. H. Lewis, D.J. Castleberry. *Dental Implants*. 43, 426, **1980**.
101. J.H Lai, L. L. Wang, C. C. Ko, R. L. Delong, J. S. Hodges. *Dental Material*. 18, 281, **2002**.
102. T. Aziz, M. Waters, R. Jagger, R. *Journal of Biomedical Materials Research*, 65, 252, **2003**.
103. J. C. Lemon. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 74, 613, **1995**.
104. S. Haug, C. Andres, B. Moore. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 81, 418, **1999**.
105. M. D. Hanson, B. Shipman, J. V. Blomfield, C. E. Janus. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 50, 818, **1983**.
106. M. W. Beatty, G. K. Mahanna, W. Y. Jia. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 82, 441, **1999**.
107. J. J. Gary, F. Eugene, L. D. Powell. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 85, 614, **2001**.
108. A. A Fisher. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 6, 593, **1956**.
109. J. F. Wolfaardt. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 68, 331-338, **1992**.
110. Z. J. Bereznowski. *Biochemistry Cell Biology*. 27, 1311, **1995**.
111. American National Standards ASTM nº 412. Philadelphia: *American Society for Testing and Materials* part. 37, **1981**.
112. R. M Silverstein, F.X. Webster. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6ªed, **2000**.
113. M. Oubaha. P. Etienne, S. Calas, R. Sempere, J.M. Nedelec, Y. Moreau. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 351, 2122, **2005**.
114. K Satoh, M. W. Urban. *Progress in Organic Coatings*. 29, 195, **1996**.
115. J. Yang, S. Zhou, B. You, L. Wu. *High Performance Polymers*. 17, 85, **2005**.
116. E. Martinez-Ferrero, F. Ribot, L. Rozes, C. Sanchez, L. Matejka. *Progress in Solid State Chemistry*. 33, 89, **2005**.
117. V. Mellon, D. Rinaldi, E. Bourgeat-Lami, F. D'agosto. *Macromolecules*. 38, **2005**.
118. S. Licoccia. *Polymer*. 46, 4670, **2005**.
119. A. S. Brar, G. Singh, R. Shankar. *Journal of Molecular Structure*. 703, 69, **2004**.
120. T. Hirano, B. Yamada. *Polymer*. 44, 4481, **2003**.
121. V. Busico, R. Cipullo, *Progress Polymer Science*. 26, 443, **2001**.
122. D. S. Bodas, S. A. Gangal. *Materials Letters*. 59, 2903, **2005**.
123. A. Simmnos, J. Hyvarinen, P. A. Gunatillake, K. R. Noble. *Biomaterial*. 25, 4887, **2004**.
124. D. A. Brown, G. J. Price. *Polymer*. 42, 4767, **2001**.
125. A. Lakits, T. Nennadal, C. Scholda, S. Knaus, H. Gruber. *Ophtalmology*. 106, 1091, **1999**.

126. A. N. Birkefeld, R. Bertermann. *Biomaterials*. 24, 35, **2003**.
127. Dai, Q. Wu, D. Zhang, Z. Ye, Q. *Polymer*. 44, 73, **2003**.
128. C. T. G. Knight, S. D. Kinrade. *Analytical Chemistry*. 71, 265, **1999**.
129. J. J. Kennan, L. L. M. Breen, T. H. Lane, R. B. Taylor. *Anal Chem*. 71, 3054, **1999**.
130. J.H. Lai, J. S. Hodges, *Dental Materials*. 15, 450, **1999**.
131. Urayama, K. *Polymer*. 41, 3273, **2000**.
132. P. Wang, S. L. Wundert. *Polymer*. 38, 3417, **1997**.
133. F. Bauer, H. Ernest, U. Decker. *Macromolecules Chemistry and Physics*. 201, 2654, **2000**.
134. M. Salon, M. Abdelmoulch, S. Boufi. *Journal of Colloid and Interface Science*. 289, 249, **2005**.
135. M.L. Huggins, *Journal of American Chemistry Society*. 62, 2716, **1942**.
136. P.J. Flory, L. Mandelkem, J. K. B. Kinsinger, W. B. Schulz, *Journal of American Chemistry Society*. 74, 3364, **1952**.
137. J. J. Gary, C. T. Smith. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 80, 204, **1998**.
138. G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*. Editora VCH, 1ª ed., Weinheim, **1993**.
139. JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 n°21-1276.
140. JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 n°36-796.
141. JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 n° 40-835.
142. G. G. Silva, P. M. F. Rocha, P. S. Oliveira, B. R. A. Neves. *Applied Surface Science*. 238, 64, **2004**.
143. J.C. Wittmann, A.J. Kovacs. *Journal Polymer Science C*. 16, 4443, **1969**.
144. E.V. Thompson. *Journal Polymer Science A-2*. 4, 199, **1966**.
145. K. Fuchs, C. Friedrich e J. Weese. *Macromolecules*. 29, 5893, **1996**.
146. W. Zhang, Y. Li, L. Wei. Y. Fang. *Materials Letters*. 57, 3366, **2003**.
147. M. Avella, M.E. Erico, E. Martuscelli. *Nano Letters*. 1, 213, **2001**.
148. <http://www.msi-us.net/productdetail.cfm?id=320> acessado em janeiro de **2005**.
149. M.A. Schiavon, S. U. A. Redondo; S.R.O. Pina, I.V.P. Yoshida *Journal of Non-Crystalline Solids*. 304, 92, **2002**.
150. V. Senthilkumar, B. S. R. Reddy. *Journal of Membrane Science*. 23, 73, **2004**.
151. A. B. Birkefeld, H. Eckert, B. Pfeleiderer. *Biomaterials*. 25, 4405, **2004**.
152. H. Yang, Q. T. Nguyen, Y. Ding., Y. Lang, Z. Ping. *Journal of Membrane Science*. 164, 37, **2000**.
153. S. J. Clarson, K. Dodgson, J. A. Semlyen. *Polymer*. 26, 930, **1985**.
154. B. Wang, S. Krause. *Macromolecules*. 20, 2201, **1987**.
155. S. Lin, W. Tsay, Y. Chen, C. Lee. *Journal of Controlled Release*. 31, 277, **1994**.
156. L. Armelao, D. Camozzo, S. Gross. E. Tondello. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 345, 402, **2004**.
157. R. N. Jana, Nando, G. B. *Journal Applied Polymer Science*. 90, 635, **2003**.

158. M. Yen, P.Tsai, P. Hong. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineer Aspects*. 279, 1, **2006**.
159. D.C. Harris. *Análise Química Quantitativa*, Rio de Janeiro: LTC, **2003**.
160. N.M. Silva, M.I.B.Tavares, E. O. Stejskal. *Macromolecules*. 33, 115, **2000**.
161. <http://www.handprint.com/HP/WCL/pigmt1d.html> acessado em janeiro **2006**.
162. <http://www.emporiomichelangelo.com.br/pigmentos.htm> acessado janeiro **2006**.

9. Apêndice

9.1. Preparação das próteses de resina acrílica

Existem duas principais metodologias de confecção de próteses buco-maxilo-faciais: moldagem e modelagem. A moldagem é realizada com a preparação do molde no rosto do paciente, enquanto a modelagem, que é a metodologia empregada pelo HCP, consiste inicialmente, na preparação de um molde em cera. Para cada paciente é preparado um molde, sendo que a parte da face a ser reproduzida é modelada manualmente. Quando possível, o paciente leva em seu domínio uma foto antiga para que o molde preparado seja comparado.

O molde em cera é então colocado na base de uma mufla (recipiente destinado para confecção de moldes), previamente preenchida com gesso comum. Em seguida, a base da mufla é colocada em uma mesa vibratória para eliminação de prováveis bolhas de ar formadas. Após a secagem do gesso, a impressão da parte superior do molde é preparada utilizando um silicone de condensação. O silicone de condensação é misturado ao catalisador e em seguida é colocado em cima do molde de cera, pressionando-o, para que todos os detalhes do molde sejam impressos no silicone.

Durante a preparação da parte superior são feitos suportes de silicone, como “ancôras” para que seja fixado o preenchimento de gesso da parte superior da mufla. Desta forma, a parte superior da mufla é colocada e devidamente parafusada. Excessos do silicone de condensação são removidos. Nova remessa de gesso é então preparada para preencher a parte superior da mufla. Deste modo, a mufla é colocada em uma mesa vibratória para eliminação de possíveis bolhas de ar formadas. Após a secagem do gesso, a mufla é aberta e o molde de cera é removido. Excessos de cera são removidos com um líquido removedor (hidrocarboneto).

Com o molde da prótese em mãos, o material de resina acrílica (PMMA) é então preparado. É colocada uma fina camada de isolante acrílico sob o gesso antes da adição do material.

A resina de PMMA é preparada pela adição dos líquidos nº01 e nº02 ao pó acrílico. As resinas acrílicas utilizadas possuem pigmentos (bege, vermelho, azul, amarelo e branco) e um iniciador radicalar. Diferentes proporções das resinas pigmentadas são incorporadas a uma resina base (bege) para se obter o tom de pele desejado.

Usualmente, são utilizadas cerca de 11,50g dos pós acrílicos para 10mL da mistura: líquido nº01 constituído do monômero metilmetacrilato (4mL) + líquido nº02 constituído do plastificante (6mL), porém a quantidade pode ser alterada de acordo com o tamanho da prótese a ser confeccionada, mantendo-se a proporção entre os materiais. Após ser colocado no molde, o material é prensado, a temperatura ambiente por cerca de 20-30min, sob 1-2 toneladas utilizando uma prensa manual. Após este período a pressão é retirada e a mufla é aberta para remoção do

material. Depois da remoção do material, o acabamento é realizado com o auxílio de uma lixa e uma broca. Detalhes na prótese, tais como sinais, são realizados com o auxílio de pigmentos óleos acrílicos. Na Figura 104 são apresentados os principais passos para confecção de próteses faciais.

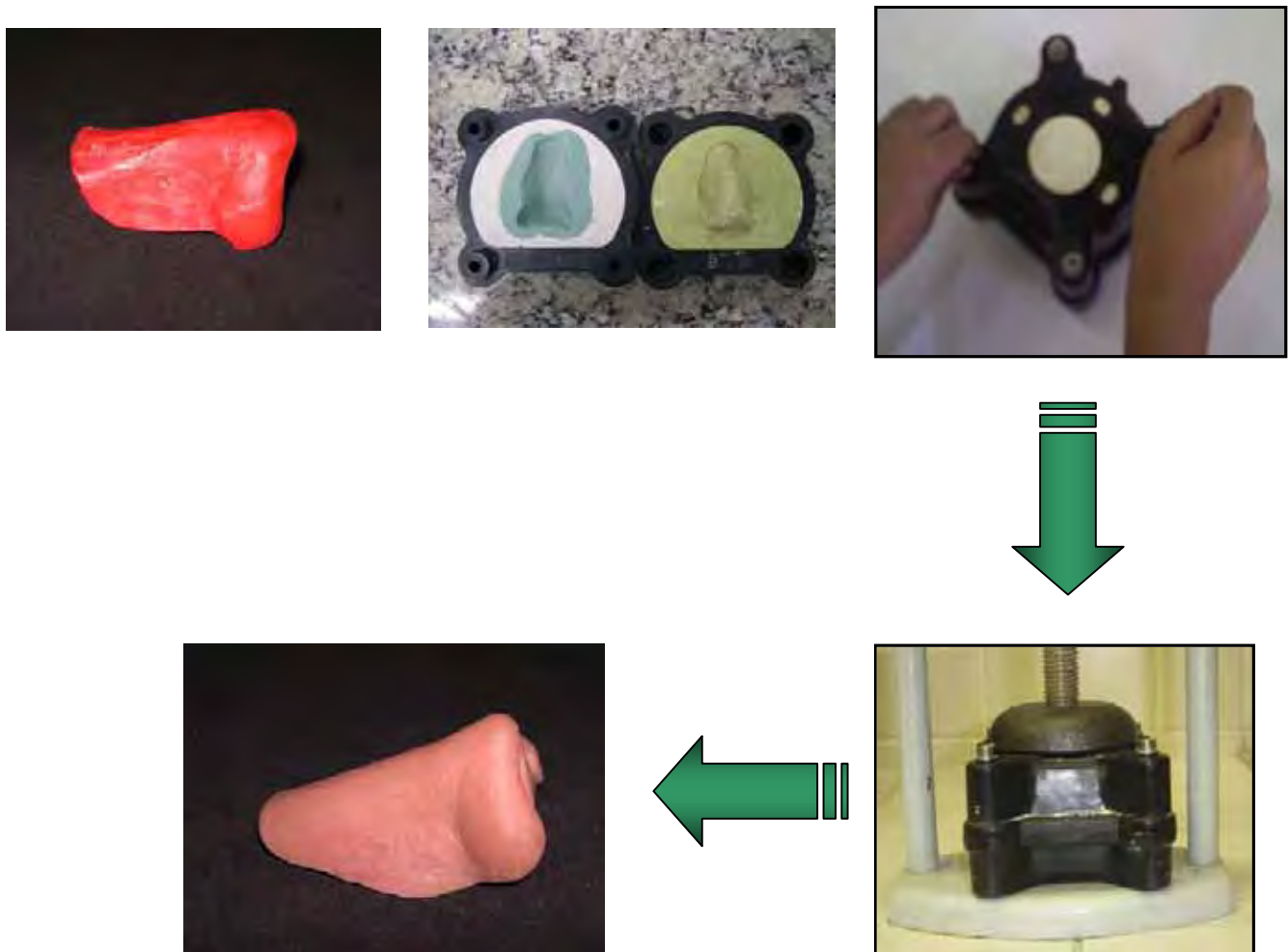


Figura 104: Passos para preparação das próteses de resina acrílica.

A fixação das próteses no paciente geralmente é realizada nos óculos do mesmo, pois a maioria dos pacientes se recupera de tratamentos quimio-terápicos, e por isto não podem se submeter a implantes ósseos integrados (com a utilização de ligas metálicas implantadas por meios cirúrgicos). Nos casos de próteses que a utilização de óculos não é possível, a mesma é fixada ao rosto do paciente com o auxílio de fitas adesivas apropriadas.

Os cuidados que se deve ter com as próteses são com relação a higienização diária. A prótese deve ser removida e então, lavada, com sabão neutro. Não se deve usar nenhum tipo de abrasivo, nem o auxílio de esponjas.

9.2. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido da resina acrílica.

Na Figura 105 é apresentado o espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido de uma amostra de resina acrílica, obtida pela mistura do pó com o líquido acrílico.

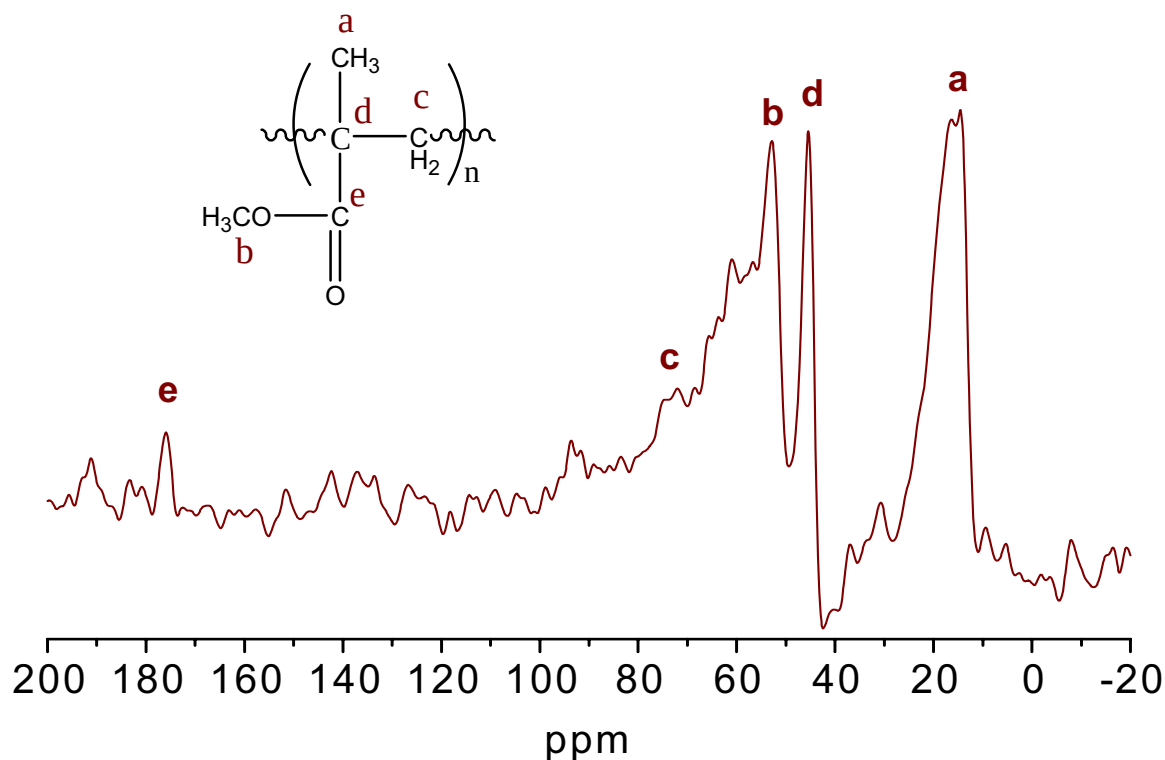


Figura 105: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido da resina acrílica.

Pelo espectro de ^{13}C no estado sólido da resina acrílica foi possível observar o aparecimento de picos largos, característicos de polímeros amorfos.

Geralmente, os espectros obtidos em solução geram linhas estreitas e com melhor resolução, devido à isotropia do deslocamento químico, já que todas as interações, como blindagem, acoplamento dipolar e acoplamento indireto, dependem da orientação do ambiente nuclear local no campo magnético B_0 . Quando as amostras estão em solução, estes efeitos são compensados. Porém, são dependentes da natureza da amostra e da força do campo magnético externo aplicado¹⁶⁰.

Em sólidos existe pouco movimento em comparação ao líquido. Há uma forte interação dipolar entre núcleos de hidrogênio e carbono-13 e uma anisotropia do deslocamento químico. A natureza da amostra e o tipo de núcleo a ser observado são, também, dois pontos importantes que devem ser considerados na resolução dos espectros obtidos no estado sólido. Para a amostra de resina acrílica observa-se um pequeno pico em torno de $\tau = 178$ (C_e) referente a carbono de

grupamentos carbonila. O pico largo em torno de $\tau = 16$ é referente aos carbonos de grupamentos metilas (C_a) que comumente aparecem em campo baixo. Em torno de $\tau = 44$ e $\tau = 51$ temos picos que correspondem, respectivamente, a carbonos quaternários (C_d) e carbonos de grupamentos metóxi (C_b), que aparece em deslocamento químico maior (campo alto) devido à alta eletronegatividade do oxigênio (efeito de desblindagem). Os picos de menor intensidade em torno de $\tau = 60-72$ correspondem aos grupamentos metilênicos repetidos ao longo da cadeia polimérica^{112,118}. Portanto, foi possível observar, embora que em menor resolução do que em solução, os picos característicos do PMMA no espectro de ressonância magnética de ^{13}C da resina acrílica (estado sólido) obtida após a mistura do líquido com o pó acrílico.

9.3. Caracterização do líquido nº02 por espectroscopia de absorção no infravermelho e por ressonância magnética nuclear.

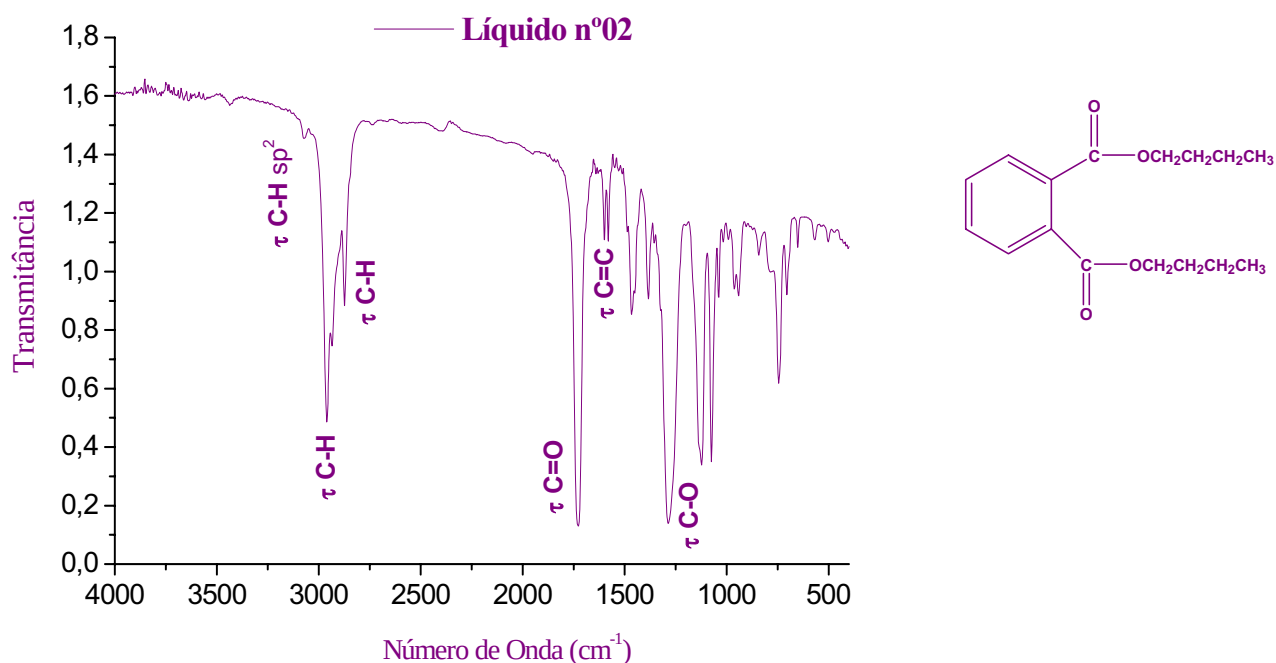


Figura 106: Espectro de absorção no infravermelho do líquido nº02.

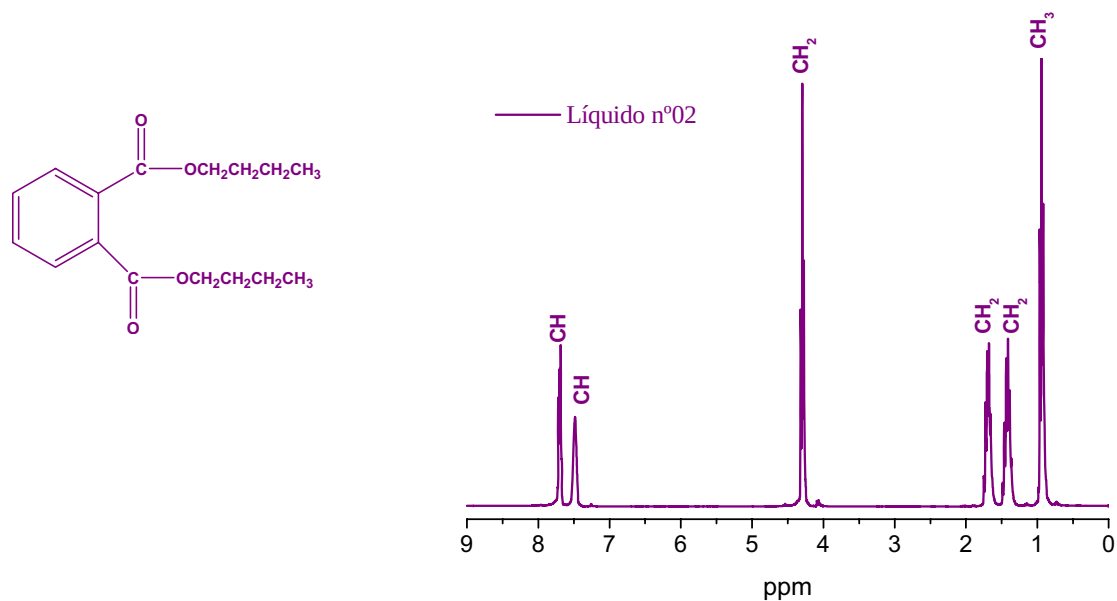


Figura 107: Espectro de RMN de ^1H do líquido n°02 em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

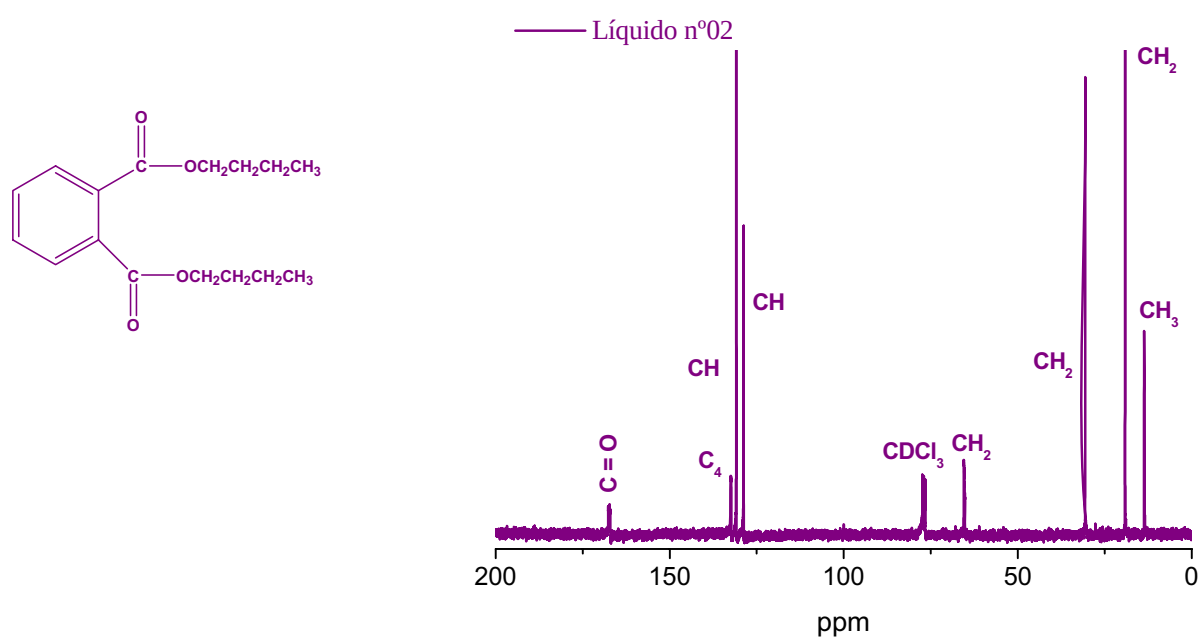


Figura 108: Espectro de RMN de ^{13}C do líquido n°02 em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

9.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si do silicone *Dow Corning*.

Na Figura 109 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C dos pré-polímeros **X** e **Y**.

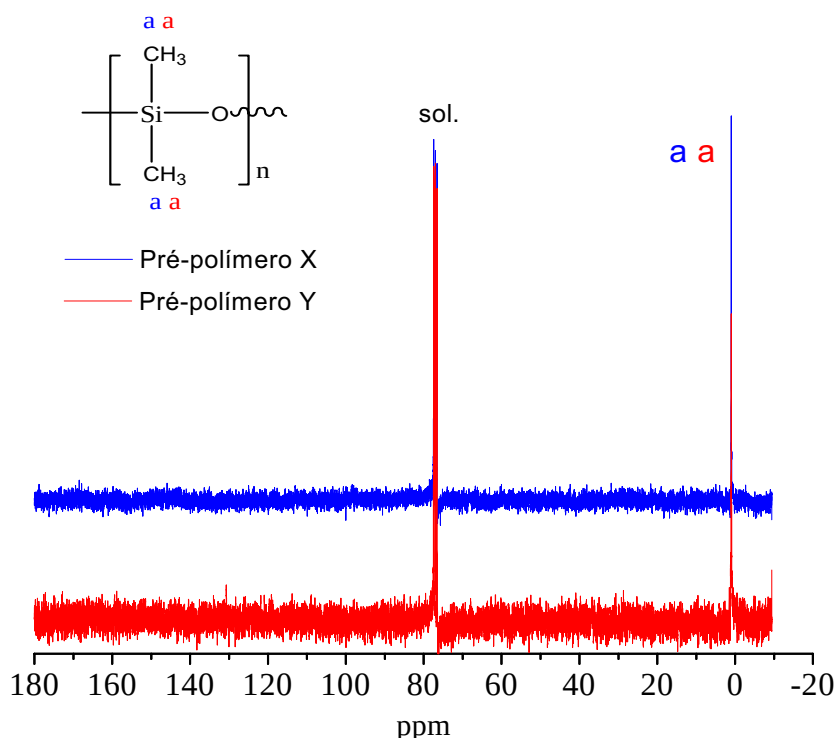


Figura 109: Espectro de RMN de ^{13}C dos pré-polímeros **X** e **Y** do silicone da *Dow Corning* em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Na Tabela 38 são apresentas os deslocamentos químicos e associações do RMN de ^{13}C para os pré-polímeros **X** e **Y** (*Dow Corning*).

Tabela 38: Associações do pico de RMN de ^{13}C para os pré-polímeros **X** e **Y** (*Dow Corning*).

τ (ppm) A	τ (ppm) B	Atribuição tentativa	Referência
0-2	0-2	Si-CH ₃ (C _a)	112

Pelo espectro de ressonância magnética nuclear ^{13}C foi possível identificar o pico referente aos carbonos das metilas ligadas diretamente aos átomos de silício que se repetem ao longo de toda a cadeia ($\tau \sim 1,0$). Os picos referentes aos outros carbonos (vinílicos e metilênicos), assim como no espectro de RMN de ^{13}C dos pré-polímeros **A** e **B**, não foram observados. Isto pode ser justificado devido à pequena percentagem destes carbonos em relação

aos carbonos das metilas, e também a baixa suscetibilidade magnética e abundância do ^{13}C em relação ao ^1H , o que também justifica a observação destes grupamentos na ressonância de próton e não observação na ressonância de carbono. Na Figura 110 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si dos pré-polímeros **X** e **Y**

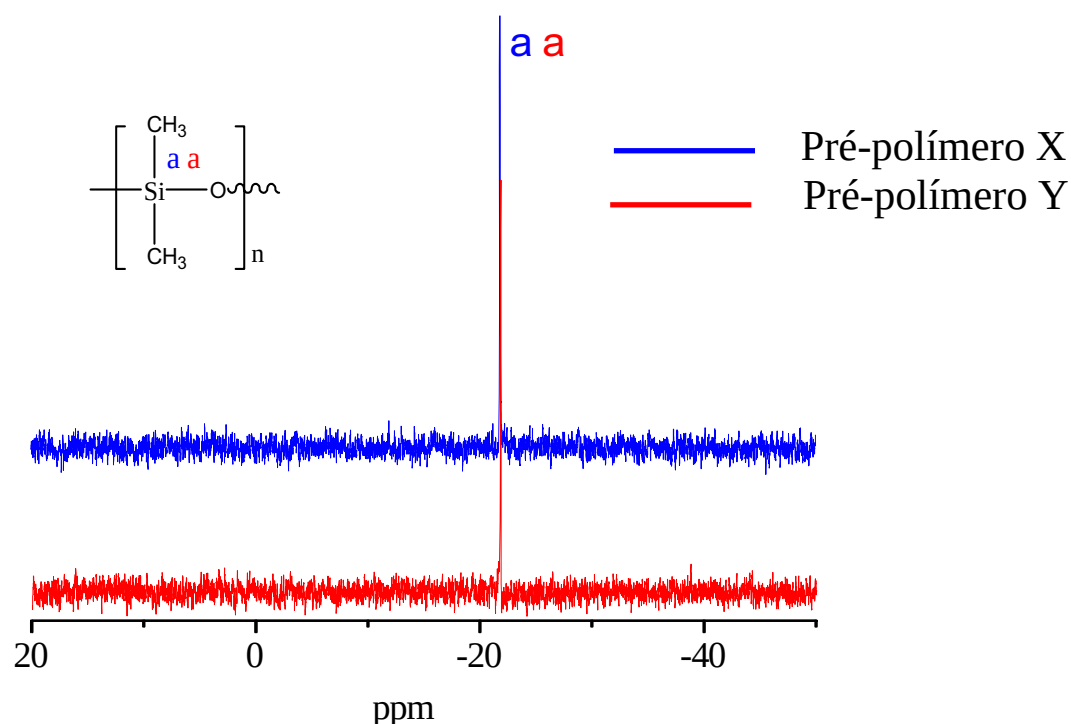


Figura 110: Espectro de RMN de ^{29}Si dos pré-polímeros **X** e **Y** do silicone da *Dow Corning* em solução de clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

Na Tabela 39 são apresentas os deslocamentos químicos e associações do RMN de ^{29}Si para os pré-polímeros **X** e **Y** (*Dow Corning*).

Tabela 39: Associações do pico de RMN de ^{29}Si para os pré-polímeros **X** e **Y** (*Dow Corning*).

τ (ppm) A	τ (ppm) B	Atribuição tentativa	Referência
-22	-22	D (Si_a)	113,125,126

Para os pré-polímeros **X** e **Y** foi observado somente um pico no espectro de RMN de ^{29}Si em aproximadamente $\tau = -22^{125,126}$. Este, como citado para os pré-polímeros **A** e **B**, corresponde ao silício de estrutura D (ligados a dois átomos de oxigênio). Estas estruturas se repetem ao longo da cadeia polimérica. Outros núcleos de silício não foram observados para estes pré-polímeros.

9.5. Caracterização dos pós acrílicos pigmentados.

Na Figura 111 são apresentadas as micrografias do pó acrílico de cor amarela.

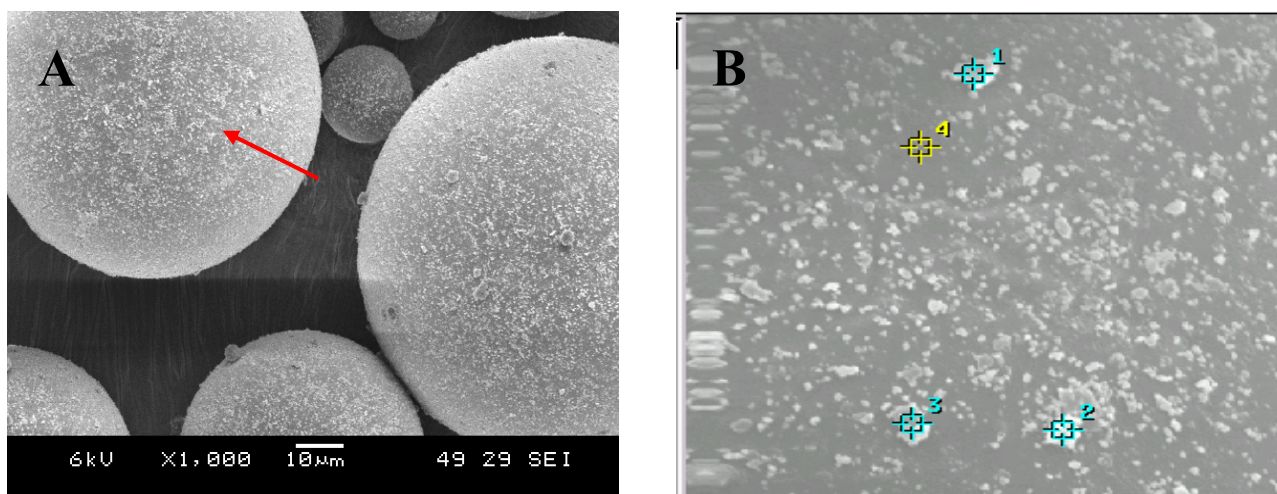


Figura 111: (A) Esfera de PMMA recoberta com partículas do pigmento amarelo e (B) Superfície.

Na Figura 112 são apresentadas as micrografias do pó acrílico de cor bege.

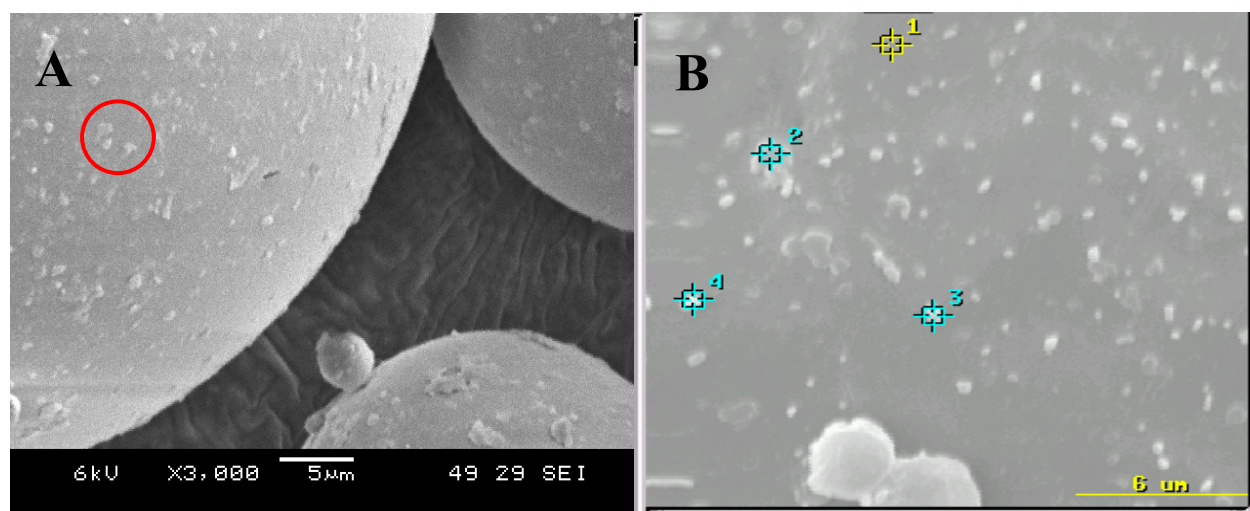


Figura 112: (A) Esfera de PMMA recoberta com partículas do pigmento bege e (B) Superfície.

Foi possível observar a presença de pequenos aglomerados distribuídos sob a superfície das esferas de PMMA.

Pela análise de raios-X (Figura 113) foi possível identificar os elementos: carbono ($K = 0,284\text{keV}$), oxigênio ($K = 0,537\text{keV}$) e silício ($K\zeta = 1,742\text{keV}$). O titânio ($K\zeta = 4,51\text{keV}$) foi observado em poucas regiões.

Pelos mapeamentos elementares (Figura 113) foi possível observar a distribuição dos elementos, mostrando que os aglomerados formados são constituídos de titânio e oxigênio. Não foi observada a presença de nenhum elemento inorgânico que pudesse conferir cor bege ao material acrílico, como o ferro (Fe_2O_3). O material apresenta silício, o que indica que pode haver a presença de sílica dispersa. Bandas de Si-O-Si e Si-OH também foram identificadas pelo infravermelho (não mostrado).

A análise de DRX mostrou perfil típico de material amorfo (não mostrado). Portanto, sugere-se neste trabalho que o pigmento bege é de origem orgânica (contém apenas carbono, oxigênio e hidrogênio). No entanto, o material de cor bege apresenta titânio em sua composição. Como citado anteriormente, o dióxido de titânio confere a cor branca aos materiais e por isto é sugerido que o pó acrílico possuem também partículas de TiO_2 (partículas brancas), além do pigmento bege.

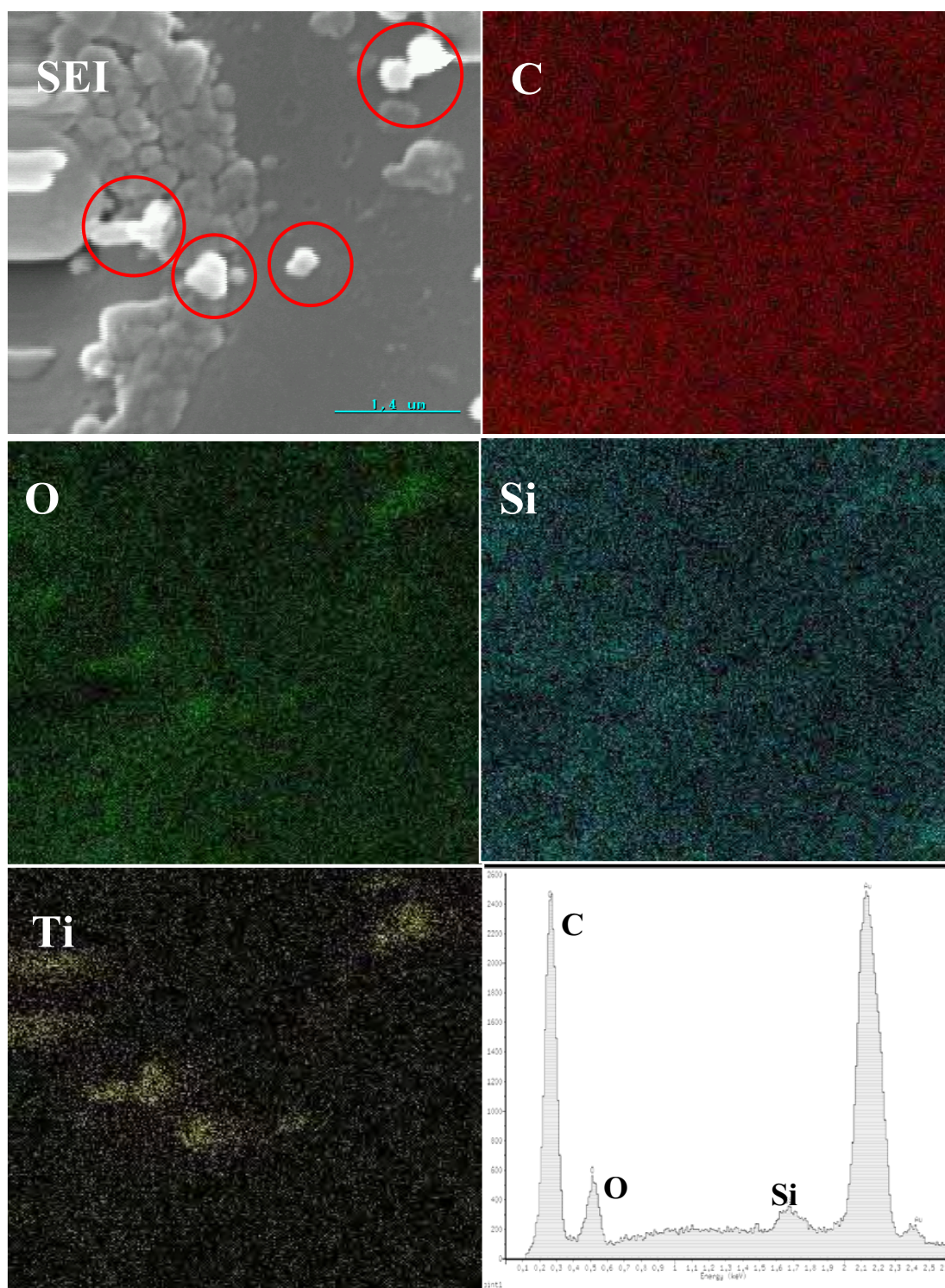


Figura 113: Imagem de SEI, mapeamentos de carbono, oxigênio, silício e titânio e espectro de raios-X para o pó acrílico de cor bege.

Um pigmento orgânico bege bastante utilizado na indústria de plástico é o 2-cloro-1H-benzimidazole, de fórmula molecular $C_7H_6N_2Cl$ ($152,58 \text{ g mol}^{-1}$)^{161,162}. É um composto dicíclico contendo um anel imidazole (dois átomos de nitrogênios em posições não adjacentes). O apresenta-se como um pó bege de ponto de fusão de 200°C .

Com relação ao pó acrílico de cor vermelha, foi observada morfologia análoga (não mostrada) a morfologia apresentada para o pó acrílico de cor bege (Figura 112).

Pela análise de raios-X apenas os elementos carbono ($K = 0,284\text{keV}$), oxigênio ($K = 0,537\text{keV}$) e silício ($K\zeta = 1,742\text{keV}$) foram devidamente identificados (Figura 114) e pela análise de DRX nenhum material cristalino pode ser identificado (não mostrado).

A presença de sílica dispersa também foi confirmada pela análise de absorção no infravermelho (não mostrado).

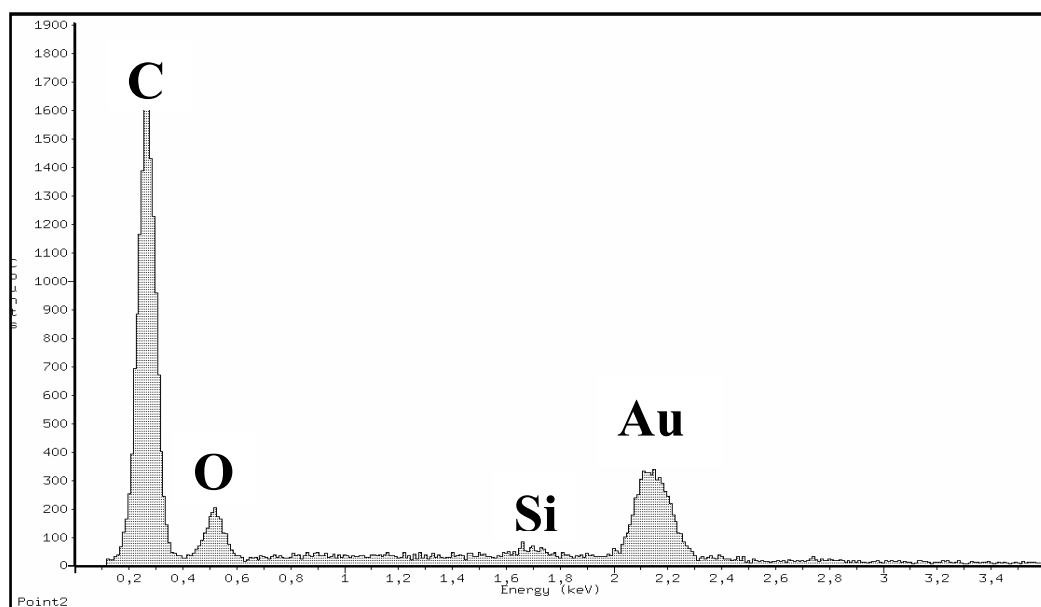


Figura 114: Espectro de absorção raios-X do pó acrílico de cor vermelha.

Portanto, sugere-se que o pigmento que confere a cor vermelha ao pó acrílico é também de origem orgânica. Um pigmento orgânico vermelho bastante utilizado na indústria de plástico é o alizarin red. O nome da IUPAC do alizarin red é o 1,4-dihidroxi antraquinona (240g mol^{-1}). Sua aparência física é um pó avermelhado de ponto de fusão de $193\text{-}194^\circ\text{C}$.

9.6. Resultados dos ensaios mecânicos

Tabela 40: Resultados referentes aos ensaios mecânicos de tração do PDMS e das blendas de PDMS-PMMA dos planejamentos fatoriais 1 e 2.

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - PDMS

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	282,7	92,77	0,0120	0,2732	0,2779	93,28
2	315,3	103,70	0,0117	0,2990	0,2990	104,10
3	295,9	97,66	0,0106	0,2528	0,2528	97,66
4	349,4	115,30	0,0122	0,3348	0,3378	115,30
5	308,5	101,50	0,0112	0,2767	0,2798	101,80
6	307,4	101,20	0,0113	0,2668	0,2699	101,40
7	360,6	119,00	0,0125	0,3375	0,3375	119,00
8	306,1	101,00	0,0111	0,2632	0,2661	101,00
9	267,8	87,73	0,0114	0,2463	0,2471	88,39
MÉDIA±DP	310,4±29,3	102,21±9,86	0,0116±0,0006	0,2834±0,0335	0,2835±0,0333	102,44±9,68

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - PDMS-PMMA 12,5%

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	424,9	140,00	0,0136	0,4639	0,4676	140,20
2	361,7	118,7	0,0128	0,3667	0,3705	119,40
3	405,6	133,9	0,0140	0,4444	0,4444	133,90
4	373,0	122,1	0,0112	0,339	0,3390	123,10
5	392,9	128,9	0,0132	0,4134	0,4165	129,70
6	393,8	129,1	0,0129	0,3943	0,3984	129,90
7	344,4	112,8	0,0117	0,3318	0,3381	113,70
8	357,6	118,0	0,0117	0,3708	0,3708	118,00
9	363,3	119,4	0,0118	0,3547	0,3547	119,90
MÉDIA±DP	379,7±26,1	124,77±8,75	0,0125±0,0010	0,3866±0,0461	0,3889±0,0461	125,31±8,61

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - PDMS-PMMA 25,0%

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	446,6	146,90	0,0111	0,3998	0,4055	147,40
2	390,5	128,3	0,0119	0,3443	0,3503	128,90
3	467,2	153,9	0,0102	0,4023	0,4052	154,20
4	467,5	153,6	0,0108	0,4131	0,416	154,30
5	440,1	145,1	0,0106	0,3835	0,3865	145,20
6	414,7	136,4	0,0097	0,3326	0,3376	136,90
7	388,2	127,3	0,0096	0,2977	0,3056	128,10
8	429,4	141,0	0,0109	0,3731	0,3796	141,70
9	409,5	134,8	0,0103	0,3489	0,3554	135,10
MÉDIA±DP	428,2±29,8	140,8±9,91	0,0106±0,0007	0,366±0,0380	0,3713±0,0367	141,3±9,8

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - PDMS-(MAPTMS)

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	297,7	98,18	0,0117	0,2790	0,2821	98,23
2	322,8	105,8	0,0118	0,3067	0,3097	106,50
3	323,9	106,9	0,0119	0,3063	0,3063	106,90
4	280,5	92,3	0,0110	0,247	0,2501	92,58
5	283,2	93,5	0,0113	0,2553	0,2553	93,47
6	325,3	107,4	0,0115	0,3025	0,3025	107,40
7	310,8	102,6	0,0112	0,2831	0,2831	102,60
8	344,1	113,6	0,0121	0,3323	0,3323	113,60
9	306,8	101,1	0,0110	0,2689	0,2721	101,20
MÉDIA±DP	310,6±20,9	102,38±6,92	0,0115±0,0004	0,2868±0,0275	0,2882±0,0269	102,50±6,91

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 12,5%

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	445,0	146,80	0,0118	0,4375	0,4375	146,80
2	424,7	139,70	0,0112	0,4069	0,4121	140,20
3	469,4	154,00	0,0118	0,4473	0,4505	154,90
4	448,1	147,90	0,0115	0,4286	0,4286	147,90
5	442,6	145,70	0,0115	0,4211	0,4239	146,00
6	410,8	135,30	0,0117	0,3977	0,4032	135,50
7	462,4	153,40	0,0121	0,4606	0,4634	152,60
8	397,6	130,60	0,0117	0,3754	0,3783	131,20
9	434,0	142,90	0,0120	0,4261	0,4292	143,20
MÉDIA±DP	437,2±23,2	144,03±7,82	0,0117±0,0003	0,4224±0,0260	0,4252±0,0253	144,26±7,67

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - PDMS-(MAPTMS)-PMMA-A 25,0%

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	414,2	136,2	0,0156	0,5173	0,5207	136,7
2	338,7	110,9	0,0148	0,3817	0,3850	111,8
3	390,1	128,1	0,0148	0,4464	0,4490	128,7
4	359,7	117,9	0,0149	0,4110	0,4138	118,7
5	380,9	125,5	0,0136	0,4429	0,4489	125,7
6	378,7	124,4	0,0144	0,4318	0,4387	125,0
7	382,8	126,1	0,0151	0,4535	0,4564	126,3
8	384,9	126,9	0,0156	0,4502	0,4555	127,0
9	400,2	131,7	0,0131	0,4580	0,4632	132,1
MÉDIA±DP	381,1±21,9	125,3±7,4	0,0148±0,0007	0,4436±0,0368	0,4479±0,0369	125,77±7,21

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 12,5%

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	415,2	137,00	0,0122	0,4227	0,4227	137,0
2	390,9	129,00	0,0123	0,4017	0,4017	129,0
3	408,2	134,70	0,0124	0,4296	0,4296	134,7
4	365,1	119,90	0,0115	0,3558	0,3589	120,5
5	424,2	139,60	0,0125	0,4353	0,4383	140,0
6	404,1	133,30	0,0119	0,4052	0,4052	133,3
7	413,0	136,30	0,0121	0,4248	0,4248	136,3
8	353,7	116,70	0,0123	0,3498	0,3537	116,7
9	361,3	118,40	0,0117	0,3557	0,3557	119,2
MÉDIA±DP	392,9±26,3	129,43±8,84	0,0121±0,0003	0,3978±0,0348	0,3990±0,0341	129,63±8,70

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - PDMS-(MAPTMS)-PMMA-B 25,0%

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	383,8	126,7	0,0148	0,4264	0,4264	126,7
2	319,9	105,0	0,0151	0,3527	0,3616	105,6
3	408,5	134,1	0,0139	0,4409	0,4435	134,8
4	416,9	137,6	0,0148	0,4766	0,4800	137,6
5	420,6	138,3	0,0134	0,4498	0,4532	138,8
6	408,6	134,7	0,0140	0,4491	0,4550	134,8
7	371,8	122,5	0,0137	0,3916	0,3973	122,7
8	346,7	113,6	0,0142	0,3673	0,3709	114,4
9	399,8	131,4	0,0130	0,4059	0,4111	131,9
MÉDIA±DP	386,3±34,4	127,1±11,5	0,0141±0,0007	0,4178±0,0414	0,4221±0,0402	127,5±11,3

Tabela 41: Resultados referentes aos ensaios mecânicos de tração das blendas de PDMS-PMMA do planeamento fatorial 3.

Normas - ASTM D 412 C

Amostra – Amostra A

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	475,4	156,3	0,01225	0,4925	0,4998	156,9
2	375,7	123,0	0,01079	0,3559	0,3604	124,0
3	485,6	159,3	0,01215	0,4888	0,4918	160,3
4	478,5	157,5	0,01198	0,4877	0,4906	157,9
5	431,3	141,6	0,01215	0,4450	0,4538	142,3
6	427,7	140,6	0,01188	0,4237	0,4299	141,1
7	462,4	152,1	0,01234	0,4713	0,4741	152,6
8	382,1	125,9	0,01057	0,3702	0,3702	126,1
9	456,3	149,7	0,01198	0,4629	0,4629	150,6
MÉDIA±DP	441,7±40,7	145,1±13,4	0,01179±0,00065	0,4442±0,0512	0,4482±0,05173	145,8±13,4

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - Amostra B

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	453,8	149,1	0,01002	0,3780	0,3924	149,8
2	431,4	141,9	0,00980	0,3593	0,3771	142,4
3	466,7	153,2	0,01065	0,4041	0,4205	154,0
4	452,0	148,0	0,01049	0,3876	0,4035	149,2
5	477,5	157,1	0,01071	0,4045	0,4203	157,6
6	448,0	146,6	0,00997	0,3729	0,3868	147,8
7	477,2	156,7	0,01110	0,4174	0,4338	157,5
8	420,9	137,7	0,00976	0,3428	0,3600	138,9
9	418,7	137,0	0,00995	0,3418	0,3559	138,2
MÉDIA±DP	449,6±22,3	147,5±7,5	0,01027±0,0005	0,3787±0,0273	0,3945±0,0274	148,4±7,3

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - Amostra C

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	467,4	153,5	0,01066	0,4157	0,4318	154,2
2	464,5	152,4	0,01038	0,4055	0,4191	153,3
3	472,9	155,8	0,01039	0,4172	0,4288	156,1
4	411,0	134,6	0,00979	0,3451	0,3589	135,6
5	491,6	161,6	0,01131	0,4596	0,4701	162,2
6	431,1	141,5	0,01060	0,3901	0,3959	142,3
7	466,2	153,5	0,01069	0,4165	0,4256	153,9
8	443,8	146,3	0,01076	0,3937	0,4054	146,5
9	501,2	164,6	0,01080	0,4495	0,4551	165,4
MÉDIA±DP	461,1±28,4	151,5±9,4	0,01060±0,0004	0,4103±0,0336	0,4212±0,0326	152,2±9,4

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - Amostra D

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	510,3	167,2	0,008625	0,3597	0,3736	168,4
2	537,1	175,9	0,008616	0,3863	0,3952	177,2
3	482,8	158,0	0,008379	0,3273	0,346	159,3
4	501,6	164,4	0,008920	0,3864	0,3933	165,5
5	489,5	160,4	0,008234	0,3469	0,3576	161,5
6	466,5	152,5	0,008156	0,3301	0,3419	154,0
7	446,6	146,2	0,008252	0,3145	0,3306	147,4
8	547,4	180,2	0,008945	0,4024	0,4128	180,6
9	455,3	149,3	0,008699	0,336	0,3483	150,2
MÉDIA±DP	493,0±34,8	161,6±11,6	0,008536±0,000295	0,3544±0,0310	0,3666±0,0284	162,7±11,5

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - Amostra E

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	443,0	144,7	0,009522	0,3065	0,3290	146,2
2	482,6	158,0	0,009525	0,3433	0,3633	159,3
3	427,9	140,6	0,010570	0,3304	0,3491	141,2
4	401,9	130,1	0,010720	0,3150	0,3270	132,6
5	422,3	138,9	0,009980	0,3104	0,3319	139,4
6	488,6	160,3	0,009389	0,3471	0,3682	161,2
7	421,6	138,2	0,009271	0,2872	0,3060	139,1
8	471,7	154,1	0,009627	0,3381	0,3643	155,6
9	369,7	120,3	0,010700	0,2795	0,2946	122,0
MÉDIA±DP	436,6±39,18	142,8±13,1	0,009923±0,000589	0,3175±0,0241	0,3370±0,0262	144,1±12,9

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - Amostra F

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	463,0	150,6	0,008427	0,3123	0,3323	152,8
2	430,9	139,2	0,008551	0,3070	0,3290	142,2
3	481,8	156,6	0,008854	0,2916	0,3104	159,0
4	424,8	137,3	0,008659	0,3069	0,3256	140,2
5	485,8	159,5	0,009193	0,3295	0,3485	160,3
6	439,7	142,5	0,008609	0,3313	0,3533	145,1
7	503,6	163,7	0,009947	0,3074	0,3294	166,2
8	433,6	141,9	0,008412	0,2973	0,3133	143,1
9	491,8	161,1	0,009241	0,3172	0,3352	162,3
MÉDIA±DP	461,7±30,1	150,3±10,3	0,008877±0,000503	0,3112±0,0132	0,3308±0,0141	152,4±9,9

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - Amostra G

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	455,7	148,9	0,008761	0,3019	0,3136	150,4
2	487,1	159,9	0,008347	0,3047	0,3247	160,7
3	445,8	146,6	0,008452	0,2729	0,2967	147,1
4	495,9	160,9	0,008037	0,2959	0,3166	163,6
5	454,7	147,6	0,008027	0,2673	0,2868	150,0
6	501,6	164,2	0,008408	0,3206	0,3387	165,5
7	491,1	160,5	0,008236	0,3005	0,3185	162,0
8	502,9	164,3	0,008204	0,3063	0,3282	166,0
9	473,1	154,2	0,008185	0,2928	0,3092	156,1
MÉDIA±DP	478,7±21,9	156,3±7,1	0,008295±0,000229	0,2959±0,0166	0,3148±0,0158	157,9±7,2

Normas - ASTM D 412 C

Amostra - Amostra H

Temperatura - 23±2°C

CP	Def. Específica (%)	Def. Força Máxima (mm)	Mod. Elástico (kgf mm ⁻²)	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Força Max (MPa)	Def. Ruptura (mm)
1	522,3	169,7	0,008438	0,3272	0,349	172,4
2	475,9	155,8	0,009331	0,3303	0,342	157,1
3	472,8	155,8	0,008927	0,3153	0,330	156,0
4	486,8	158,0	0,008843	0,3180	0,337	160,6
5	507,2	165,9	0,008705	0,3268	0,347	167,4
6	471,5	153,1	0,008304	0,2859	0,307	155,6
7	472,4	154,1	0,008465	0,2510	0,308	155,9
8	485,9	158,2	0,008091	0,2931	0,312	160,4
9	495,6	161,9	0,008701	0,3236	0,345	163,6
MÉDIA±DP	487,8±17,7	159,2±5,6	0,008645±0,000370	0,3079±0,0264	0,3307±0,0173	161,0±5,8