

Modificação química de nanoestruturas híbridas (POSS) para aplicação como lubrificante

Caroline Luvison*, María Cristina Moré Farias*†, Otávio Bianchi*†

Resumo

Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são estruturas híbridas tipo $(RSiO_{1,5})_n$ com n grupos orgânicos R . Estas moléculas podem ser facilmente funcionalizadas, simplesmente alterando a constituição química dos grupos orgânicos. Nesse trabalho, a modificação química de POSS-NH₂ foi feita por meio de reações de amidação com ácido butírico em elevada temperatura, 160°C. A formação do novo grupo amida é evidenciada pelo surgimento da banda de deformação angular do NH em 1540 cm⁻¹ nos espectros de FTIR. Aproximadamente 40% dos grupos aminos reagiram, conforme resultados de titulação. A formação dos grupos amidas resultou no deslocamento da temperatura de transição vítrea (T_g) de -36,9°C para -25,6°C para o POSS-modificado. Ambas as amostras, de POSS-NH₂ e POSS-modificado, exibem padrão de degradação térmica semelhante. A análise da função de distribuição de pares (PDF) determinou que as nanopartículas híbridas são separadas por uma distância periódica de aproximadamente 1,32 nm. O POSS-NH₂ e o POSS-modificado apresentam comportamento newtoniano, na faixa que vai de 10⁻¹ s⁻¹ até 1000 s⁻¹. A viscosidade diminuiu com aumento da temperatura, um comportamento típico de lubrificantes líquidos.

Palavras-chave

Nanoestruturas híbridas, amidação, lubrificante, POSS

Chemical modification of (POSS) hybrid nanostructures for application as lubricant

Abstract

Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) are $(RSiO_{1,5})_n$ type hybrid structures with n organic groups R . Those molecules can be easily functionalized by simply changing the chemical constitution of the organic groups. In this work, chemical modification of POSS-NH₂ was performed by amidation reaction with butyric acid at elevated temperature, 160°C. The formation of the amide group is evinced by the appearance of a NH angular deformation band at 1540 cm⁻¹ in the FTIR spectra. Approximately 40% of the amino groups reacted, according to titration test results. The formation of the amide groups resulted in a shift of the glass transition temperature (T_g) from -36.9°C to -25.6°C for the modified-POSS sample. Both POSS-NH₂ and modified-POSS samples exhibited similar thermal degradation pattern. Analysis of the pairs distribution function (PDF) has determined that the hybrid nanoparticles are separated by a periodic distance of approximately 1.32 nm. POSS-NH₂ and modified-POSS exhibit newtonian behavior in the range between 10⁻¹ s⁻¹ and 1000 s⁻¹. The viscosity decreased with the temperature increment, a typical behavior for liquid lubricants.

Keywords

Hybrid nanostructures, amidation, lubricant, POSS

I. INTRODUÇÃO

Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são moléculas estruturalmente bem definidas, apresentam a forma de uma gaiola poliédrica, representadas pela fórmula geral $(RSiO_{1,5})_n$, sendo R o grupo orgânico e n , um número inteiro ($n = 6, 8, 10$ ou maior) [1], [2]. Os POSS possuem uma estrutura híbrida (inorgânica-orgânica), a qual contém um núcleo constituído de átomos de silício e oxigênio $(SiO_{1,5})_x$,

circundados por substituintes orgânicos. A natureza dos substituintes orgânicos ligados aos vértices do poliedro determina o tamanho das estruturas de POSS (~1-3 nm), a solubilidade em solventes orgânicos e a compatibilidade com materiais poliméricos e outros sistemas orgânicos [3]–[6].

O POSS é usualmente produzido por meio de reações de hidrólise e condensação de clorosilanos ou alcóxidosilanos em meios ácidos ou básicos. Devido à versatilidade química, as estruturas de POSS podem reagir com diferentes tipos de grupos orgânicos polimerizáveis e não polimerizáveis. Em função de sua natureza híbrida, essas estruturas podem ser mais resistentes à degradação térmica que estruturas orgânicas. O POSS tem sido utilizado em inúmeros campos da ciência na preparação de materiais avançados como, nanocompósitos poliméricos, dispositivos de OLEDs (Diodo Emissor de Luz Orgânica), lubrificantes, dentrímeros, elastômeros e resinas

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PGMAT) – Universidade de Caxias do Sul (UCS) – RS – Brasil (carol_luvison@yahoo.com.br)*; Instituto de Materiais Cerâmicos, Universidade de Caxias do Sul, 95765-000 Bom Princípio – RS, Brasil†

Data de envio: 03/04/2014

Data de aceite: 01/05/2014

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v2iss1p19>

[7], [8]. Os POSS podem formar estruturas com elevada cristalinidade, dependendo do tipo ligação química do grupo pendente que está ligado ao poliedro inorgânico [9]–[11]. As estruturas cúbicas de POSS com grupos alquila pequenos (C4) ligados aos vértices possuem elevadas temperaturas de fusão. Este comportamento é anômalo quando é comparado com n-alcenos [9]–[12]. Normalmente, o aumento no tamanho dos grupos pendentes aumenta a temperatura de fusão. Não há dúvida de que o tipo de grupos pendentes de nanoestrutura tem um papel importante na formação de estruturas supramoleculares [9]–[13]. O tamanho dos grupos pendentes, ramificações e natureza das interações secundárias contribui fortemente no fenômeno da auto-associação do POSS [9]–[11]. Heeley e colaboradores [9], [12] estudaram o efeito do tamanho dos grupos pendentes do tipo alquila no processo de auto-associação das estruturas POSS e mostraram que o aumento do tamanho do grupo pendente resulta em maiores períodos longo lamelar. A formação de estruturas organizadas pelos grupos pendentes também depende da simetria do cubo, ou seja, se todos os grupos possuem o mesmo tamanho. Dessa forma, quando os grupos pendentes dos poliedros são ramificados, maiores que C4 e com baixa simetria o POSS acaba não apresentando ordem de longo alcance sendo líquido a temperatura ambiente [12], [14].

Lubrificantes líquidos que funcionam em aplicações extremas, como na lubrificação de turbinas a jato, as quais requerem um material que possa suportar faixas de temperatura que variam de -40°C a 250°C , sem perder seu desempenho como lubrificante estão sendo investigados [15], [16]. Os lubrificantes a base de POSS apresentam estabilidade e propriedades reológicas compatíveis para esse tipo de aplicação, independente da temperatura de funcionamento. Segundo Blanski [15], o uso de nanoestruturas com formas esféricas, permite ainda, o controle do atrito e desgaste do sistema por meio da ação das nanoestruturas como rolamentos moleculares.

As nanoestruturas híbridas de POSS, tem se mostrado uma alternativa interessante para uso como lubrificantes. No entanto, o conhecimento de propriedades físicas, químicas, reológicas e térmicas permite otimizar condições de aplicação do POSS como lubrificante líquido. Este trabalho aborda a modificação de nanoestruturas híbridas POSS líquidas, com potencialidade para aplicação como lubrificante, por meio de reações de amidação direta, visando modificar a faixa de aplicabilidade do mesmo. São avaliados a formação de grupos amidas por espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR) e titulometria, a estrutura do líquido por difração de raios X (DRX), assim como suas propriedades térmicas e as propriedades reológicas.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O *aminopropylisooctyl-POSS* (POSS-NH₂) utilizado neste trabalho foi adquirido da *Hybrid Plastics Co. (USA)* na forma de líquido viscoso, com massa molar de 1267,32 g/mol e densidade de 0,99 g/cm³.

A reação de amidação do POSS-NH₂ com ácido butírico foi realizada em um balão de fundo redondo, o qual foi aquecido a 150°C e mantido em agitação constante por 40 min. Foram adicionados cerca de 10 g POSS-NH₂ e 1 g de ácido butírico

(Figura 1). Após o resfriamento foi efetuada a lavagem com etanol e água para retirada do excesso de ácido. Posteriormente foi realizada a secagem do material a 120°C por 6 h.

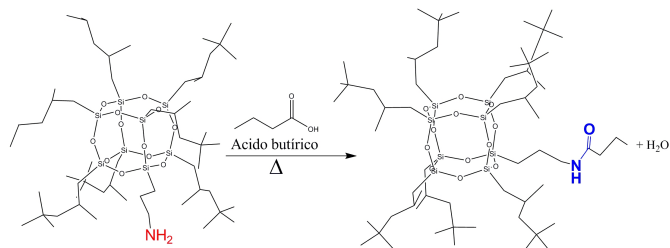


Fig. 1: Esquema de reação de modificação POSS-NH₂.

As análises de espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR), utilizadas para identificação da formação de grupamentos amídicos, foram realizadas em um espectrômetro PerkinElmer Spectrum 400, no modo ATR com cristal de diamante, empregando-se faixa de varredura entre 4000 cm^{-1} e 450 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 corridas de leitura.

Os grupos funcionais de terminais aminos foram determinados, por meio de análises titulométricas, utilizando a metodologia sugerida por Maréchal [17]. Aproximadamente 0,3 g de POSS foram dissolvidos em 20 mL de m-cressol a 190°C e titulada com uma solução padrão de HCl 0,3 M em metanol/água (75/25 v/v) utilizando como indicador amarelo de metila.

As medidas de difração de raios X das amostras foram realizadas em um difratômetro Schimadzu modelo XRD-6000, radiação Cu K α com comprimento de onda (λ) de 1,5405 Å. Utilizou-se as seguintes condições na obtenção dos difratogramas: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de incidência θ fixo em 6° e 2θ com intervalo de 3° a 40° , com passos de leitura de $0,05^{\circ}$ e tempo de integração de 5 s por ponto.

De posse dos dados de difração de raios X foi possível estimar a função de distribuição de distância entre os pares (PDF), que permite descrever ordens de médio e curto alcance de materiais. A base teórica da técnica de PDF pode ser entendida a partir da 'equação de Debye de difração' (Equação 1) [18], [19], que é válida para sistemas aleatórios com características isotrópicas [20].

$$I_N(q) \propto S(q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq 1}^N f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (1)$$

Ela relaciona a intensidade espalhada (I) com o somatório sobre todos os pares de átomos na amostra, $r_{ij} \cdot S(q)$ é chamado de "fator de estrutura estática", sendo q o módulo do vetor de espalhamento (Eq. 2).

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (2)$$

onde, θ é o ângulo de difração e λ o comprimento de onda da radiação incidente. A análise no espaço real da distribuição de intensidades é dado por uma série de funções sinodais a qual pode ser feita por meio de uma transformada de Fourier:

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty q[S(q) - 1] \sin(qr) dr \quad (3)$$

Na equação 3, $g(r)$ é chamado de função de distribuição de pares e reflete a probabilidade de encontrar dois átomos separados por uma distância r . Neste trabalho, $g(r)$ foi associado às distâncias relativas entre os centros dos poliedros (POSS) e distâncias associadas aos grupos pendentes. A função $g(r)$ foi calculada utilizando o software Rad (freeware software) [21].

Os processos de degradação das amostras de POSS antes e após a modificação foram determinados com base na análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento STA 449 F3 Jupiter da NETZSCH, em uma faixa de temperatura de 50°C a 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera oxidante (ar sintético) e fluxo de gás de 40 mL.min⁻¹. A massa utilizada em todos os experimentos foi de aproximadamente 18 mg. Outro dado importante obtido a partir da curva TGA é a curva termogravimétrica derivada (DTG). A DTG expressa a derivada primeira da variação de massa em função do tempo ou temperatura [22].

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) realizadas em um equipamento DSC 204 Phoenix da NETZSCH permitem avaliar as propriedades térmicas das amostras. Utilizou-se panelas de platina, com taxa de aquecimento de aquecimento de 3°C.min⁻¹, em atmosfera de N₂ (20 mL.min⁻¹), iniciando o experimento a partir de -90°C a 30°C, com isoterma em -90°C por 10 min. A célula DSC foi calibrada antes dos ensaios no eixo de temperatura utilizando padrões de C₁₀H₁₆, nitrato de potássio, índio, sulfato de prata, cloreto de cério, sulfato de lítio e cromato de potássio com pureza de 99,99%.

As medidas reológicas das amostras de POSS-NH₂ e POSS-modificado foram realizadas em um reômetro MCR 502 da Anton Paar, com geometria de cone-placa de 50 mm e ângulo de 1°. As curvas de fluxo foram obtidas a 100°C variando as taxas de deformação de 1x10⁻¹ s⁻¹ a 1000 s⁻¹. Para avaliação do perfil de viscosidade dinâmica em função da temperatura, realizou-se experimentos não isotérmicos utilizando uma taxa de aquecimento constante de 3°C/min de 50°C a 150°C utilizando uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formação de uma ligação amida entre aminas e ácidos carboxílicos geralmente é promovida pelo uso de reagentes em proporções estequiométricas. A formação da ligação amídica é termodinamicamente estável e, em princípio, é formada quando um ácido carboxílico reage com uma amina e ocorre a liberação de água. O limiar de energia para formação do sal carboxilato deve, contudo, ser superado para ocorrer à formação do grupo amida. A reação de amidação direta de ácidos carboxílicos ocorre em temperaturas elevadas, geralmente acima de 150°C [23], [24].

A Figura 2 apresenta os espectros de ATR-IR das amostras POSS-NH₂, POSS-modificado (POSS-Mod) e do ácido butírico (Ac. Butírico). Nos espectros de POSS observou-se claramente uma banda característica das ligações Si-O-Si na região de 1090 cm⁻¹ [25], entre 3000 cm⁻¹ e

2800 cm⁻¹, ocorre o estiramento axial CH₃ e CH. O sinal em 1715 cm⁻¹, no espectro de ácido butírico, refere-se à presença da ligação C=O, o qual pode ser observado no POSS-modificado, deslocado para 1650 cm⁻¹. No espectro do POSS-modificado, na região entre 1700 - 1500 cm⁻¹ é possível observar o aparecimento da banda de deformação angular do NH em 1540 cm⁻¹, o qual não é observado na amostra de POSS-NH₂ [26]. Esta nova intensidade é referente à formação da ligação amídica que ocorre entre o ácido butírico e a amina. A formação do novo grupo funcional (amida) origina o surgimento de interações POSS-POSS do tipo ligação de hidrogênio (3400 - 3200 cm⁻¹), conforme mostrado na Figura 2(b).

Com o auxílio das análises titulométricas, foi possível obter uma concentração de grupos amina para a amostra POSS-NH₂ de 5,59x10⁻⁴ mols.g⁻¹ e para POSS-modificado, de 3,27x10⁻⁴ mols.g⁻¹. Estes resultados demonstram que houve a formação da ligação amídica. Entretanto, nem todos os terminais aminos foram modificados visto que a reação ocorreu em aproximadamente 41% dos grupos aminos do POSS-NH₂.

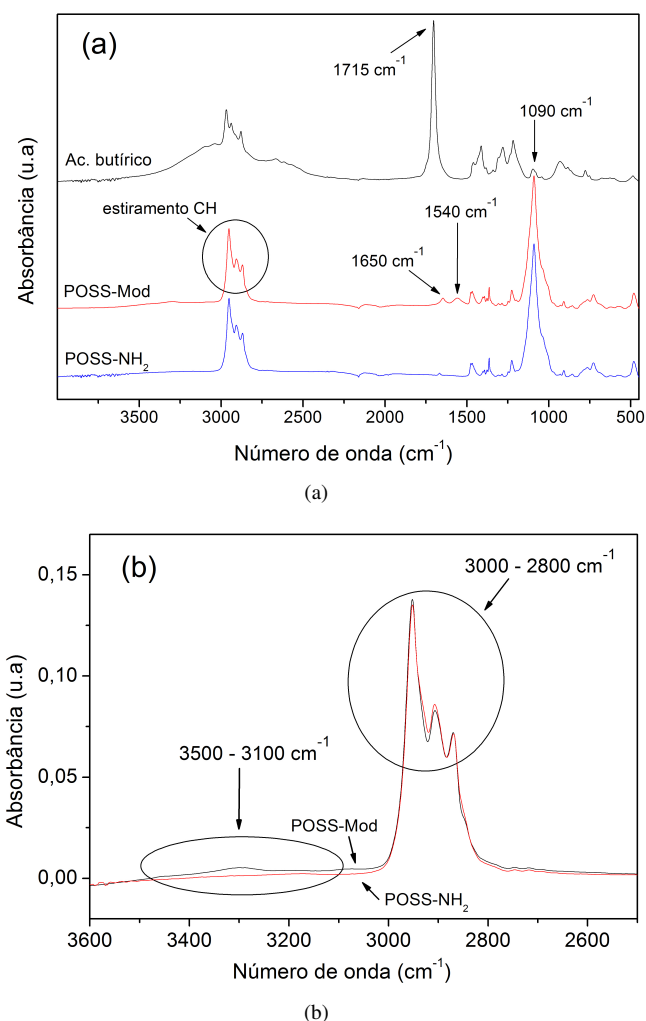


Fig. 2: (a) Espectros de ATR-IR das amostras de POSS-NH₂, POSS-Mod e ac. butírico e (b) espectros ampliados para a região de 3600-2500 cm⁻¹ da amostra de POSS-NH₂ e POSS-Mod.

Na Figura 3, são apresentados os termogramas de DSC das amostras de POSS. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada com base no critério de $1/2\Delta C_p$ [22]. Os valores de T_g para o POSS-NH₂ e para o POSS-modificado foram de $-36,9^\circ\text{C}$ e $-25,6^\circ\text{C}$, respectivamente. Observa-se que a T_g do POSS-modificado deslocou-se para temperaturas mais elevadas. Isso é devido à formação das ligações amidas as quais podem atuar na formação de uma rede de ligações de hidrogênio ($3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) (Figura 2(b)) entre POSS-POSS. Dessa maneira, a ligação química secundária formada, atua de modo a deslocar a transição vítrea para maiores temperaturas [22]. Grupos polares como amidas, também podem interagir com grupos siloxanos e resultar em deslocamento da temperatura de transição vítrea para valores mais elevados [27], [28], [29].

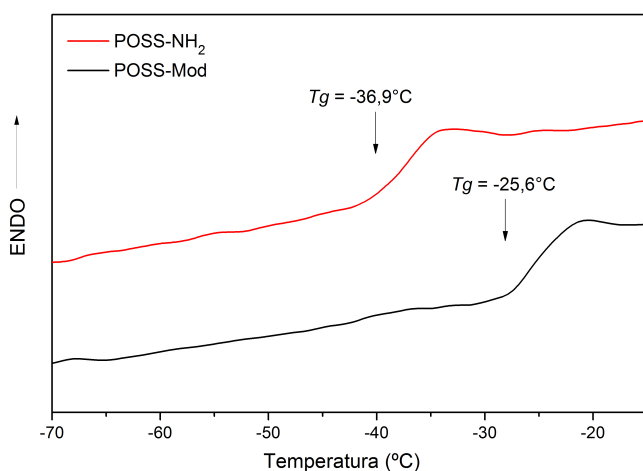


Fig. 3: Curvas de DSC para as amostras POSS-NH₂ e POSS-modificado.

Nos difratogramas mostrados na Figura 4 observam-se picos alargados em $\theta = 8^\circ$ e $15,9^\circ$ ($q = 5,2$ e $11,3\text{ nm}^{-1}$), o que pode estar associado à natureza amorfa das amostras. Para estruturas sólidas de POSS as partículas se autoassociam de modo a formar estruturas supramoleculares [30]. Os parâmetros de rede para tais estruturas dependem do volume espacial dos grupos orgânicos que são ligados ao poliedro. Para muitos POSS, quando utilizados na preparação de nanocompósitos poliméricos ou em reações de copolimerização, pode ocorrer à redução de ordem atômica a longo alcance devido à dispersão em nível molecular [31], [32]. Os POSS líquidos, como os estudados nesse trabalho, apresentam duas intensidades, uma associada à distância entre os centros das estruturas híbridas e outra associada à distância média entre os grupos orgânicos ligados ao poliedro [14], [33].

A Figura 5 mostra a curva de distribuição de pares para as amostras de POSS. O primeiro máximo positivo refere-se à distância entre as ligações C-C dos grupos isocitila ligados ao poliedro. O máximo negativo refere-se à menor distância (atração $0,86\text{ nm}$) entre os poliedros (POSS-POSS). O ombro localizado em $0,55\text{ nm}$ refere-se à distância mínima entre os grupos isocitila. As oscilações da função $g(r)$ acima de 1 nm esta relacionada a distância entre os primeiros, segundos e terceiros vizinhos que estão separados por uma distância periódica de $\sim 1,32\text{ nm}$. Um esquema de arranjo da amostra de POSS-modificado é ilustrado na Figura 6, onde r corresponde

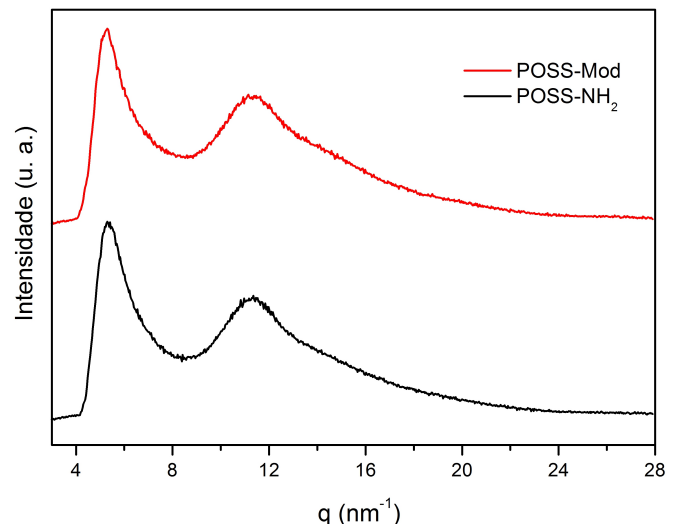


Fig. 4: Difratogramas das amostras POSS-NH₂ e POSS-modificado.

a distancia entre o núcleo dos poliedros e dr a variação de r .

Striolo e colaboradores [34], por meio de experimentos de simulação computacional de estruturas de POSS ($\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_8$) dissolvidas em hexadecano encontraram uma distância mínima entre os grupos orgânicos de $\sim 1,05\text{ nm}$ e para distância de separação entre os centros dos poliedros $1,75\text{ nm}$. A variação nas distâncias encontradas neste trabalho e por Striolo, são evidenciadas, devido à diferença do tamanho dos grupos orgânicos utilizados. As amostras de POSS-NH₂ e POSS-modificado apresentaram teoricamente as mesmas distâncias, isto se deve ao fato de que somente um grupo funcional foi modificado e, segundo as análises titulométricas esta modificação ocorreu em apenas 40% dos poliedros.

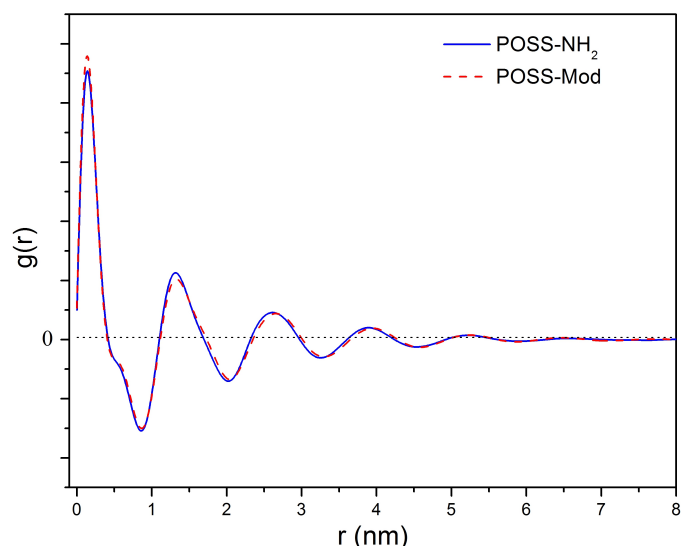


Fig. 5: Função de distribuição de pares.

As curvas termogravimétricas do POSS-NH₂ e POSS-modificado são apresentadas na Figura 7(a) e 7(b), respectivamente. Todas as temperaturas de degradação foram obtidas a partir da curva de DTG. A temperatura na qual a amostra perde 5% de massa ($T_{5\%}$) foi de 315°C

TABELA I: Perdas de massa e massas residuais determinados por TGA

Amostra	1ª perda de massa (25°C-386°C) (%)/T _p [#]	2ª perda de massa (386°C-406°C) (%)/T _p [#]	3ª perda de massa (406°C-600°C) (%)/T _p [#]	Massa residual*
POSS-NH ₂	35,6/368	7,1/408	26,2/436	31,1
POSS-Mod	34,4/372	8,5/396	26,2/431	30,9

Temperatura de decomposição máxima (°C)

* a 600°C

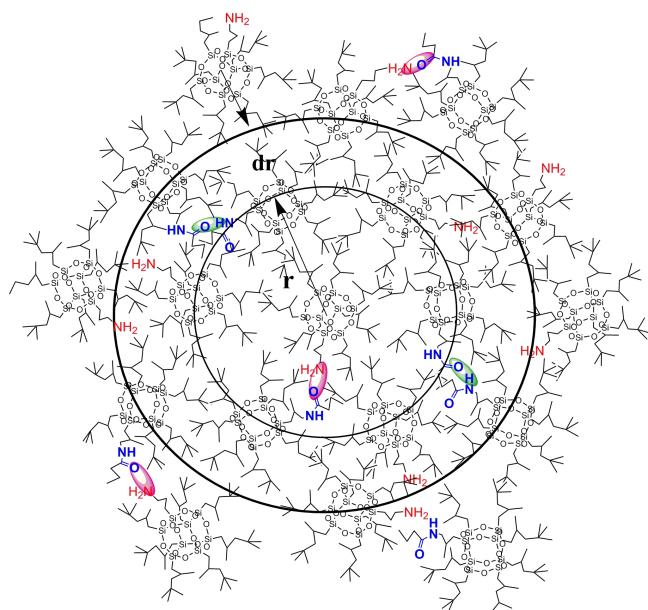
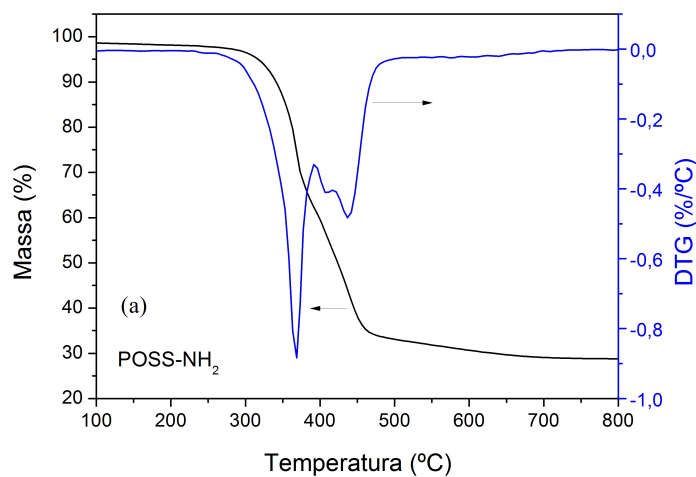


Fig. 6: Esquema de arranjo do POSS-modificado e exemplos de interações moleculares secundárias amida-amida (regiões elípticas verdes) e amida-amina (regiões elípticas rosas).

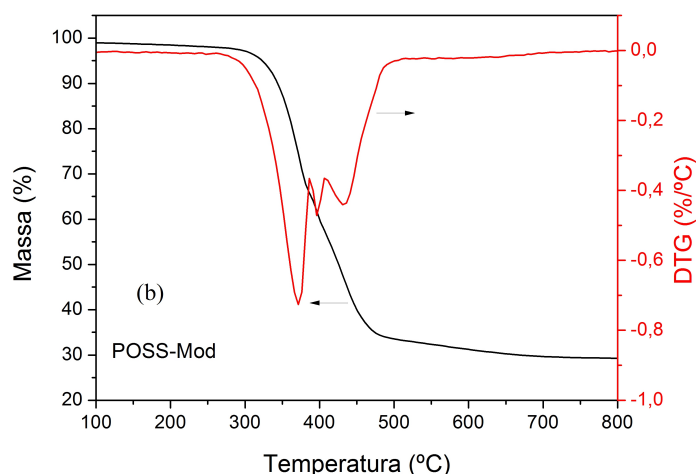
para o POSS-NH₂ e de 323°C para o POSS-modificado. A curva de perda de massa do POSS-modificado apresenta um comportamento de perda de massa similar a POSS-NH₂. Três eventos de degradação térmica são observados, para ambas as amostras os valores de perda de massa de cada evento são apresentados na Tabela I.

A primeira perda de massa está relacionada à degradação de aproximadamente quatro grupos radiculares isocitila, enquanto a segunda etapa refere-se à degradação do radical amina na amostra de POSS-NH₂ e do radical modificado no POSS-modificado, conforme relações estequiométricas. No terceiro evento de degradação térmica, ocorre a degradação do restante dos radicais isocitila ligados ao poliedro. As amostras apresentaram massa residual constante a temperaturas acima de 600°C. Ao final do experimento foi notada a presença de um pó branco, o qual é atribuído à fração de sílica amorfa remanescente [35], [36].

A Figura 8 ilustra os dados de curva de fluxo para as amostras de POSS-NH₂ e POSS-modificado. Para ambas as amostras, foram realizados experimentos reológicos de fluxo de $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 1000 s^{-1} e posteriormente de 1000 a $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. No início, em que as amostras estavam na condição mais aleatória possível, apresentaram comportamento newtoniano de 10^{-1} s^{-1} até 1000 s^{-1} , pois $\eta = \tau/\gamma$ é constante. Quando o experimento reológico foi realizado das taxas mais elevadas para mais baixa, ou seja, em condições que as amostras já estavam orientadas, notou-se



(a)



(b)

Fig. 7: Termogramas de TGA: (a) POSS-NH₂ e (b) POSS-modificado.

que a faixa de comportamento newtoniano foi alterada para a amostra POSS-modificado.

Essa alteração na curva de fluxo mostra que as nanopartículas híbridas de POSS possuem uma possível dependência na formação de estruturas organizadas com ação de fluxo, uma vez que exibem um comportamento não-newtoniano em baixas taxas de deformação na amostra já orientada na direção do fluxo [37].

O efeito da introdução do novo grupo amida ficou ainda mais evidente na curva de viscosidade dinâmica em função da temperatura (Figura 9). Para os dois POSS foi observada a redução da viscosidade com o aumento da temperatura (50-150°C). No POSS-NH₂ a viscosidade passou de 1,54 Pa.s

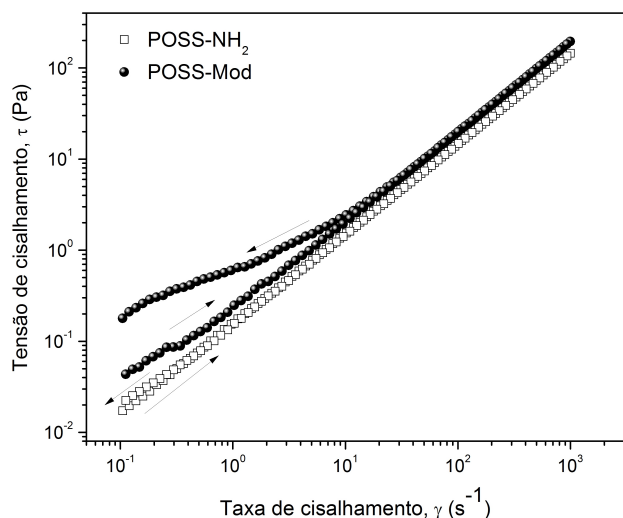


Fig. 8: Curvas de fluxo das amostras de POSS.

a 50°C para 0,04 Pa.s em 150°C. Para o POSS-modificado a viscosidade a 50°C foi de 7,52 Pa.s e passou para 0,06 Pa.s a 150°C. A diferença de viscosidade entre as amostras se deve à formação de interações secundárias presentes nos novos grupos amidas formados nas estruturas híbridas. Na amostra de POSS-modificado foi notada a formação de pequenos plateau que estão relacionados à formação e rompimento das novas ligações secundárias entre os grupos amidas do POSS.

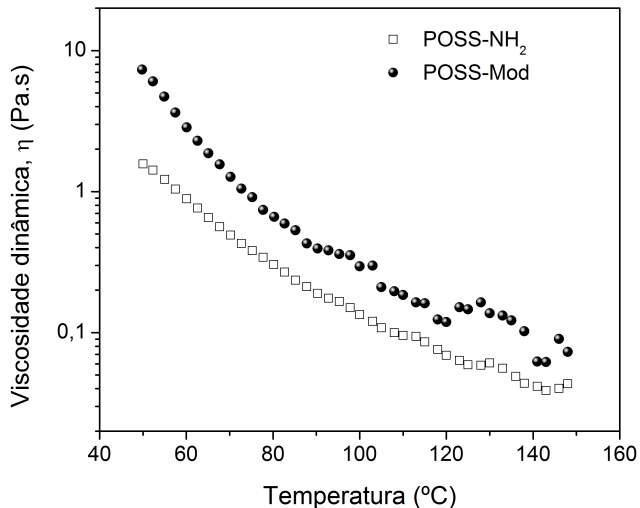


Fig. 9: Curvas de viscosidade dinâmica em função da temperatura.

A patente americana US 7,217,683B1 relata exemplos de redução de viscosidade em função de temperatura para POSS. Para poliedros com grupos orgânicos octil (C8), decil (C10) e dodecil (C12) a viscosidade a 60°C é de aproximadamente 0,01 Pa.s. Na mesma patente os autores avaliaram a viscosidade do híbrido [(n-octil-SiO_{1,5})_{4,5}(4-metilpentil-SiO_{1,5})_{3,5}]_{Σ8} e obtiveram viscosidade de 1,65 Pa.s a 0°C, 0,011 Pa.s a 110°C e 0,001 Pa.s a 210°C [15].

As nanoestruturas híbridas POSS possuem grande potencialidade na aplicação como lubrificantes, ou como aditivos de lubrificantes, os fluidos apresentam capacidade de

escoamento a baixas temperaturas e viscosidade mais baixa a elevadas temperaturas. O uso de estruturas com tamanhos nanométricos controlados em forma esférica permite não só o aumento da faixa de aplicação do lubrificante, mas também podem contribuir para o controle a nível molecular do coeficiente de atrito através de um conceito de rolamento molecular [15]. A modificação dessas estruturas possibilita mudança em comportamento térmico e reológico, permitindo aplicar estes materiais em outras condições de uso.

IV. CONCLUSÕES

A modificação química de nanoestruturas híbridas de poliedros oligoméricos silsesquioxanos foi feita por meio da reação de amidação direta com ácido butírico em elevada temperatura. Ocorre a formação do grupo amida no POSS em aproximadamente 40% dos grupos amina. A temperatura de transição vítrea (T_g) para o POSS-NH₂ e para o POSS-modificado é de -36,9°C e -25,6°C, respectivamente. Isso ocorre devido à formação das ligações amidas, as quais podem atuar na formação de uma rede de ligações de hidrogênio (3000-3500 cm⁻¹). A menor distância entre os POSS é de ~0,86 nm e as nanoestruturas estão separadas por uma distância periódica de ~1,32 nm. A temperatura na qual a amostra perde 5% de massa ($T_{5\%}$) é de 315°C para o POSS-NH₂ e de 323°C para o POSS-modificado. A curva de perda de massa do POSS-modificado apresenta um comportamento de perda de massa similar a POSS-NH₂, ou seja, com três eventos de degradação térmica.

Ambas as amostras de POSS apresentaram comportamento newtoniano de 10⁻¹ s⁻¹ até 1000 s⁻¹. O POSS-NH₂ possui viscosidade de 1,54 Pa.s a 50°C e 0,04 Pa.s em 150°C. Para o POSS-modificado a viscosidade a 50°C é de 7,52 Pa.s e 0,06 Pa.s a 150°C. A diferença de viscosidade entre as amostras se deve a formação de interações secundárias (amida-amida), isso possibilita a nanoestrutura ser aplicada em uma faixa diferente de temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS pela bolsa de doutorado de Caroline Luvison e ao CNPq pelo apoio financeiro.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Li, L. Wang, et al., "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, vol. 11, no. 3, pp. 123 – 154, 2001.
- [2] J. J. Schwab, and J. D. Lichtenhan, "Polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)-based polymers," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 12, no. 10-11, pp. 707–713, 1998.
- [3] J. D. Lichtenhan, J. J. Schwab, and W. A. Reinherth, "Nanostructured chemicals: A new era in chemical technology," *Chemical Innovation*, vol. 31, no. 1, pp. 3–5, 2001.
- [4] S. H. Phillips, T. S. Haddad, and S. J. Tomczak, "Developments in nanoscience: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, no. 1, pp. 21–29, 2004.
- [5] S. Bizet, J. Galy, and J. Gérard, "Molecular dynamics simulation of organic-inorganic copolymers based on methacryl-POSS and methyl methacrylate," *Polymer*, vol. 47, no. 24, pp. 8219–8227, 2006.
- [6] O. Bianchi, L. Barbosa, et al., "Reactive melt blending of PS-POSS hybrid nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, no. 1, pp. 811–827, 2013.
- [7] Z. Zhang, G. Liang, and T. Lu, "Synthesis and characterization of cage octa(aminopropyl)silsesquioxane," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, no. 4, pp. 2608–2614, 2007.

- [8] J. De Nardi Martins, and R. V. Bof de Oliveira, "Thermal stability of poly(vinylidene fluoride)/POSS nanocomposites," *Scientia cum Industria*, vol. 1, no. 1, pp. 1–5, 2013.
- [9] E. L. Heeley, D. J. Hughes, et al., "Properties and self-assembled packing morphology of long alkyl-chained substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) cages," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 5518 – 5529, February 2013.
- [10] R. Shih, C. Lu, et al., "Hydrogen bond-mediated self-assembly of polyhedral oligomeric silsesquioxane-based supramolecules," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 30, pp. 12855–12862, 2010.
- [11] Y.-C. Wu, and S.-W. Kuo, "Self-assembly supramolecular structure through complementary multiple hydrogen bonding of heteronucleobase-multifunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) complexes," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 2982–2991, 2012.
- [12] E. L. Heeley, D. J. Hughes, et al., "Linear long alkyl chain substituted POSS cages: the effect of alkyl chain length on the self-assembled packing morphology," *Macromolecules*, vol. 46, no. 12, pp. 4944 – 4954, 2013.
- [13] E. L. Heeley, D. J. Hughes, et al., "Morphology and crystallization kinetics of polyethylene/long alkyl-chain substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposite blends: a SAXS/WAXS study," *European Polymer Journal*, vol. 51, pp. 45 – 56, February 2014.
- [14] J. N. Martins, T. S. Bassani, and R. V. Oliveira, "Morphological, viscoelastic and thermal properties of poly(vinylidene fluoride)/POSS nanocomposites," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, no. 2, pp. 146 – 151, 2012.
- [15] R. Blanski, S. Phillips, et al., "Contacting the substrate with formulation comprising lubricant and an additive selected from the group consisting of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanostructures and polyhedral oligomeric silicate nanostructures," May 15 2007, US Patent 7,217,683.
- [16] R. Blanski, J. Leland, et al., "High temperature lubricants based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)," Technical report ADA410051, december 2001.
- [17] P. Maréchal, G. Coppens, et al., "Amine/anhydride reaction versus amide/anhydride reaction in polyamide/anhydride carriers," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 33, no. 5, pp. 757–766, 1995.
- [18] S. J. Billinge, "The atomic pair distribution function: past and present," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 219, no. 3, pp. 117–121, 2004.
- [19] A. Fernández-Martínez, G. J. Cuello, et al., "X-ray pair distribution function studies of nanosize minerals," *Macla*, vol. 9, pp. 99 – 100, 2008.
- [20] H. Fischer, A. Barnes, and P. Salmon, "Neutron and X-ray diffraction studies of liquids and glasses," *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, no. 1, pp. 233–299, 2006.
- [21] V. Petkov, "Rad, a program for analysis of X-ray diffraction data from amorphous materials for personal computers," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 22, no. 4, pp. 387–389, Aug 1989.
- [22] P. Gallagher, M. Brown, and R. Kemp, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier Science & Technology Books, 1998.
- [23] H. Charville, D. A. Jackson, et al., "The uncatalyzed direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid h-bonding," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 30, no. 30, pp. 5981 – 5990, 2011.
- [24] H. Lundberg, F. Tinnis, and H. Adolfsson, "Direct amide coupling of non-activated carboxylic acids and amines catalysed by zirconium(IV) chloride," *Chemistry - A European Journal*, vol. 18, no. 13, pp. 3822–3826, 2012.
- [25] L. Neudachina, N. Lakiza, et al., "Sol-gel synthesis and physicochemical properties of organosilicon materials functionalized by amino groups," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 37, no. 5, pp. 537–544, 2011.
- [26] P. Bruice, *Organic Chemistry: Study Guide And Solutions Manual*, Pearson Prentice Hall, 2004.
- [27] H. Xu, S.-W. Kuo, et al., "Preparations, thermal properties, and T_g increase mechanism of inorganic/organic hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes," *Macromolecules*, vol. 35, no. 23, pp. 8788–8793, 2002.
- [28] H. Xu, B. Yang, et al., "Preparation, thermal properties, and T_g increase mechanism of poly(acetoxystyrene-co-octavinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane) hybrid nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 38, no. 25, pp. 10455–10460, 2005.
- [29] G. H. Lopes, J. Junges, et al., "Thermoplastic polyurethane synthesis using POSS as a chain modifier," *Materials Research*, vol. 15, no. 4, pp. 698 – 704, 08 2012.
- [30] A. J. Waddon, and E. B. Coughlin, "Crystal structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-materials: A study by X-ray diffraction and electron microscopy," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 24, pp. 4555 – 4561, 2003.
- [31] L. Zheng, S. Hong, et al., "Polymer nanocomposites through controlled self-assembly of cubic silsesquioxane scaffolds," *Macromolecules*, vol. 37, no. 23, pp. 8606–8611, 2004.
- [32] J. Wu, T. S. Haddad, et al., "Rheological behavior of entangled polystyrene-polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) copolymers," *Macromolecules*, vol. 40, no. 3, pp. 544–554, 2007.
- [33] E. T. Kopesky, T. S. Haddad, et al., "Miscibility and viscoelastic properties of acrylic polyhedral oligomeric silsesquioxane-poly(methyl methacrylate) blends," *Polymer*, vol. 46, no. 13, pp. 4743 – 4752, 2005.
- [34] A. Striolo, C. McCabe, and P. T. Cummings, "Effective interactions between polyhedral oligomeric silsesquioxanes dissolved in normal hexadecane from molecular simulation," *Macromolecules*, vol. 38, no. 21, pp. 8950–8959, 2005.
- [35] A. Fina, D. Tabuani, et al., "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation," *Thermochimica Acta*, vol. 440, no. 1, pp. 36 – 42, 2006.
- [36] O. Bianchi, G. Repenning, et al., "Kinetics of thermo-oxidative degradation of PS-POSS hybrid nanocomposite," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 4, pp. 794 – 801, 2013.
- [37] T. Seçkin, S. Köytepe, and H. İbrahim Adigüzel, "Molecular design of POSS core star polyimides as a route to low-k dielectric materials," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, no. 3, pp. 1040 – 1046, 2008.