

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

o
d

1210001447



Ilha Solteira - SP

unesp



DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

"Preparação, Caracterização e Propriedades de Materiais Baseados em
Silsesquioxanos cúbicos: precursores de novos materiais e
nanocompósitos"

1210001447



Dissertação apresentada ao Programa de
Pós Graduação em Ciências dos Materiais
como requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciências dos Materiais.

REGINALDO MENDONÇA COSTA

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Ilha Solteira/SP
Dezembro/2003

Proc. 063/04-UPD 23

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCN. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
<i>18.03.04</i>	<i>31.03.04</i>
REGISTRADO POR	TOMBO
<i>Ailza</i>	<i>Te. 1447</i>
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
<i>ilustrado autor R\$10,00</i>	<i>Q837p</i>

*CO
45216398
4556181*

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Costa, Reginaldo Mendonça
C837p Preparação, caracterização e propriedades de materiais baseados em silsesquioxanos cúbicos : precursores de novos materiais e nanocompósitos / Reginaldo Mendonça
Costa. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2003
xiii, 80 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2003.

Orientador: Newton Luiz Dias Filho

Bibliografia: p. 74-80

1. Silicatos-Propriedades elétricas. 2. Nanociência. 3. Nanotecnologia. 4. Silsesquioxanos. 5. Relaxação dielétrica.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente Deus e ao meu grande e maior amigo Jesus Cristo, pois sem ele de nada valeria o esforço. Ao Espírito Santo por estar sempre ao meu lado nas horas boas e me carregando nas horas difíceis.

Aos meus pais Luiz e Miroméris por todo amor e educação que sempre me deram.

Aos meus irmãos Agnaldo e Reinaldo que sempre estiveram lutando por mim.

Aos meus sobrinhos Diego e Júlia por alegrar e dar vida a minha casa.

A minha querida e amada Amanda pelo amor, compreensão, luta e colaboração sem a qual teria sido impossível realizar este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Newton Luiz Dias Filho, pela orientação, incansável apoio e paciência durante o andamento deste trabalho.

Aos professores Joca, J.A. Malmonge, Picon, Luiz Francisco Malmonge, Vitor e Jean dos quais tive grande honra de ser aluno.

A professora Darcy, professores Haroldo, Sakamoto, Ednilton, Eudes, Cláudio e Keizo pelas sugestões e apoio durante a realização de meu trabalho.

Aos professores, João Manoel e Maria Ângela pelo carinho orientação e companheirismo.

Aos professores Hermes, Laércio por me ajudarem , e muito, na realização de varias tarefas e por colaboração em partes deste trabalho.

A professora Urquiza pelo carinho ajuda e força.

Ao Devaney por ter colaborado grandemente neste trabalho.

A Nancy e Mary que sempre com um sorriso no rosto estão de braços abertos nos acolhendo ao adentrar no departamento.

A D. Elza por sempre lembrar de nosso laboratório.

Aos funcionários da Biblioteca pois dei muito trabalho a estes, principalmente a D. Neide e ao João.

Aos amigos Daniela, Norberto, Luciene, Lalo, Joelson, Moisés, Chico, Vábson, Hélio, Giovana, Sílvia, Luis Henrique, Patrini, Ana Paula, André, Célio, Renato e Cristiano.

Ao amigo Marcelo Brás por ter me indicado e orientado quanto ao curso.

Ao meu grande amigo e cunhado Alex pela pessoa maravilhosa que sempre foi para comigo e ao meu futuro Sogro Tatuí e sua esposa Zilda.

A meus grandes amigos D. Marivone e Sr Roberto Ayusso.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
GLOSSÁRIO	VIII
RESUMO	X
ABSTRACT	XII
APRESENTAÇÃO	1
CAPITULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA	7
1.1.1-Definição	7
1.1.2 - Histórico	8
1.1.3- A Nanociência e a Nanotecnologia unem as diferentes áreas científicas.....	11
1.2- MATERIAIS COMPÓSITOS	12
1.2.1 - Porque Nanocompósitos?	13
1.2.2 - Vantagem da associação nano-macro	14
1.3- SILSESQUIOXANOS.....	15
1.3.1- Definição	15
1.3.2 - Histórico	18
1.3.3 - Algumas considerações importantes.....	19
1.3.3.1 - Concentração inicial do monômero XSiY_3 , em solução.....	20
1.3.3.2 -Natureza do solvente.....	21
1.3.3.3 - Caráter do substituinte X no monômero inicial.....	21
1.3.3.4 - Natureza dos grupos funcionais Y no monômero inicial	21
1.3.3.5 - Tipo de Catalisador	22
1.3.3.6 - Efeito da temperatura	22
1.3.3.7 -Adição de Água.....	22
1.3.3.8 - Solubilidade do Oligosilsesquioxano Formado.....	23

1.3.4 - Funcionalização de cubos por hidrosililação.....	23
1.3.5- Tipos de catalisadores.....	24
1.4 – RESINAS EPÓXI	25
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
2.1 – DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO – FTIR.....	27
2.2 - ESTUDOS DE NMR	28
2.3 - MEDIDAS DIELÉTRICAS (PERMISSIVIDADE E ÍNDICE DE PERDAS)	28
2.4 – SÍNTESES	29
2.4.1 – SÍNTESE DA SOLUÇÃO DE OCTAÂNION ($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$)	29
2.4.2 – SÍNTESE DO OCTA (HIDRIDODIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO $[(\text{HME}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1,5}]_8$ OU “CUBO”	30
2.4.3 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	31
2.4.3.1 - PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PARA PREPARAÇÃO DO OCTA (CLOROPROPILDIMETILSILOXI)SILSESQUIOXANO.	31
2.4.3.2- PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PARA PREPARAÇÃO DO OCTA(PROPILGLICIDILÉTERDIMETILSILOXI)SILSESQUIOXANO (OG).	32
2.4.4-PREPARAÇÃO DO OCTA(CLOROPROPILDIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ME}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1,5}]_8$	32
2.4.5- PREPARAÇÃO DO OCTA(3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLPROPILDIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO.	33
2.4.6-PREPARAÇÃO DO OCTA (PROPILGLICIDILETERDIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO (OG) $[(\text{GLICIDILME}_2\text{Si-O})\text{SiO}_{1,5}]_8$	34
2.4.7- REAÇÃO DE CURA DO OCTA (PROPILGLICIDILÉTERDIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO (OG) COM METILENODIAMINA (MDA).	36
2.4.8 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO – FTIR.....	37
2.4.9 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA MEDIDAS DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA	37



CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
3.1- RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	39
3.2 - RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO	42
3.2.1 - RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO DO "CUBO".....	42
3.2.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO DO $[(\text{CLCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ME}_2\text{-SIO})\text{SIO}_{1,5}]_8$	44
3.2.3 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO DO OCTA (PROPIGLICIDILETERDIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO (OG) $[(\text{GLICIDILME}_2\text{SI-O})\text{SIO}_{1,5}]_8$	46
3.3 - ESTUDO DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA DE POLÍMEROS HÍBRIDOS DE SILSESQUIOXANOS.....	48
3.3.1 - Permissividade.....	49
3.3.2- ÍNDICE DE PERDAS ϵ''	57
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração de uma fase inorgânica segregada em uma fase orgânica contínua.	3
Figura 2 - Modelo de um nanocompósito orgânico/inorgânico com ambas as fases descontínuas.	4
Figura 3 -Esquema geral de estrutura de nanocompósitos de esferosiloxanos proposto no trabalho.	6
Figura 4 - 35 átomos de xenônio sobre uma superfície metálica, formando as letras IBM.	8
Figura 5 – a) “buckyballs”, b) “nanotubos”.....	9
Figura 6 -tipos de estruturas de Silicatos	16
Figura 7 - estruturas “cage”.	17
Figura 8 - homosilsesquioxanos	17
Figura 9 – Condensação hidrolítica de cubos (octasilsesquioxanos)	19
Figura 10 - Exemplos de reação de hidrosililação de silsesquioxanos cúbicos.	24
Figura 11 – Grupo Epóxi	25
Figura 12 - Representação esquemática de cura de epóxi com amina primária	26
Figura 13 -representação esquemática de formação da solução de octaânion.....	30
Figura 14 -representação esquemática de produção do cubo.....	31
Figura 15 -representação esquemática de produção do cubo.....	33
Figura 16 -Reação de obtenção do octa(propilglicidileterdimetilsiloxi)silsesquioxano (OG), ou também chamado de octaglicidil, por meio da hidrosililação do cubo com o éter alil glicidil.	35
Figura 17 - Cura do cubo octaglicidil usando MDA como agente de formação de ligações cruzadas.....	36
Tabela 1 - Atribuições de bandas no espectro vibracional ^[86-87]	39
Figura 20 - Espectro na região do infravermelho de $[(ClCH_2CH_2CH_2Me_2-SiO)SiO_{1.5}]_8$	41



Figura 21 - diferentes ambientes químicos encontrados para átomos de silício em silicatos.	42
Tabela 2 - Deslocamento químico de ^{29}Si em diferentes ambientes ^[36] .	43
Figura 22 - espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido do “cubo”.	43
Figura 23 - espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do “cubo”.	44
Figura 24 -. Espectro de ^{13}C RMN no estado sólido $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$.	45
Figura 25 - Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$	46
Figura 27 - RMN de ^{29}Si do octa(propilglicidileterdimetilsiloxi)silsesquioxano (OG).	47
Figura 28 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 57% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.	50
Figura 29 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 63% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.	51
Figura 30 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 68% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.	52
Figura 31 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 73% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.	53
Figura 32 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 79%de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.	54
Figura 33 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 84% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.	55
Figura 34 – Comportamento da Temperatura de máximo da permissividade ϵ' em função da porcentagem de OG.	56
Figura 35 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 57% de OG.	58

Figura 36 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 63% de OG.	59
Figura 37 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 68% de OG.	60
Figura 38 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 73% de OG.	61
Figura 39 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 79% de OG.	62
Figura 40 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 84% de OG.	63
Figura 41 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 89% de OG.	64
Figura 42 - Variação da temperatura de máximo de ϵ'' com a porcentagem de OG ($\square$) e as respectivas intensidade dos máximo ($\bullet$).	65
Figura 43 – Curva de Arrhenius usada no cálculo da energia de ativação do processo de relaxação para a composição 57% de OG.	66
Figura 44 - Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 63% de OG.	67
Figura 45 - Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 68% de OG.	68
Figura 46 - Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 79% de OG.	69
Figura 47 - Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 84% de OG.	70



Figura 48 – Variação da energia de ativação em função da porcentagem de OG (linha é o ajuste e pontos são os dados experimentais). 71

Octa(hidroxi)ditrissiloxano - $[(H_3Si_2O_2)_3Si_2O_2]_n$.

Nanotecnologia e nanociência - controle e exploração de materiais e sistemas quando estruturas e componentes exibem propriedades físicas, químicas e biológicas mesmo em escala nanométrica (1 – 100nm).

Fullerenos - buckyballs e nanotubos.

Compósitos - são materiais formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades.

Nanocompósitos - compostos onde ao menos um dos componentes apresenta pelo menos uma dimensão menor que 100nm.

Substituídoxanos ou oligosilsesquioxanos - O termo "sil", "sesqui" e "oxano" indica que cada átomo de silício está ligado a 1,5 átomos de oxigênio e o prefixo "oligo" muitas vezes utilizado indica que um pequeno número de sílica se agrega. Fórmula geral $(XSIO_2)_n$.

Homosilsesquioxanos - apresentam fórmula geral $(XSIO_2)_nOSiX'$.

Hidrossilação - adição de ligações Si-H a ligações insaturadas, tais como C=C, C≡C, C≡N, C=N, N=C=O, C≡N, etc.

Epóxi - é caracterizado pela presença de pelo menos dois grupos epóxi.

Oxidação - $(Si_2O_2)_n$

]

GLOSSÁRIO

Octa(hidridodimetilsiloxi)silsesquioxano - $[(\text{HMe}_2\text{Si-O})\text{SiO}_{1.5}]_8$.

nanotecnologia e nanociência - controle e exploração de materiais e sistemas quando estruturas e componentes exibem propriedades físicas, químicas e biológicas mesmo em escala nanométrica (1 – 100nm).

Fullerenos – buchysballs e nanotubos.

Compósitos - como materiais formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades.

Nanocompósitos - compósitos onde ao menos um dos componentes apresenta pelo menos uma dimensão menor que 100 nm.

Silsesquioxanos ou oligosilsesquioxanos - O termo “sil”, “sesqui” e “oxane” indica que cada átomo de silício está ligado a 1,5 átomos de oxigênio e o prefixo “oligo” muitas vezes utilizado indica que um pequeno número destes se agrupa. Fórmula geral $(\text{XSiO}_{1.5})_n$.

Homosilsesquioxanos - apresentam fórmula geral $(\text{XSiO}_{1.5})_n\text{OSiXX}'$.

Hidrosililação - adição de ligações Si-H a ligações insaturadas, tais como $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, etc.

Epóxi - é caracterizado pela presença de pelo menos dois grupos epóxi.

Octaânion - $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$.

Octa (hidridodimetilsiloxi) silsesquioxano ou Cubo - $[(\text{HME}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1,5}]_8$.

Octa(propilglicidiléterdimetilsiloxi)silsesquioxano - $[(\text{GLICIDILME}_2\text{SI-O})\text{SiO}_{1,5}]_8$.

RESUMO

Octa(cloropropildimetilsiloxi) silsesquioxano - $[(\text{CLCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ME}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1,5}]_8$.

Permissividade ϵ' - ($\epsilon' = C/C_0$, sendo C a capacitância da amostra para a frequência f e C_0 a capacitância dos eletrodos preenchidos com vácuo).

Reginaldo Mendonça Costa

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Palavras Chaves: octa(clorodimetilsiloxi)octasilsesquioxano, silsesquioxano,

nanocompositos, nanocompositos de sistemas spaxi, nanocompositos de silsesquioxanos.

Silsesquioxanos são uma classe tridimensional de compostos oligoméricos de silicatos orgânicos de fórmula geral $(\text{RSiO}_2)_n$, onde n é um número par e R pode ser um radical de tipo: metil, halogênio, vinil ou fenil, sendo os silsesquioxanos de considerável interesse físico e técnico.

Nesse trabalho os silsesquioxanos híbridos estão direcionados para desenvolvimento de materiais, os quais são importantes intermediários na produção de materiais nanocompositos moleculares.

Na primeira parte deste trabalho, o octa(hidrodimetilsiloxi)silsesquioxano foi hidrolatado com cloro de sílica usando catalisador de Platina (H_2PtCl_6). Esta reação foi monitorada usando espectroscopia de infravermelho, formando um oligômero polidérico de silsesquioxano, Octa(cloropropildimetilsiloxi)silsesquioxano, caracterizado por FTIR e RMN de estado sólido. O desaparecimento total da banda de absorção de Si-H em 2146 cm^{-1} no

RESUMO

“Preparação, Caracterização e Propriedades de Materiais Baseados em Silsesquioxanos cúbicos: precursores de novos materiais e nanocompósitos”.

Reginaldo Mendonça Costa

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Palavras Chaves: octa(clorodimetilsiloxi)octasilsequioxano, silsesquioxano, nanocompositos, nanocompositos de sistemas epoxi, nanocompositos de silsesquioxanos.

Silsesquioxanos são uma classe tridimensional de compostos oligoméricos de silicatos orgânicos de fórmula geral $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, onde n é um número par e R pode ser um radical do tipo, metil, halogênio, vinil ou fenil, sendo os silsesquioxanos de considerável interesse prático e teórico.

Nosso interesse pelos silsesquioxanos híbridos está direcionado para desenvolvimento de precursores, os quais são importantes intermediários na construção de materiais nanocompósitos moleculares.

Na primeira parte deste trabalho, o octa(hidrodimetilsiloxi)silsesquioxano foi hidroxilado com cloreto de alila usando catalisador de Platina (H_2PtCl_6). Esta reação foi monitorada usando espectroscopia de infravermelho, formando um oligômero poliédrico de silsesquioxano, Octa(cloropropildimetilsiloxi)silsesquioxano, caracterizado por FTIR e RMN do estado sólido. O desaparecimento total da banda de absorção de Si-H em 2146 cm^{-1} no

espectro de FTIR confirmou que a reação de hidrosilação foi completa. A caracterização final foi determinada por espectroscopia ^{13}C e ^{29}Si -NMR. Os três grupos propil α, β, γ , (em relação ao átomo de silício terminal), associados de um cloreto de alila, foram claramente vistos no espectro de ^{13}C -NMR ($\alpha\text{-CH}_2$ a 31.8, $\beta\text{-CH}_2$ a 37.7, $\gamma\text{-CH}_2$ a 50.1 ppm. Adicionalmente, o espectro de ^{29}Si -NMR do produto final, exibe três sinais Q para silícios do tipo Q atribuídos em Q^2 (-90.1) Q^3 (-100.2) e Q^4 (-111.3ppm). Este oligômero poliédrico de silsesquioxanos pode ser empregado como reagente de partida para a síntese de compostos híbridos.

Na segunda parte deste trabalho, as propriedades de relaxação dielétrica dos nanocompósitos de polímeros híbridos obtidos da cura de octa [dimetilsiloxipropilglicidileter] silsesquioxano (OG) na presença de metilenodianilina foram investigadas num grande intervalo de condições experimentais. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura ambiente ($T=25^\circ\text{C}$) até $T=170^\circ\text{C}$ variando a frequência de 10 a 1000 KHz. Foram calculados a energia de ativação aparente, constante dielétrica (ϵ') e o índice de perdas (ϵ''). A temperatura do pico máximo de ϵ' aumenta de 50 a 110°C quando a % OG (em massa) aumenta de 50 a 78%, e acima de 78% ocorre um repentino decréscimo. Os espectros de índice de perdas (ϵ'') mostraram somente uma larga banda de absorção, o que se desloca para maiores frequências com o aumento da temperatura, indicando que o processo é termicamente ativado. A temperatura da posição do pico máximo de ϵ'' tem seu valor aumentado com o aumento da %OG, apresentando valores máximos para composições no intervalo de 68 a 78%, valores para maior ou menor porcentagem apresentam um grande decréscimo de índice de perdas(ϵ'').

ABSTRACT

“Preparation, characterization and properties of materials based on cubic silsesquioxanes: precursors of new materials and nanocomposites”

Reginaldo Mendonça Costa

Adviser: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Keywords: Octakis(chlorodimethylsiloxo) octasilsesquioxane, silsesquioxane, nanocomposites, epoxy system nanocomposites, nanocomposites of silsesquioxanes.

Silsesquioxanes are a class of three-dimensional oligomeric organosiliceous compounds of the general formula $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ where n is an even number and R can be any of large number of groups (typically, methyl, halogen, vinyl or phenyl) which are of considerable theoretical and practical interest. Our interest in hybrid silsesquioxanes is in development of precursors, which are keys intermediates in the building of molecular composite materials.

In the first part of this work, the octakis(hydrodimethylsiloxo) silsesquioxane was hydrosilated with allyl chloride using Spiers catalyst (H_2PtCl_6). This reaction was monitored using IR spectroscopy. This polyedrooligosilsesquioxane, Octakis(chlorodimethylsiloxo) octasilsesquioxane, was characterized for IR and RMN solid state. The total absence of the (Si-H) absorption band in IR spectrum at 2146 cm^{-1} confirmed the completeness of the

hydrosilation reaction .Final characterization was accomplished by ^{13}C and ^{29}Si -NMR spectroscopy. The three propyl groups α, β, γ , (to the terminal silicon atom), associated of an allyl chloride, were clearly seen in the ^{13}C -NMR (($\alpha\text{-CH}_2$ at 31.8, ($\beta\text{-CH}_2$ at 37.7, ($\gamma\text{-CH}_2$ at 50.1 ppm. In addition, the ^{29}Si -NMR spectrum of the final product, exhibits three Q signals for Q type silicon attributed at Q^2 (-90.1) Q^3 (-100.2) and Q^4 (-111.3ppm). The nanocomposite could be employed as starting reagent for synthesis of hybrid compounds.

In the second part of this work, the dielectric relaxation properties of hybrid polymer nanocomposites obtained from curing of octa[dimetilsiloxipropilglicidileter] pentaciclo [9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}] octasiloxano (OG) in presence of methylenedianiline were investigated over a wide range of experimental conditions. The measurements were performed from room temperature to 170°C varying the frequency from 10 to 1000 KHz. Apparent activation energies, dielectric constant (ϵ') and loss factor (ϵ'') were calculated. The temperature of the ϵ' maximum peak position increases from 50 to 110 °C as % OG (in weight %w/w) increases from 50 to 78%, and above of 78% OG occurs a sudden decrease. The loss factor spectra (ϵ'') showed only one wide absorption band, which shift to higher frequency with increasing temperature, indicating that the process is activated termically. The temperature of the ϵ'' maximum peak position increases with the increasing of %OG, reaching maximum values for compositions in the range of 68 and 78%, and then it decreases strongly in the factor spectra (ϵ'') .



APRESENTAÇÃO

As aplicações em materiais com nanoplateformas são bem diversas e neste trabalho eu me detive em materiais nanocompósitos híbridos, escolhendo desenvolver componentes inorgânicos bem definidos e explorar os efeitos das variações nos modificadores orgânicos sobre superfície de silsesquioxanos.

Toda discussão adicional foi dirigida para materiais nanocompósitos, preparados usando octa(hidridodimetilsiloxi)silsesquioxano, representado com fórmula $[(\text{HMe}_2\text{Si-O})\text{SiO}_{1.5}]_8$, os quais são facilmente sintetizados em laboratório.

O desenvolvimento de materiais que fornecem interfaces e interfases (entre a plataforma inorgânica e o íon inorgânico) bem definidas, e que são prontamente caracterizados é um importante desafio científico. Com isto em mente, este trabalho tem o objetivo de explorar as sínteses e propriedades de alguns cubos funcionalizados. O uso de silsesquioxanos cúbicos como o componente inorgânico para processar nanocompósitos, inteiramente definidos, tem numerosas vantagens. Existe sim a desvantagem do custo dos materiais para preparação dos cubos, porém, este é uma variável que deverá mudar com o aumento do consumo do produto.

Um silsesquioxano pode ser modificado visando aplicação como suporte de catalisador ou como adsorventes contendo na sua estrutura o grupo específico que se pretende funcionalizar. Neste trabalho usou-se o processo de transformação química, partindo principalmente da nanoplateforma sólida do cubo, a qual foi modificada inicialmente por hidrosililação e teve uma posterior funcionalização com outras moléculas de interesse. Este método tem a vantagem de permitir que uma grande variedade de grupos organofuncionais possa ser ligada ao material visando à preparação de inúmeros nanocompósitos híbridos

orgânico-inorgânico, cujas propriedades de adsorção e formação de complexos metálicos será estudada em trabalhos futuros.

Novas sínteses, procedimentos, aplicações e estudos de interação entre silsesquioxanos quimicamente modificados com espécies químicas diferentes, representam grande importância quando se trata de silsesquioxanos substituídos.

Será, portanto, de nosso interesse a aplicação dos novos materiais em processos de adsorção de íons metálicos, em diferentes meios, como por exemplo, aquoso e/ou etanólico e/ou cetônico.

Para a segunda parte do trabalho a preparação de uma resina epóxi de silsesquioxano com finalidade de polimerização e caracterização desta. O objetivo é um entendimento detalhado de interfaces em nanocompósitos orgânico/inorgânico, sendo assim, é importante discutir brevemente os vários tipos de arquiteturas de nanocompósitos, e então descrever os tipos explorados e a razão para fazer isso. Em geral, pode-se descrever arquiteturas de nanocompósitos de dois (ou mais) componentes como contínuas ou descontínuas. Figura 1 mostra um exemplo simples de uma arquitetura de uma fase inorgânica descontínua segregada em uma fase orgânica contínua. Sistemas similares com uma fase orgânica minoritária tem sido feita e descrita em detalhes^[1-4].

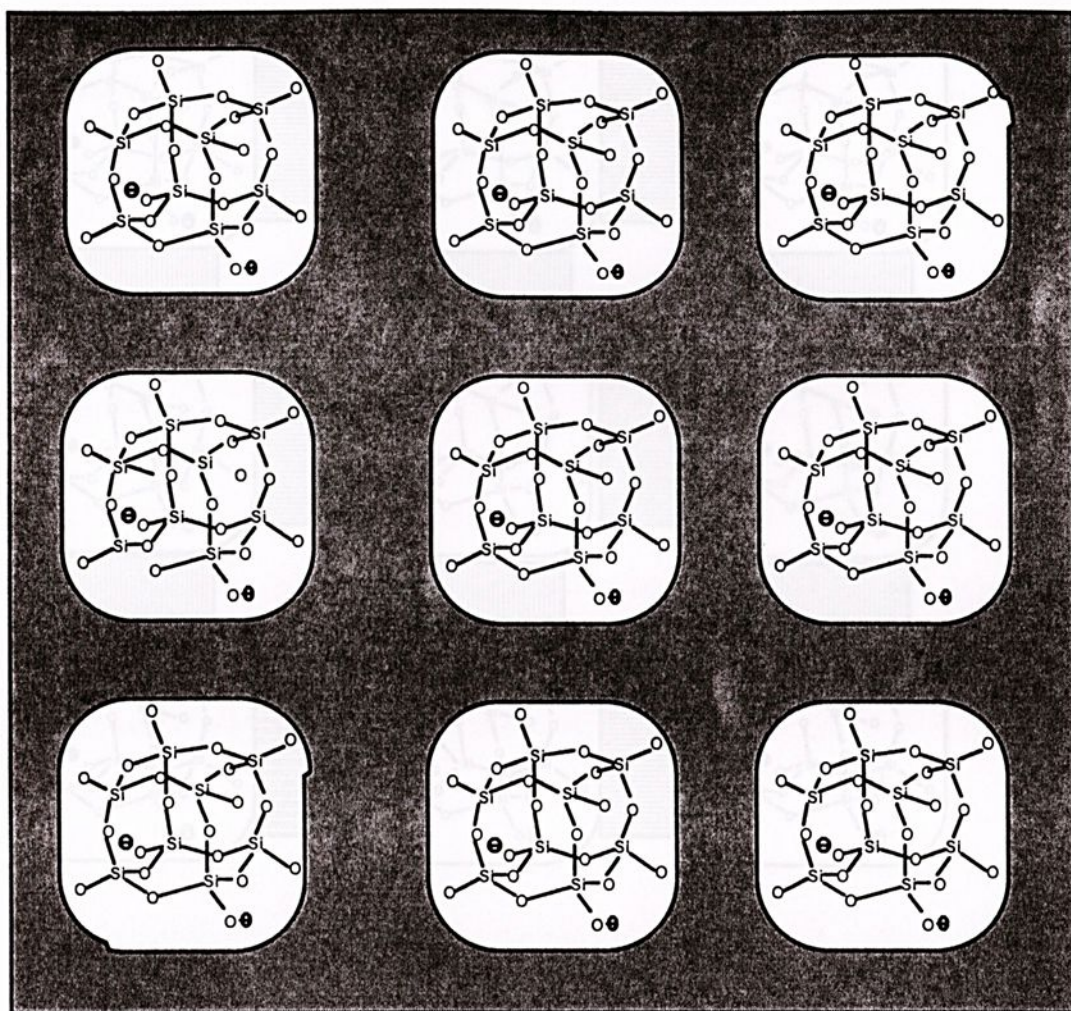


Figura 1 - Ilustração de uma fase inorgânica segregada em uma fase orgânica contínua.

Uma modificação particular do tipo de arquitetura da Figura 1 resulta em um nanocompósito onde ambas as fases são descontínuas, como mostrado na Figura 2.

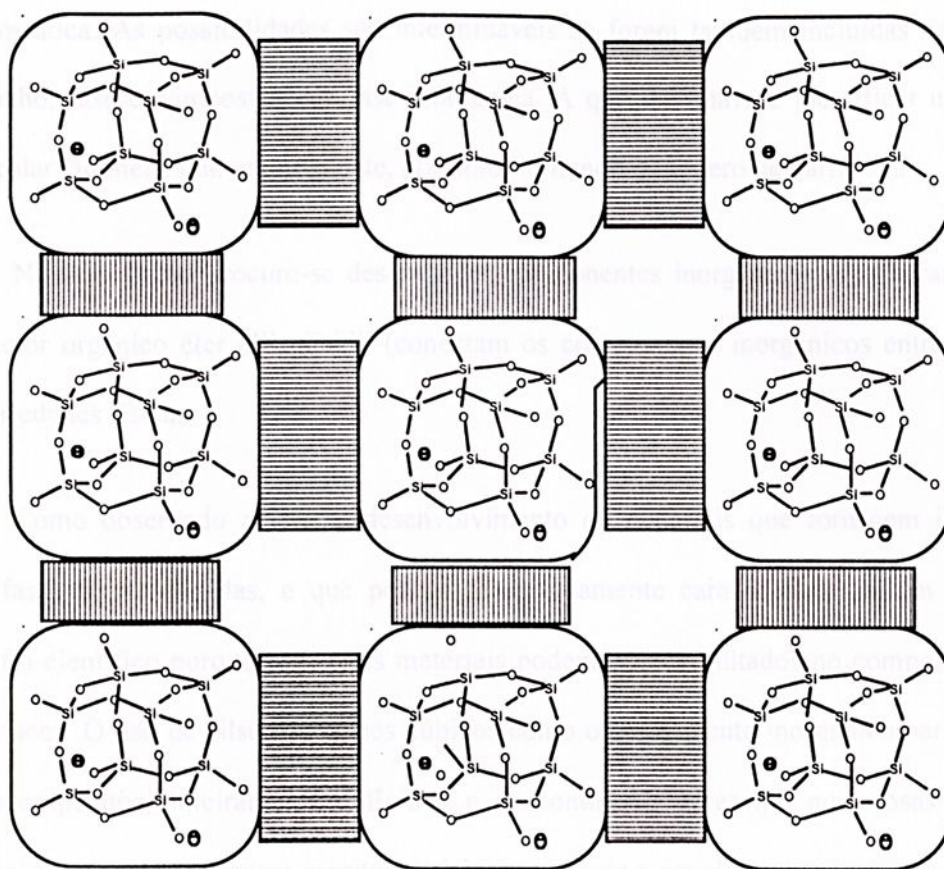


Figura 2 - Modelo de um nanocompósito orgânico/inorgânico com ambas as fases descontínuas.

Se for possível sintetizar materiais onde ambas as fases são descontínuas estas descontinuidades em nanoescala, então uma considerável quantidade de material será interfase. Portanto torna-se possível obter as dimensões de cada componente e então sondar as propriedades físicas da interfase como uma função das mudanças nas propriedades de cada componente. Se nós mantivermos constantes o tamanho e forma do componente inorgânico, então podemos descobrir quais efeitos aparecem quando se varia, por exemplo: a) o comprimento das cadeias orgânicas que mantém os componentes inorgânicos juntos; b) a arquitetura das cadeias que mantém os componentes inorgânicos juntos: flexibilidade, rigidez; c) tipos de ligações entre os componentes orgânicos e inorgânicos: covalente, iônica,

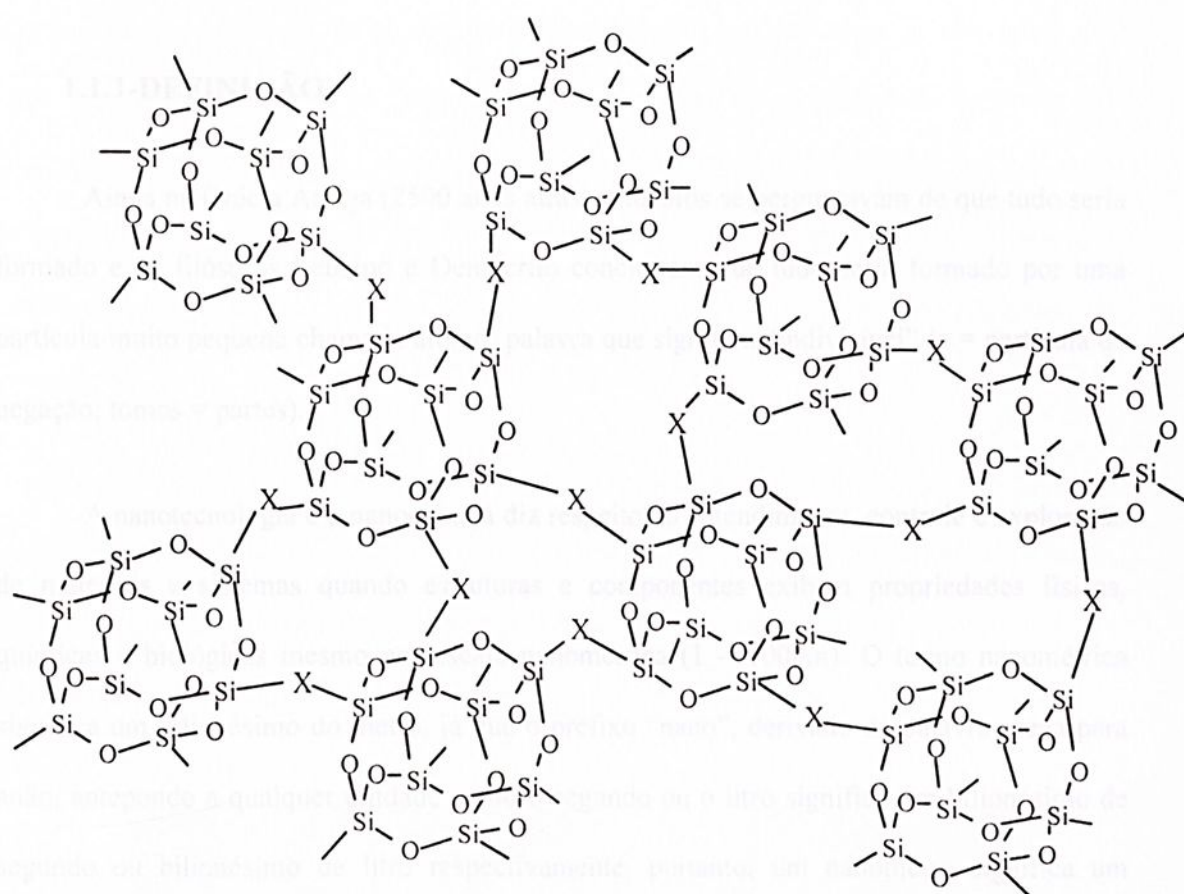
eletrostática. As possibilidades são intermináveis se forem também incluídas variações no tamanho, fase e composição da fase inorgânica. A questão chave é identificar um meio de controlar ao menos um componente, portanto limitando o número de variáveis.

Neste trabalho procuro-se desenvolver componentes inorgânicos e explorar o efeito do conector orgânico éter alil glicidil (conectam os componentes inorgânicos entre si) sobre as propriedades físicas.

Como observado acima, o desenvolvimento de materiais que fornecem interfaces e interfases bem definidas, e que podem ser prontamente caracterizados é um importante desafio científico porque para estes materiais podem obter resultados no comportamento de interfaces. O uso de silsesquioxanos cúbicos como o componente inorgânico para processar nanocompósitos, inteiramente definidos e descontínuos, apresenta numerosas vantagens. Primeiro; os cubos possuem estruturas rígidas similares a aquelas encontradas para a sílica^[5] então suas propriedades mecânicas também são esperadas ser similares a aquelas da sílica. Segundo; o tamanho do componente inorgânico está absolutamente definido, a diagonal do corpo do cubo é de 12 Å. Isto permite que o material seja caracterizado como nanocompósito. Terceiro; todos os átomos de silício estão na superfície, portanto o componente inorgânico é somente interfacial. Finalmente; os oito átomos de silício podem ser funcionalizados com a mesma molécula orgânica. Conseqüentemente, existe a oportunidade de sintetizar cubos onde a molécula orgânica sobre um cubo reagirá somente com as moléculas orgânicas sobre outro tipo de cubo, sem possibilidade de polimerização própria.

É de particular interesse como a presença dos cubos afeta o comportamento de relaxação do material orgânico entre os cubos, dado que o cubo age idealmente como um sítio octafuncional de ligações cruzadas, como pode ser observado na Figura 3, possivelmente

mantém a cadeia entre os cubos mais espaçada do que seria encontrado num epóxi não modificado.



X= conector orgânico

Figura 3 -Esquema geral de estrutura de nanocompósitos de esferosiloxanos proposto no trabalho.

Sendo a nanociência e nanotecnologia, uma nova área e que promete grandes resultados, não somente para este trabalho, mas também os frutos que dele podem ser colhidos, e devido ao grande número de publicações e patentes crescente nos últimos anos, tive um enorme incentivo e empolgação em fazer este trabalho mesmo sabendo que a luta por bons resultados é, muitas vezes, árdua.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

1.1.1-DEFINIÇÃO

Ainda na Grécia Antiga (2500 anos atrás), filósofos se perguntavam de que tudo seria formado e os filósofos Leúcipo e Demócrito concluíram que tudo seria formado por uma partícula muito pequena chamada átomo, palavra que significa “indivisível” (a = partícula de negação; tomos = partes).

A nanotecnologia e a nanociência diz respeito ao entendimento, controle e exploração de materiais e sistemas quando estruturas e componentes exibem propriedades físicas, químicas e biológicas mesmo em escala nanométrica (1 – 100nm). O termo nanométrica significa um bilionésimo do metro, já que o prefixo “nano”, derivado da palavra grega para anão, antepondo a qualquer unidade como o segundo ou o litro significa um bilionésimo de segundo ou bilionésimo de litro respectivamente, portanto, um nanômetro significa um bilionésimo de metro ou ainda 10^{-9}m . Os átomos possuem diâmetro na ordem de angstroms ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$), portanto um décimo da escala nanométrica, sendo assim alguns átomos alinhados já estarão na escala nanométrica.

A essência da nanotecnologia é a habilidade de trabalhar em escala molecular, átomo por átomo, para criar estruturas com organização molecular. Comparando-se o comportamento de moléculas com dimensões nanométricas (1nm a 100nm ou tipicamente em torno de 10nm) a materiais relativamente volumosos ($>100\mu\text{m}$, 10^{-4}m), as “nanomoléculas” apresentam diferenças marcantes.



1.1.2 - HISTÓRICO

A idéia de se trabalhar substâncias manipulando-se os átomos e moléculas individualmente, posicionando-os intencionalmente um a um até obter-se uma estrutura maior, teve como pioneiro o Dr. Richard Feynman quando, em dezembro de 1959, em um discurso no Instituto de Tecnologia da Califórnia, intitulado “THERE’S PLENTY OF ROOM AT THE BALTO” (há mais espaço lá embaixo), traçou um esboço completo sobre a nanotecnologia, afirmando que “os princípios da Física não impedem a possibilidade de manipular as coisas, átomo por átomo”.

Trinta anos depois de Feynman ter feito sua predição, em 1989, átomos individuais foram manipulados, no Centro de Pesquisa Almaden da IBM, em San José, Califórnia. Pesquisadores deste instituto manipularam 35 átomos de xenônio sobre uma superfície metálica, formando as letras IBM. (Figura 4)

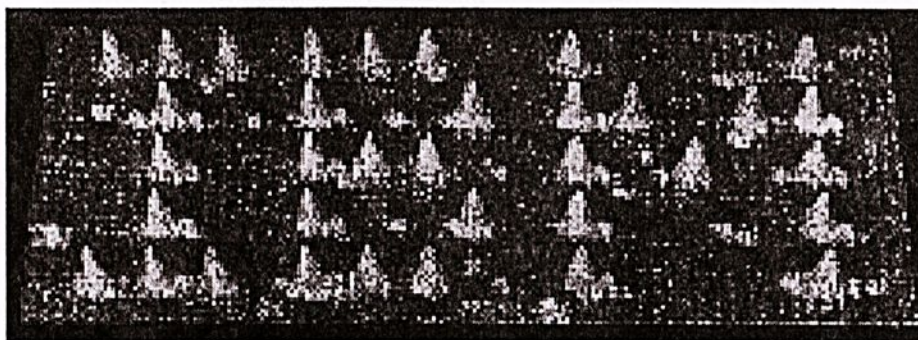


Figura 4 - 35 átomos de xenônio sobre uma superfície metálica, formando as letras IBM.

Após esta data, houve um grande número de cientistas manipulando átomos para escreverem seus nomes com átomos, a palavra paz com moléculas de enxofre, desenhar esboços de Einsten e outros trabalhos nos laboratórios dos EUA, Alemanha e Japão.

Em 1990, um químico britânico, J. Fraser Stoddart, criou um “trenzinho molecular” (vagão de trem com poucas dúzias de átomos que funcionava de verdade), correndo por “trilhos” moleculares e parando sucessivamente em quatro “estações” moleculares diferentes. Apesar de invisível a olho nu ou microscópios ópticos potentes, a espectroscopia por ressonância magnética nuclear caracterizou o feito. Os químicos tiveram seus dias de glória com a descoberta em 1991 dos “buckyballs”, descoberto por Richard Smalley, Robert Curl e Harold Kroto em trabalhos distintos, com estrutura semelhante a uma bola de futebol com exatamente 60 átomos de carbono os “nanotubos”, estruturas chamadas de “fullerenos”. Estes são como “peças para montar brinquedos” podendo, com eles, criar vários tipos de objetos ou estruturas diferentes.(Figura 5)

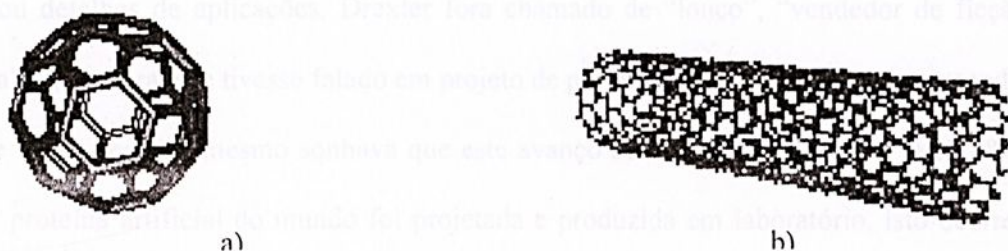


Figura 5 – a) “buckyballs”, b) “nanotubos”.

Em 26 de junho de 1992, K. Eric Drexler, apresenta-se para o “convite do senado para o comércio, ciência e transporte, subcomitê para a ciência, tecnologia e espaço”, para um depoimento sobre a nanotecnologia molecular, com o, até então senador Al Gore (5 meses depois, vice presidente dos EUA com Bill Clinton). A diferença entre todas as idéias, antes vista, e a de Eric Drexler, é que este previu que com a nanotecnologia poder-se-ia construir robôs invisíveis capazes de manipular átomo por átomo, montando-os na seqüência que se desejasse, podendo assim, construir carros, roupas, casas e até alimentos, átomo por átomo,

molécula por molécula. Espantoso pensar e construir alimentos, mas como Drexler diz, se uma “vaca pode se alimentar, quebrar as ligações atômicas e produzir bifes”, por que não o homem unir átomos formando moléculas de aminoácido, que por sua vez serão unidas formando as proteínas da carne e, assim por diante, visto que estas seriam formadas pelos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio basicamente. Tempos depois, o próprio Drexler, juntamente com Ralph Merkle, pesquisador da nanotecnologia no xerox PARC, construíram um sistema de engrenagens com 3557 átomos individuais^[6-11].

Feynman nunca mostrou qualquer uso prático para as pequenas máquinas que ele tanto amava, e nem os pesquisadores que estavam empenhados em construir tais máquinas, porém Eric Drexler não apenas mostrou como elas poderiam ser construídas, como também, apresentou detalhes de aplicações. Drexler fora chamado de “louco”, “vendedor de ficção científica”, e, embora este tivesse falado em projeto de produção de proteínas por encomenda, artigo de 1981, nem ele mesmo sonhava que este avanço seria tão rápido. Já em 1987/88, a primeira proteína artificial do mundo foi projetada e produzida em laboratório, isto ocorreu em um laboratório de Engenharia da Du Pont de Nemours and Company, em Wilmington, no estado de Delaware, onde um grupo pequeno de pesquisadores, sob orientação de William DeGrado, propôs e preparou uma pequena proteína^[12].

A partir desta época e com o advento do microscópio de varredura por tunelamento^[13], microscópio de força atômica, entre outros, a nanociência e a nanotecnologia entraram em um acelerado processo de desenvolvimento, com publicações e revistas especializadas no assunto e, também, centros avançados de pesquisas. Houve um “boom” de desenvolvimento e investimento nesta área.

1.1.3- A NANOCIÊNCIA E A NANOTECNOLOGIA UNEM AS DIFERENTES ÁREAS CIENTÍFICAS

O impacto da nanociência e da nanotecnologia sob as diferentes áreas da ciência, aplicações tecnológicas e conhecimento científico é algo de vital importância. Os conhecimentos científicos, tecnológicos e de engenharia em nanoescala estão explodindo mundialmente. A razão para isto é a disponibilidade de equipamentos adequados, o alto grau de inter e multidisciplinaridade, criando uma união de esforços e conseqüentemente, resultados rápidos. Este campo é altamente competitivo no cenário internacional, e alguns pesquisadores brasileiros já são reconhecidos internacionalmente nesta área com bons trabalhos.

De acordo com estudo americano^[14], a nanotecnologia pode ser mais bem aproveitada com investimentos balanceados em infra-estrutura e recursos humanos, que podem ser divididos em cinco categorias:

1. **Propriedades de Nanoestrutura:** desenvolver e estender os entendimentos físicos, químicos, biológicos, de ciência dos materiais, eletrônico, magnético, óptico e de propriedades estruturais de nanoestruturas;
2. **Síntese e processamento:** prover o controle atômico e molecular de construção dos “tijolos” básicos dos nanomateriais, e desenvolver ferramentas de engenharia para permitir os meios para montagem e utilização destes “tijolos”, especialmente projetados para novos processos e dispositivos em uma grande variedade de aplicações. Estender os métodos tradicionais de padronização e microfabricação. Prestar atenção particularmente para as interfaces com bionanoestruturas e estruturas inspiradas em sistemas

biológicos, nanoestruturas adaptativas e multifuncionais, técnicas de escala e possibilidade de comercialização;

3. **Caracterização e manipulação:** descobrir e desenvolver novas ferramentas experimentais para expandir a capacidade de medir e controlar matéria nanoestruturada, incluindo o desenvolvimento de novos padrões de medidas (metrologia). Prestar atenção particularmente em ferramentas capazes de medir/manipular macro e supramoléculas individuais de interesse biológico.
4. **Modelamento e Simulação:** acelerar a aplicação de novos conceitos de computação de alto desempenho para a previsão de propriedades, fenômenos e processos de nanoestruturas;
5. **Conceitos de dispositivos e sistemas:** estimular as aplicações inovadoras de propriedades de nanoestruturas de forma que possam ser exploradas em novas tecnologias.

1.2- MATERIAIS COMPÓSITOS

Materiais compósitos podem ser definidos como materiais formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades.

O objetivo principal em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades complementares às dos componentes unitários. Dessa forma, compósitos com finalidades ópticas, estruturais, elétricas, químicas, entre outras, são facilmente encontrados em modernos dispositivos e sistemas.



1.2.2 - VANTAGEM DA ASSOCIAÇÃO NANO-MACRO

1.2.1 - PORQUE NANOCOMPÓSITOS?

Os materiais podem ser divididos em duas grandes classes em função de seus componentes, isto é, materiais orgânicos e inorgânicos. Estes materiais possuem propriedades únicas e complementares. Assim é esperada uma combinação de materiais orgânicos e inorgânicos para prover propriedades complementares. Classicamente estes materiais são obtidos misturando-os macroscopicamente ^[15].

Cargas inorgânicas são amplamente utilizadas como aditivos em composições com polímeros. Estas cargas são utilizadas com quase a maioria dos plásticos, como também, borrachas sintéticas e naturais, etc. Estas técnicas são feitas na intenção de melhorar as propriedades, somando as propriedades dos dois elementos. Se houver combinação entre estes tipos diferentes de materiais, um novo tipo de material, pode ser esperado com propriedades absolutamente novas e sinergia aos dois elementos.

Já foi muito estudado um grande número de métodos para a síntese de materiais nanocompósitos, descrevendo novas funcionalidades com uma variedade de técnicas.

O termo nanocompósitos é usado aqui para descrever combinações nas quais, fase inorgânica e fase orgânica são integradas. Estes nanocompósitos conferem muitas vantagens em relação aos compósitos clássicos.

Conclusivamente, os “nanocompósitos” podem ser definidos como compósitos onde ao menos um dos componentes apresenta pelo menos uma dimensão menor que 100 nm ^[16-18].



1.2.2 - VANTAGEM DA ASSOCIAÇÃO NANO-MACRO

A associação de um nanocomposto a um polímero, ou melhor, um material inorgânico a um material orgânico, traz muitas vantagens. Estas vantagens estão relacionadas a cada material, como pode se destacar:

- a) **Material Inorgânico**: estes materiais apresentam, por exemplo, algumas propriedades como alta resistência à tração, modulo mecânico, baixa abrasão, coeficiente pequeno de expansão térmica, alta estabilidade térmica e propriedades como barreira gasosa.
- b) **Material Orgânico**: possui como propriedade principal alta flexibilidade, versatilidade em relação a sua funcionalidade, formação de solução estável com solventes orgânicos, e capacidade de formar filmes.

A função deste novo material, como dito anteriormente, confere propriedades intermediárias ou até mesmo somatórias. Dentre estas propriedades, podemos destacar:

- Transparência óptica dos materiais híbridos devido a única fase obtida pela união nanométrica dos componentes. As propriedades facilitam a aplicação dos materiais em dispositivos ópticos ^[19-27].
- Grandes efeitos com aditivos em pequenas quantidades, por exemplo, alta resistência à tração em nylon dopado a 2% em volume com argila. ^[28 - 29].
- Habilidade de poder criar alta funcionalidade. Um grande número de catalisadores e tinturas podem ser integrados sem perturbar a dispersão homogênea de elementos orgânicos e inorgânicos ^[30].

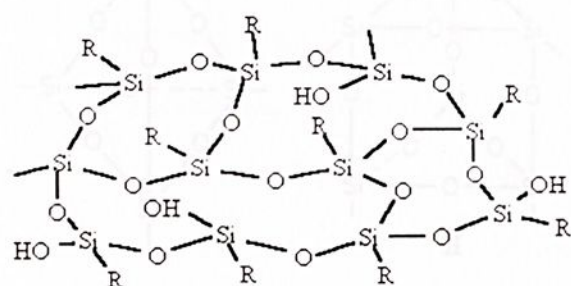
- Habilidade em criar macroestruturas. Projetando os componentes em escala molecular, foram obtidos, por exemplo, materiais de alta porosidade ^[31-34].
- Propriedades novas, como estabilidade térmica alta ^[24, 33 - 41], estabilidade a abrasão ^[42 - 44], formação de novas propriedades eletrônicas ^[45], condutividade sensível à luz ^[46].
- Captura de uma única molécula que, por exemplo, permita a avaliação de propriedades individuais ^[36, 41, 45, 46 - 52].

1.3- SILSESQUIOXANOS

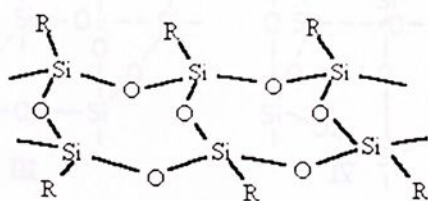
1.3.1- DEFINIÇÃO

São estruturas de silício-oxigênio que, geralmente apresentam-se em forma de gaiola. O termo “sil”, “sesqui” e “oxane” indica que cada átomo de silício está ligado a 1,5 átomos de oxigênio e o prefixo “oligo” muitas vezes utilizado indica que um pequeno número destes se agrupa.

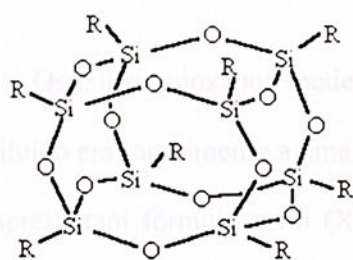
Os silsesquioxanos poliédricos representam uma grande classe de organosilicatos oligoméricos tridimensionais com um considerável interesse teórico e prático. Estes são compostos com esqueleto poliédrico silício-oxigênio contendo intermitentes siloxanos em gaiola (cage) com grupos orgânicos ou inorgânicos estão ligados aos átomos de silício. O termo “em gaiola” (cage), indica que estes silicatos podem apresentar, também, outras estruturas diferentes relatadas na literatura como aleatório, escada, caixa ou caixa aberta ^[53] conforme Figura 6.



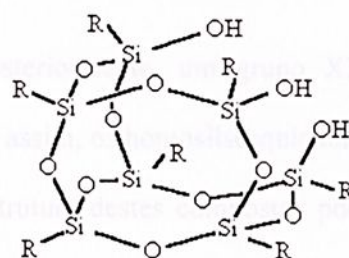
Aleatório



Escada



Gaiola



Gaiola aberta

Figura 6 – Algumas estruturas de silsesquioxanos.

As estruturas de interesse a no trabalho são em forma de gaiola (cage). As moléculas dos silsesquioxanos possuem fórmula geral $(\text{XSiO}_{1.5})_n$ onde “n” ocasionalmente maior ou igual a quatro, por exemplo, $n = 4, 6, 8, 10, 12$, etc, e X são os substituintes nos átomos de silício, podendo X ser Hidrogênio, radical orgânico, halogênio, etc. As estruturas dos oligosilsesquioxanos representada pela Figura (7) indicam diferentes tipos de fórmulas estruturais. Estes compostos podem ser considerados como produtos de condensação hidrolítica completa dos correspondentes monômeros trifuncionais, XSiY_3 sendo $\text{Y} =$ Halogênio, OH, OR, OCOR, etc ^[54].

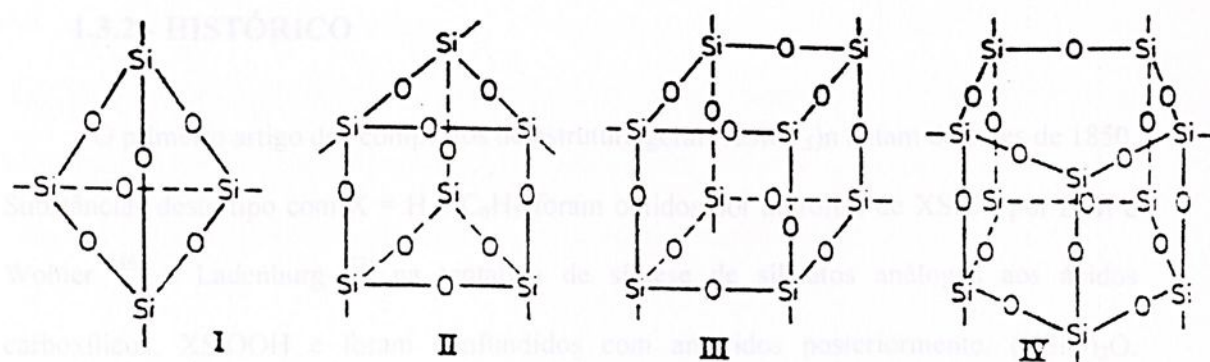


Figura 7 - estruturas "cage".

Os silsesquioxanos podem apresentar ainda posteriormente, um grupo XX'SiO substituído em rompimento a uma ligação Si-O , formando assim, os homosilsesquioxanos^[55] que apresentam fórmula geral $(\text{XSiO}_{1,5})_n\text{OSiXX'}$, e a estrutura destes compostos pode ser descrita conforme a Figura 8.

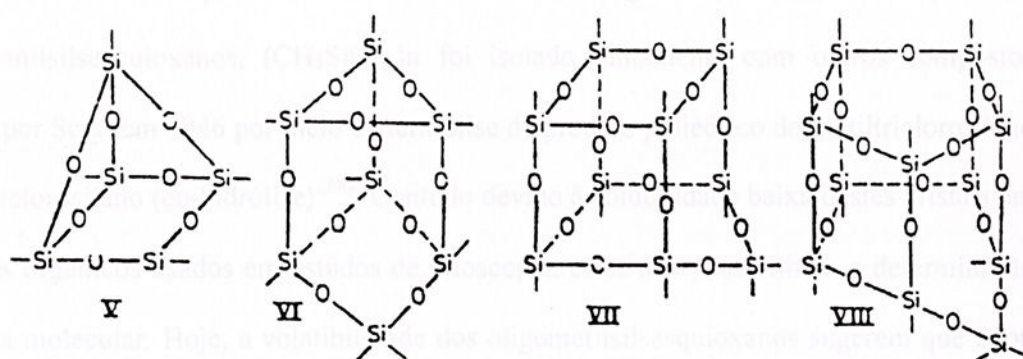


Figura 8 - homosilsesquioxanos

1.3.2 - HISTÓRICO

O primeiro artigo dos compostos de estrutura geral $(\text{XSiO}_{1,5})_n$ datam de antes de 1850. Substâncias deste tipo com $\text{X} = \text{H}$ e C_6H_5 foram obtidos por hidrólise de XSiCl_3 por Buff e Wohler ⁽⁵⁶⁾ e Ladenburg ⁽⁵⁷⁾ na tentativa de síntese de silicatos análogos aos ácidos carboxílicos, XSiOOH e foram confundidos com anidridos posteriormente, $(\text{XSiO})_2\text{O}$. Compostos $(\text{HSiO}_{1,5})_n$ foram furtivamente descritos por Friedel e Landenburg ⁽⁵⁸⁾, Gatterman ⁽⁵⁹⁾ e Stock ⁽⁶⁰⁾. As características poliméricas destes compostos com fórmula determinada $(\text{XSiO})_2\text{O}$, foram primeiramente descritos por Meads e Kipping logo em 1914 ⁽⁶¹⁾. Em 1930, Palmer e Kipping ⁽⁶²⁾, prepararam diferentes compostos considerados de composição típica $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiO}_{1,5})_n$. Mais tarde, Hyde e Daudt patentearam o processo de fabricação de polímeros termoplásticos tendo a fórmula $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_n$ ⁽⁶³⁾. Todos os autores acima mencionados, não suspeitaram da obtenção de sólidos de fórmula geral $(\text{XSiO}_{1,5})_n$. O primeiro oligoorganilsilsesquioxanos, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ foi isolado juntamente com outros compostos voláteis por Scott em 1946 por meio de termólise de produto poliédrico do metiltriclorosilano e dimetilclorosilano (co-hidrólise) ⁽⁶⁴⁾. Contudo devido à solubilidade baixa destes cristais em solventes orgânicos usados em estudos de crioscopia, estes não possibilitam a determinação da massa molecular. Hoje, a volatilidade dos oligometilsilsesquioxanos sugerem que Scott isolou o octa(metilsilsesquioxanos).

Posteriormente, Barry e Gilkey ⁽⁶⁵⁾ confirmaram a existência de um silicato. Usando termólise alcalina de organiltriclorosilanos, XSiCl_3 , com $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_4H_9 . Um pouco mais tarde os oligoalkilsilsesquioxanos, $(\text{XSiO}_{1,5})_n$ com $n = 8$ e $\text{X} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , ciclo- C_6H_{11} e além disso $n = 12$ e $\text{X} = \text{CH}_3$ foram descritos em mais detalhes ⁽⁶⁶⁾.

Estes resultados estimularam estudos da química dos oligosilsesquioxanos poliédricos. O primeiro artigo sobre um homoorganilsilsesquioxano foi publicado em 1995 com Sprung e

Guenther ⁽⁶⁷⁾ identificando produtos da hidrólise ácida do metiltributoxisilano de estrutura $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_8\text{OSiCH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$. Este artigo mostra o estudo sistemático da síntese, estrutura, propriedades físicas e químicas dos oligosilsesquioxanos poliédricos e seus homo derivados. Detalhes da possibilidade de aplicação prática dos oligosilsesquioxanos são também relatados.

1.3.3 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES IMPORTANTES

Os silsesquioxanos com $n = 8$ são também chamados de esferosilsesquioxanos, silsesquioxanos cúbicos ou simplesmente cubo (devido sua forma geométrica formada entre os átomos de silício), e serão tratados de agora em diante, neste trabalho, como cubo. Estes cubos são estudados mais exhaustivamente que seus análogos ($n = 6, 10, 12 \dots$), devido a sua "facilidade" de preparo e homogeneidade de estrutura após sua síntese.

Baseados nos métodos de síntese empregados, a maioria dos cubos apresenta oito grupos funcionais ligados a ele. Cubos simples, com funcionalidade oito, normalmente são preparados por condensação hidrolítica de silanos trifuncionais, com posterior transformação química (funcionalização) chamada de hidrolização conforme Figura (9).

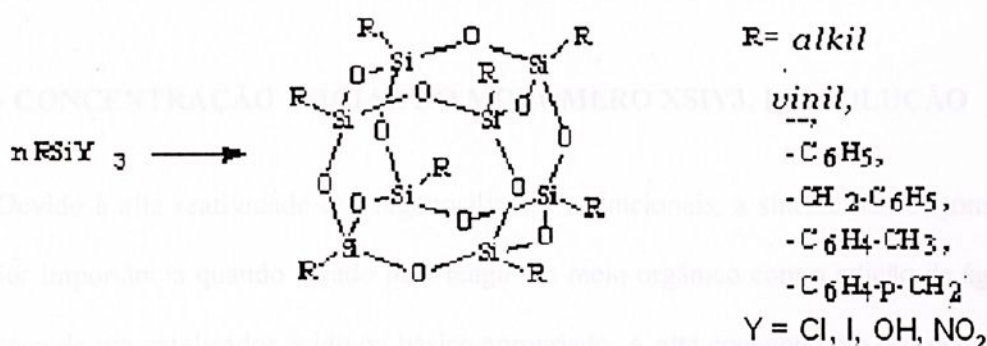


Figura 9 – Condensação hidrolítica de cubos (octasilsesquioxanos)

O controle das condições da reação pode ser feito para evitar a formação de polisilsesquioxanos, e sim, induzir a ciclização dos cubos^[68-70]. Para a formação da estrutura poliédrica do cubo, alguns fatores são importantes:

1. Concentração inicial do monômero
2. Natureza do solvente
3. Caráter do substituinte X no monômero inicial
4. Natureza dos grupos funcionais Y no monômero inicial
5. Tipo de catalisador
6. Temperatura
7. Adição de água
8. Solubilidade do oligômero poliédrico formado

A influência de todos estes fatores pode favorecer a formação de polisilsesquioxanos ou ciclização do cubo. A síntese dos oligosilsesquioxanos é um processo demorado e de “muitas fases”, no entanto, existem procedimentos que favorecem altos rendimentos^[71-74].

Os efeitos dos fatores de 1 a 8 podem ser assim resumidos :

1.3.3.1 - CONCENTRAÇÃO INICIAL DO MONÔMERO XSiY_3 , EM SOLUÇÃO

Devido à alta reatividade dos organosilicatos trifuncionais, a síntese dos oligômeros tem maior importância quando levado para reagir em meio orgânico com a adição de água e na presença de um catalisador ácido ou básico apropriado. A alta concentração dos reagentes favorece a formação de polímeros, enquanto que soluções diluídas são usadas para favorecer a ciclização intramolecular, conduzindo à formação de oligômeros poliédricos junto com outros

produtos voláteis. A concentração do monômero XSiY_3 melhor para a preparação de silsesquioxanos poliédricos depende do caráter dos substituintes X e Y no monômero inicial, além de outros fatores somados a este. Porém, concentrações mais altas do monômero inicial favorecem a polimerização, enquanto menores concentrações, favorecem a ciclização.

1.3.3.2 -NATUREZA DO SOLVENTE

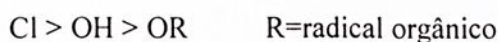
O efeito da polaridade do solvente sobre o monômero XSiY_3 como tudo indica ainda não foi estudado em detalhes. Sabe-se, portanto, que são formados silsesquioxanos poliédricos em solventes polares e apolares, entretanto, como visto anteriormente a concentração ótima do monômero depende do solvente, sendo assim, em álcool a melhor concentração de XSiY_3 é de 0,1 – 0,2M, já em solventes como benzeno, tolueno, ciclohexano, éter, este valor deverá ser ligeiramente maior^[67, 75, 76].

1.3.3.3 - CARÁTER DO SUBSTITUINTE X NO MONÔMERO INICIAL

A condensação hidrolítica do XSiY_3 depende do comprimento e ramificação do substituinte X, sendo que, quanto menor o comprimento e a ramificação, maior será sua reatividade^[71].

1.3.3.4 - NATUREZA DOS GRUPOS FUNCIONAIS Y NO MONÔMERO INICIAL

Oligosilsesquioxanos poliédricos são preparados a partir de monômeros XSiY_3 com Y = OH, Cl, OR, etc. A reatividade dos grupos funcionais aparece na seguinte ordem:



1.3.3.5 - TIPO DE CATALISADOR

A formação do silsesquioxano poliédrico por policondensação hidrolítica do monômero trifuncional XSiY_3 , ocorre somente na presença de catalisador ácido ou básico. Para a preparação do octasilsesquioxano, HCl , ZnCl_2 , AlCl_3 , HClO_4 e CH_3COOH são usados como catalisadores, destes o HCl é o mais eficiente ^[71,69, 77].

1.3.3.6 - EFEITO DA TEMPERATURA

O primeiro estágio da síntese dos oligosilsesquioxanos, envolve a policondensação hidrolítica do monômero trifuncional e, normalmente, ocorre a baixa temperatura.

Um aumento de temperatura com a utilização de solventes apropriados favorece a formação de produto com $n = 10, 12...$

1.3.3.7 - ADIÇÃO DE ÁGUA

A água é essencial para a ciclização, porém, água em excesso favorece à polimerização. A síntese depende, principalmente, da natureza do monômero trifuncional XSiY_3 .



1.3.3.8 - SOLUBILIDADE DO OLIGOSILSESQUIOXANO FORMADO

O rendimento dos oligosilsesquioxanos, geralmente, depende da solubilidade, esta é determinada, em primeiro lugar, pela natureza do solvente e o caráter dos substituintes nos átomos de silício.

Em geral, são insolúveis em água e solventes orgânicos, no entanto, grupos orgânicos muito grandes aumentam a solubilidade destes em solventes orgânicos.

1.3.4 - FUNCIONALIZAÇÃO DE CUBOS POR HIDROSILILAÇÃO.

A hidrosililação (Figura 10) é um dos métodos mais básicos de formação da ligação Si-C, o qual envolve a adição de ligações Si-H a ligações insaturadas, tais como $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$, $N=C=O$, $C\equiv N$, etc. Ela pode ser efetuada sob condições brandas, em ambiente não aquoso, na presença de catalisadores de metais de transição ^[78].

1.3.5 - TIPOS DE CATALISADORES

1.4 - RESINAS EPÓXI

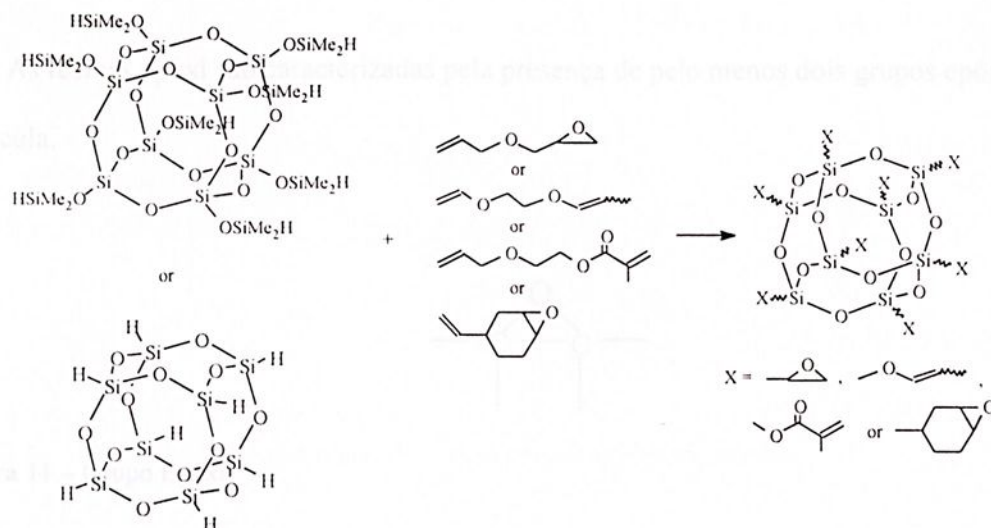


Figura 10 - Exemplos de reação de hidrosililação de silsesquioxanos cúbicos.

1.3.5- TIPOS DE CATALISADORES

Neste trabalho foram usados dois tipos de catalisadores mais empregados em reações de hidrosililação, ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) e dicloreto diciticlopentadienil de platina [$\text{Pt}(\text{dcp})$], de acordo com as reações de síntese utilizadas. O [$\text{Pt}(\text{dcp})$], foi preparado usando procedimentos conhecidos a partir do hidrogenhexacloroplatinato(IV) hidratado e diciticlopentadieno^[79].

1.4 – RESINAS EPÓXI

As resinas epóxi são caracterizadas pela presença de pelo menos dois grupos epóxi na molécula.

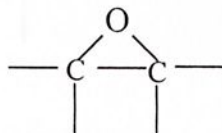


Figura 11 – Grupo Epóxi

Estas resinas são convertidas ao estado termorrígido pelo processo chamado cura, pela ação de produtos reagentes (agentes de cura). Tal conversão pode ser realizada tanto em temperatura ambiente como em altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais de partida utilizada no processo ou das propriedades desejada do produto final.

A propriedade mais singular das resinas epóxi é sua habilidade em transformar-se em um sólido termorrígido a partir do estado líquido.

O grupo epóxi apresenta alta reatividade devido à tensão em seu anel causada pelos ângulos de ligação valerem 60° , menores, portanto que o ângulo de ligação esperado para ligações tetraédricas do carbono que é de $109^\circ 28'$ ou 110° para os éteres de cadeia acíclica.

Os grupos epóxi podem reagir uns com os outros produzindo homopolímeros, ou reagir com hidrogênios ativos de outras moléculas. As aminas primárias podem reagir com o grupo epóxi como o demonstrado na Figura 12.

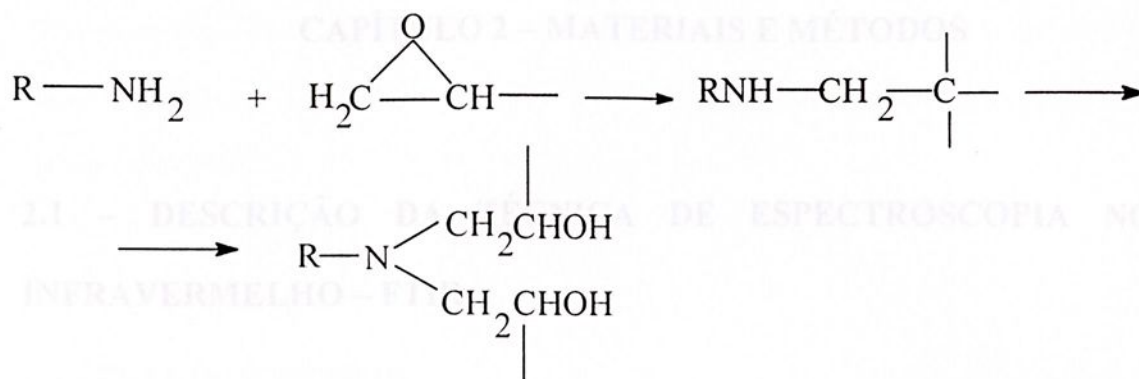


Figura 12 - Representação esquemática de cura de epóxi com amina primária

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO – FTIR

Esta é uma importante técnica para avaliação química analítica, ela se baseia na vibração de átomos em uma molécula. Esta vibração é obtida passando-se radiação por uma amostra, determinando, assim, qual a fração incidente de radiação foi absorvida pela amostra. Esta radiação absorvida ocorre devido à vibração dos átomos coincidir com a radiação no infravermelho em frequência e comprimento de onda.

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético, situado entre as regiões do visível e das microondas. A região de maior utilidade está entre 4000 e 400 cm^{-1} .

A intensidade das bandas pode ser expressa como transmitância (T) ou absorbância (A). A radiação no infravermelho, quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração e rotação molecular.

Existem dois tipos principais de vibrações moleculares: as deformações axiais e as angulares

Estas deformações absorvem radiações características para cada tipo de ligação em regiões específicas, dependendo das massas relativas dos átomos, das forças, das ligações e da geometria molecular.



Para efetuarmos as análises espectrais no infravermelho foi utilizado o aparelho de marca e modelo NICOLET FTIR NEXUS TM670 com resolução de 4 cm⁻¹, 32 varredura e software OMNIC[®].

2.2 - ESTUDOS DE NMR

As soluções foram preparadas com o solvente CDCl₃. ¹H e ¹³C-NMR foram determinados usando um espectrofotômetro Varian 400 Hz. Os espectros de ¹H NMR na frequência de 400 MHz foram obtidos usando uma largura espectral de 6000 Hz, um tempo de espera de 3,5 s, uma largura de pulso de 38°, e pontos de dados de 30 K. Os espectros de ¹³C{¹H} NMR foram obtidos na frequência de 100,6 MHz usando uma varredura de 25000 Hz, uma espera de relaxação de 1,5 s, uma largura de pulso de 40°, e pontos de dados de 75 K. CHCl₃ foi usado como referência interna para ¹H-NMR (7,259 ppm) e CDCl₃ para ¹³C-NMR (77,23 ppm). Espectros de ²⁹Si NMR foram determinados num espectrofotômetro Bruker 360 Hz operando a 71,5 MHz usando uma largura espectral de 32000 Hz, uma largura de pulso de 90°, uma espera de relaxação de 10,0 s, pontos de dados de 32 K, e TMS como referência externa.

2.3 - MEDIDAS DIELÉTRICAS (PERMISSIVIDADE E ÍNDICE DE PERDAS)

As medidas dielétricas foram feitas em um analisador de impedância modelo 4194A (Impedance and Gain Phase Analyzer 4192A) da HP. A amplitude máxima da voltagem AC



aplicada foi de 500 mV, a frequência variando entre 100 Hz a 1 MHz e a temperatura entre 60 a 110°C.

- Método de medida: Ponte de auto balanceamento.
- Faixa de frequência: 5Hz até 13MHz.
- Intensidade da tensão (pico a pico): 5mV a 1,1V.
- Parâmetros medidos: Capacitância em função da frequência (C) e tangente do ângulo de perdas ($\tan\delta$ ou D).

A permissividade ϵ' é obtida da relação C/C_0 onde C_0 é a capacitância substituindo-se a amostra pelo vácuo. O índice de perdas ϵ'' é o produto de $\epsilon' * \tan\delta$. Da análise das variações desses parâmetros em função da frequência e temperatura é possível obter informações sobre alterações na estrutura molecular e morfologia dos dielétricos. É uma técnica muito sensível capaz de detectar o movimento de um número relativamente pequeno de cadeias ou segmentos das mesmas, assim como o movimento de íons no interior da amostra.

2.4 – SÍNTESES

2.4.1 – SÍNTESE DA SOLUÇÃO DE OCTAÂNION (Si_8O_{20})⁸⁻

O octaânion foi preparado conforme procedimentos descritos na literatura.^[80, 81]

Em um balão reacional de 2 litros, foram colocados para reagir 780 ml de hidróxido de tetrametilamônio, 380 ml de metanol e 285 ml de água destilada em atmosfera de N_2 , com agitação constante e banho de gelo. Após o resfriamento desta solução foram adicionados, sob gotejamento, 417 ml de tetraetoxisilano, por aproximadamente duas horas.

Com a adição do tetratoxisilano, a solução turvou-se e assim esperou-se o sistema atingir à temperatura ambiente na qual foi mantido sob agitação durante 12 horas.

No dia seguinte, a solução foi filtrada e obtida uma solução clara de octaânion de tetrametilamônio (Figura 13).

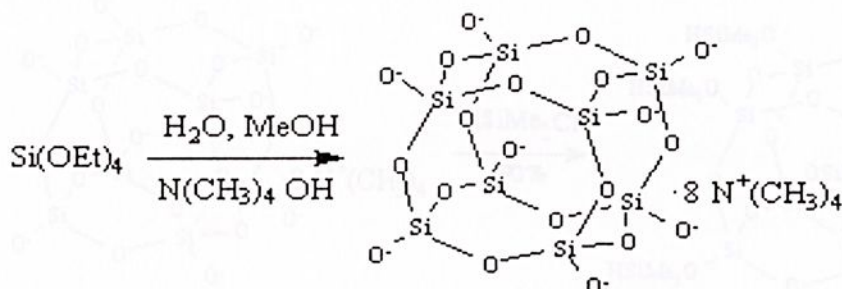


Figura 13-representação esquemática de formação da solução de octaânion.

2.4.2 - SÍNTESE DO OCTA (HIDRIDODIMETILSILOXI)

SILSESQUIOXANO $[(\text{HME}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1,5}]_8$ OU “CUBO”

Foram adicionados em um balão de 2 litros, sob atmosfera de nitrogênio e agitação constante, 2 l de hexano e 190 ml de dimetilclorosilano. O sistema foi colocado em banho de gelo. Com uma bureta, 437 ml de octaânion, foi adicionado sob gotejamento em um intervalo de aproximadamente 2 horas, sob constante agitação, banho de gelo e atmosfera inerte (N_2). O sistema foi mantido, ainda, por agitação, por um período de duas horas.

Houve a separação em duas fases, sendo a superior a solução de hexano com “cubo”, este foi separado com auxílio de um funil de separação. A solução de hexano “cubo” foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada por gravidade para reter o sulfato de sódio. A

solução foi levada ao evaporador rotativo, resultando ao final, um pó branco (“cubo”). Este pó foi lavado exaustivamente com metanol e separado por filtração a vácuo. O pó resultante foi levado para uma estufa a 80°C por 4 horas para secar, resultando em 42g de sólido (rendimento teórico de 72-87% como previsto na literatura) ^[80-82]. O produto resultante da reação, “cubo”, está representado pela Figura 14.

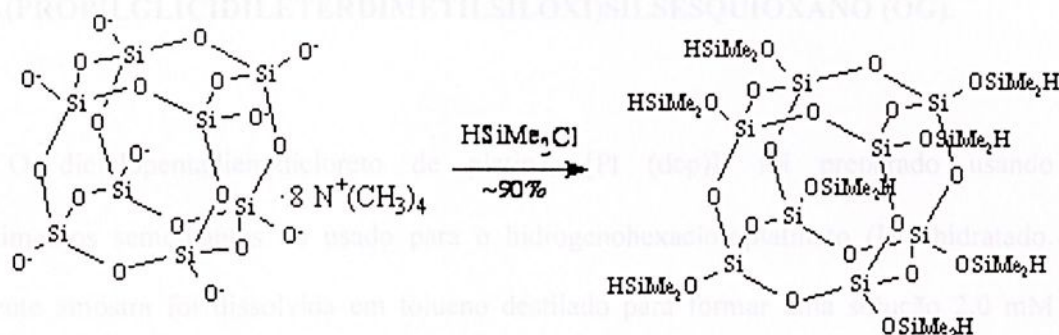


Figura 14-representação esquemática de produção do cubo

2.4.3 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

2.4.3.1 - PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PARA PREPARAÇÃO DO OCTA(CLOROPROPILDIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO.

O catalisador escolhido para funcionalização do cubo com cloreto de alila foi o hidrogenohexacloroplatinato (IV) hidratado H₂PtCl₆ que será preparado a 1% em massa ^[82].

A massa de catalisador pesada foi de 0,11g que foi transferida para um frasco apropriado sob vácuo e purga de N₂ por algumas vezes. O solvente usado foi a dimetilformamida (DMF) que foi adicionada com o auxílio de uma seringa, pois o sistema estava sob N₂ para evitar a

oxidação do H_2PtCl_6 . Para esta massa de H_2PtCl_6 (0,11g) foram adicionados 11,46ml de DMF(d 0,95g/ml).

2.4.3.2- PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PARA PREPARAÇÃO DO OCTA(PROPILGLICIDILÉTERDIMETILSILOXI)SILSESQUIOXANO (OG).

O dicitlopentadienodiclreto de platina, $[\text{Pt}(\text{dcp})]$, foi preparado usando procedimentos semelhantes ao usado para o hidrogenohexacloroplatinato (IV) hidratado. Suficiente amostra foi dissolvida em tolueno destilado para formar uma solução 2,0 mM (milimolar), o qual foi estocado sob nitrogênio em vidraria apropriada. E usado como solução 2.0 mM em tolueno.

2.4.4-PREPARAÇÃO DO OCTA(CLOROPROPILDIMETILSILOXI)SILSESQUIOXANO $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ME}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1,5}]_8$.

Para esta reação o cubo foi seco em estufa a vácuo a 130°C por 3 horas. Em um balão de Schlenk de 50ml colocou-se 4,0g de cubo, $[(\text{HMe}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1,5}]_8$, o sistema foi mantido sob atmosfera inerte (N_2). Em seguida foi adicionado 20ml de éter dietílico seco e 3 gotas da solução do catalisador H_2PtCl_6 1% em dimetilformamida (DMF) sob agitação constante. 2,4g de Cloreto de Alila $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ foram adicionados ,com o auxílio de uma seringa, sob gotejamento por um período de 2 horas. O sistema foi mantido sob refluxo a aproximadamente 40°C , até o desaparecimento do pico dos grupos Alila e Si-H e subsequente aparecimento dos grupos propila ligados ao esqueleto do silsesquioxano evidenciados por

espectroscopia no infravermelho (FTIR). Ao final uma pequena quantidade de Trifenilfosfina foi adicionada para neutralizar o catalisador. Aguardou-se a solução resfriar-se à temperatura ambiente, e um sólido branco foi obtido por filtração em um funil de Büchner. O sólido obtido foi lavado exaustivamente com metanol em Soxhlet. A representação esquemática da reação pode ser observada na Figura 15.

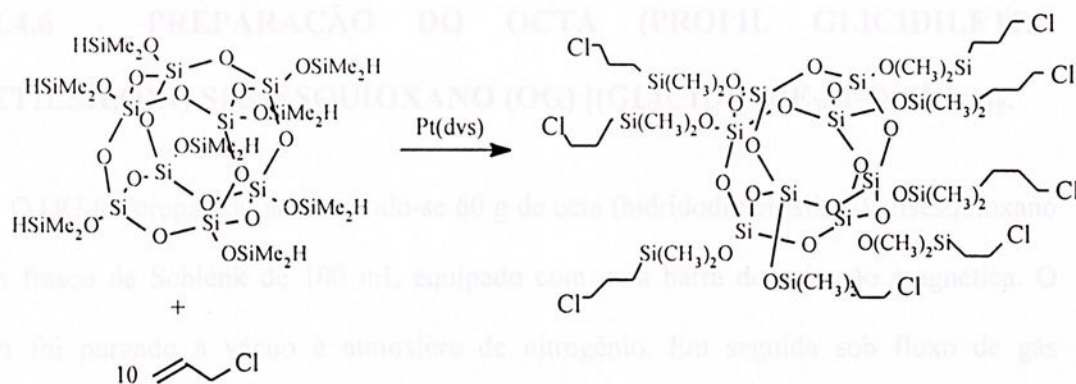


Figura 15-representação esquemática de produção do cubo

2.4.5- PREPARAÇÃO DO OCTA (3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLPROPILDIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO.

Em um frasco de Schlenk de 10 ml foram adicionados, 0,5g de Octa(cloropropildimetilsiloxi) silsesquioxano e 0,26g de 3-amino-1,2,4-triazol, previamente secos a 100°C por 2 horas em estufa a vácuo. O sistema reacional foi colocado em linha de vácuo e atmosfera inerte (N₂), posteriormente 5ml de dimetilformamida (DMF) foi adicionada com auxílio de uma seringa. A solução foi aquecida a temperatura de 160°C e mantida sob refluxo, agitação constante e atmosfera inerte por um período de 6 horas. Um sólido levemente amarelado foi obtido por filtração com Büchner e lavado em Soxhlet com metanol.

Este sólido foi usado para adsorver Cobre, apresentando coloração visível a olho nu levemente esverdeado, mas não foi quantificado nem caracterizado, pois isto será feito em trabalhos futuros.

2.4.6 - PREPARAÇÃO DO OCTA (PROPIL GLICIDILETER DIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO (OG) [(GLICIDILME₂SI-O)SIO_{1,5}]₈.

O OG foi preparado adicionando-se 60 g de octa (hidridodimetilsiloxi) silsesquioxano em um frasco de Schlenk de 100 mL equipado com uma barra de agitação magnética. O sistema foi purgado a vácuo e atmosfera de nitrogênio. Em seguida sob fluxo de gás nitrogênio a 50 °C, 63 mL de éter alil glicidil foi adicionado por meio de uma seringa. Então 0.6 mL de uma solução 2mM de dicitlopentadieno de platina [Pt (dcp)] foi adicionado a solução e a reação foi mantida a 90 °C, sob fluxo de nitrogênio. A reação levou aproximadamente 120 horas para se completar, a qual foi confirmada por ¹H NMR. Então foi adicionada uma pequena quantidade de trifenilfosfina para desativar o catalisador [Pt (dcp)]. O éter alil glicidil remanescente foi removido usando vácuo e aquecimento. Este processo é lento dura aproximadamente 72 horas. O rendimento foi de aproximadamente 90 %. A Figura 16 mostra um esquema da síntese e estrutura do octa (propilglicidileterdimetilsiloxi) silsesquioxano^[83,84].

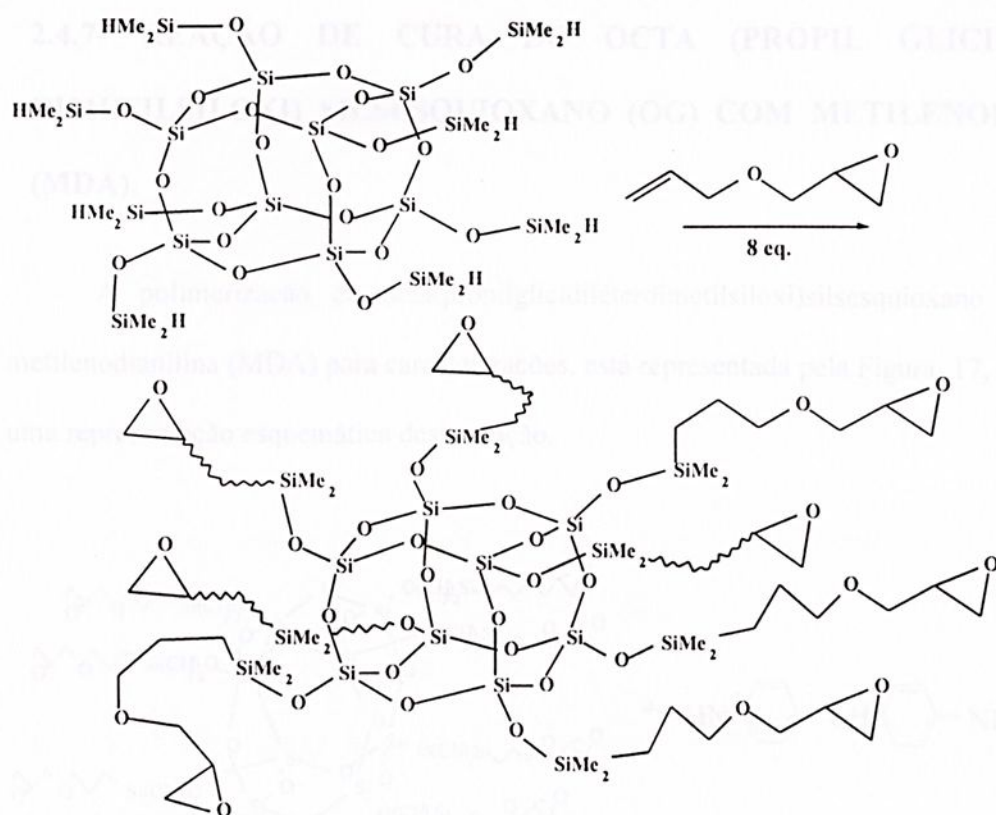


Figura 16-Reação de obtenção do octa(propilglicidileterdimetilsiloxi)silsesquioxano (OG), ou também chamado de octaglicidil, por meio da hidrosilação do cubo com o éter alil glicidil.

2.4.7- REAÇÃO DE CURA DO OCTA (PROPIL GLICIDILÉTER DIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO (OG) COM METILENODIAMINA (MDA).

A polimerização do octa(propilglicidiléterdimetilsiloxi)silsesquioxano (OG) com metilenodiamina (MDA) para caracterizações, está representada pela Figura 17, e apresenta uma representação esquemática desta reação.

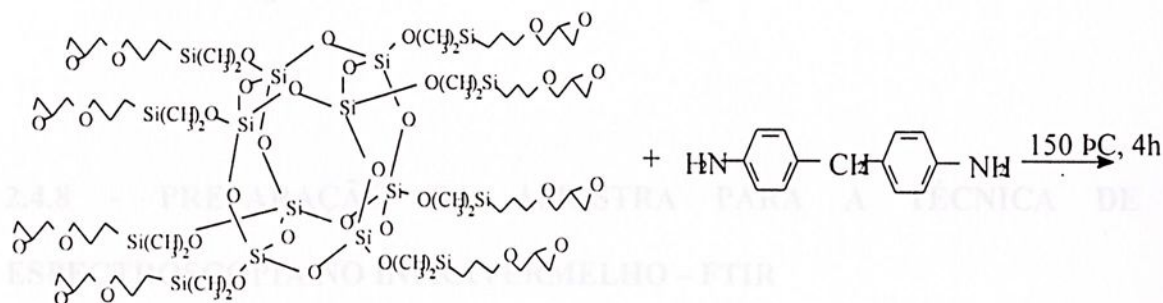


Figura 17- Cura do cubo octaglicidil usando MDA como agente de formação de ligações cruzadas.

Esta reação é do tipo poliadição amínica e ocorre como mostrado na Figura 18, sendo assim a ligação intercubos é uma conexão de resina epóxi que permite sondar as propriedades de epóxidos agrupados. Neste produto final as fases inorgânicas e orgânicas são descontínuas.

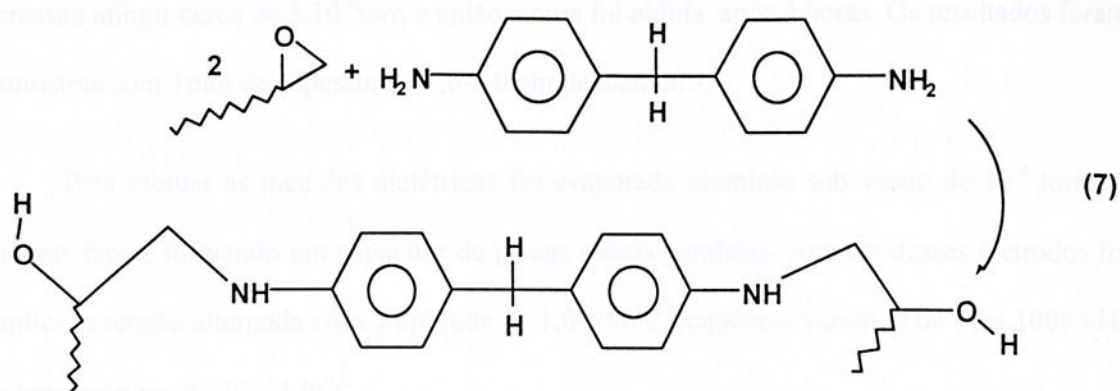


Figura 18- Reação de cura da resina octaglicidil com MDA.

2.4.8 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO – FTIR

As amostras para as caracterizações foram feitas na forma de pastilhas, em acessórios apropriados, misturados com brometo de potássio (KBr). A proporção amostra/KBr foi de 1,0 mg/150 mg respectivamente. Os materiais foram triturados em almofariz durante 30 min, e, peneirados para depois serem levados à estufa a vácuo, a 90°C por aproximadamente 20 minutos.

2.4.9 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA MEDIDAS DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

As amostras foram preparadas misturando-se as diferentes porcentagens de OG e MDA (em peso) em uma “panelinha de alumínio” e em seguida colocadas em um forno com baixo vácuo ($\approx 10^{-2}$ torr) a 150°C por aproximadamente 15 minutos, tempo suficiente para ocorrer liberação de gás que ocorre inicialmente. Após essa etapa foi introduzido gás N₂ até a

pressão atingir cerca de 5.10^{-6} torr, e então a cura foi obtida após 4 horas. Os resultados foram amostras com 1mm de espessura e 1,0-2,0 cm de diâmetro.

3.1- RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Para efetuar as medidas dielétricas foi evaporado alumínio sob vácuo de 10^{-4} torr em ambas faces, formando um capacitor de placas planas paralelas. Através desses eletrodos foi aplicada tensão alternada com amplitude de 1,0 Volt e frequência variando de 10 a 1000 kHz e temperaturas de 30 a 170°C.

Clorato de Alúmina

No espectro no infravermelho, Figura 19, a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} representa o estiramento simétrico Si-O-Si [vs (Si-O)] sendo esta típica de um oligossilsequioxanos em forma de gaiola^[35]. A banda na região de 850 cm^{-1} pode ser atribuída como Si-H rotatório e as nas regiões próximas a 505 e outra em 405 cm^{-1} estão atribuídas a deformações do esqueleto dos silsequioxanos. Conforme literatura^[36-37] a Tabela 1 mostra as principais atribuições relacionadas ao cubo:

Grupo funcional	Numero de ondas (cm ⁻¹)
Si-H	2146
Si-H	950 a 800
Si-C	1250
Si-O-Si	1110 a 1030
OH devido a H ₂ O (livre)	3650 a 3580
OH devido a H ₂ O (Ligação de H)	3550 a 3200

Tabela 1- Atribuições de bandas no espectro vibracional^[36-37]

CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1- RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

As amostras obtidas na forma de pastilhas com KBr. A finalidade de tal análise é a identificação de picos característicos do “Cubo” e acompanhamento reacional do Cubo com Cloreto de Alila.

No espectro no infravermelho, Figura 19, a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} representa o estiramento simétrico Si-O-Si [vs (Si-O)], sendo esta típica de um oligosilsesquioxanos em forma de gaiola^[85]. A banda na região de 870 cm^{-1} pode ser atribuída como Si-H rotação e as nas regiões próximas a 565 e outra em 400 cm^{-1} estão atribuídas a deformações do esqueleto dos silsesquioxanos. Conforme literatura^[86-87] a Tabela 1 traz as principais atribuições relacionadas ao cubo:

Grupo funcional	Numero de ondas (cm^{-1})
Si-H	2146
Si-H	950 a 800
Si-C	1250
Si-O-Si	1110 a 1030
OH devido a H_2O (livre)	3650 a 3580
OH devido a H_2O (Ligação de H)	3550 a 3200

Tabela 1- Atribuições de bandas no espectro vibracional^[86-87]

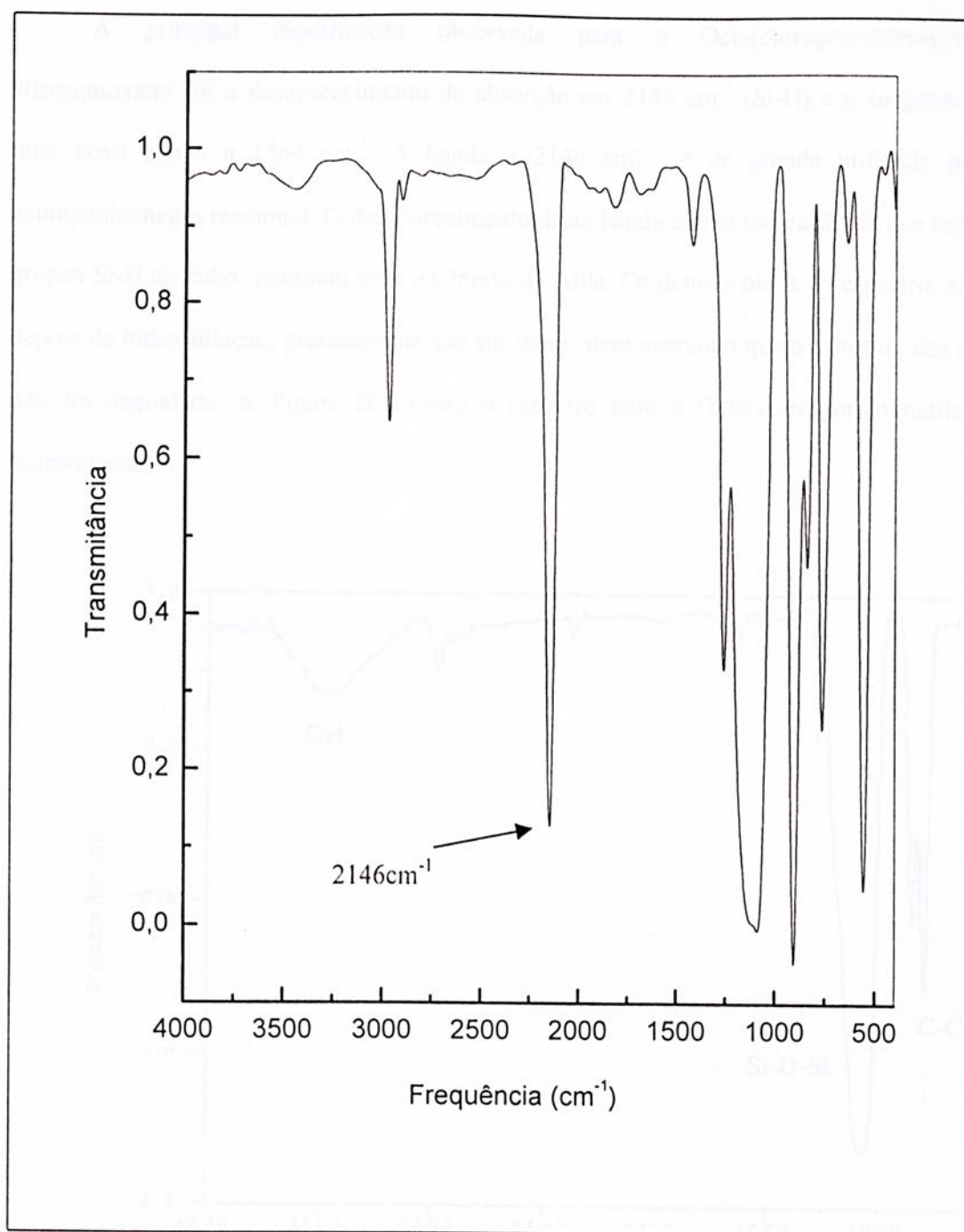


Figura 19-Espectro no infravermelho do cubo $[(\text{HMe}_2\text{Si-O})\text{Si-O}_{1.5}]_8$

A principal modificação observada para o Octa(cloropropildimetilsiloxi) silsesquioxano foi o desaparecimento da absorção em 2146 cm^{-1} (Si-H) e o surgimento de uma nova banda a 1664 cm^{-1} . A banda a 2146 cm^{-1} é de grande utilidade para o acompanhamento reacional. O desaparecimento desta banda é uma indicação de que todos os grupos Si-H do cubo reagiram com o Cloreto de Alila. Os demais picos do espectro, antes e depois da hidrosililação, praticamente são similares, demonstrando que a estrutura dos cubos não foi degradada. A Figura 20 mostra o espectro para o Octa(cloropropildimetilsiloxi) silsesquioxano.

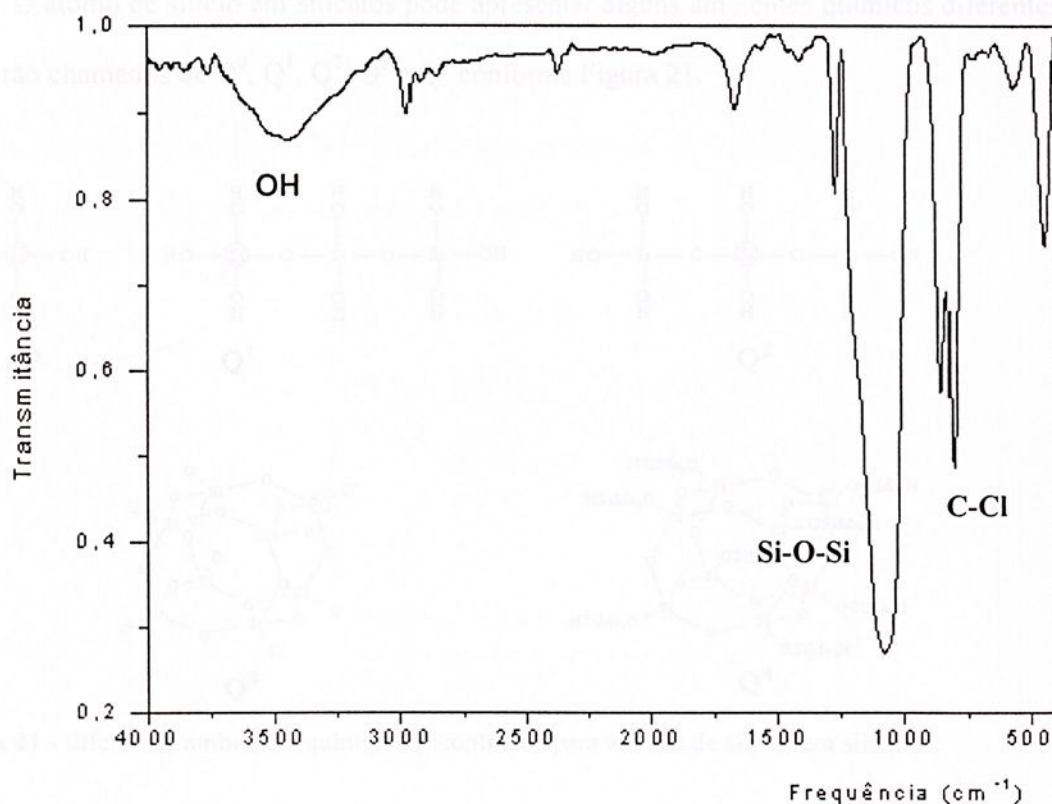


Figura 20- Espectro na região do infravermelho de $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$

3.2 - RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO

3.2.1 - RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO DO "CUBO".

A presente técnica foi feita com espectrofotômetro INOVA – 300 VARIAN.

O átomo de silício em silicatos pode apresentar alguns ambientes químicos diferentes que serão chamados de Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 conforme Figura 21.

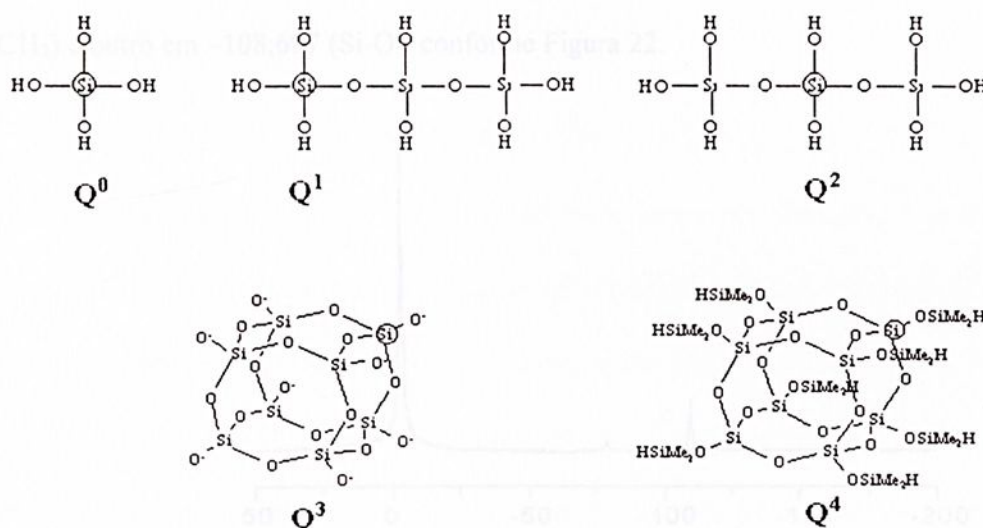


Figura 21 - diferentes ambientes químicos encontrados para átomos de silício em silicatos.

A atribuição para estes ambientes químicos pode ser simplificada como na Tabela 2.

	Número de pontes Si-O-Si	Identificação	Sinal do grupo
Si(OH)_3	0	Q^0	-71 ppm
Si(OSi)(OH)_3	1	Q^1	-78 a -81 ppm
$\text{Si(OSi)}_2\text{(OH)}_2$	2	Q^2	-81 a 82 e -86 a -91 ppm
$\text{Si(OSi)}_3\text{(OH)}$	3	Q^3	-93 a -97 ppm
Si(OSi)_4	4	Q^4	-100 a -120 ppm

Tabela 2 - Deslocamento químico de ^{29}Si em diferentes ambientes^[36].

A seguir o espectro de RMN ^{29}Si do cubo mostrando os dois picos, em -2,897 (H-Si-CH₃) e outro em -108,697 (Si-O), conforme Figura 22.

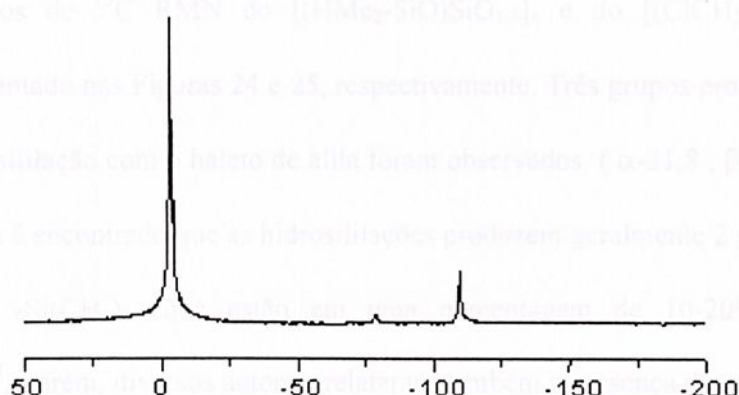


Figura 22 - espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido do “cubo”.

Um espectro de RMN ^{13}C também foi tirado e apresentou um pico característico em 0,059 (H-Si-CH₃), conforme Figura 23.

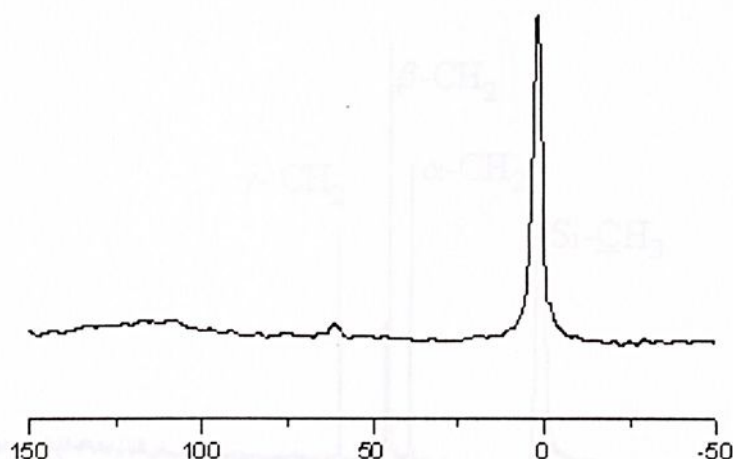


Figura 23 - espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do "cubo".

3.2.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO DO $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$

Os espectros de ^{13}C RMN do $[(\text{HMe}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$ e do $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$ apresentado nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Três grupos propil resultantes da reação de hidrosililação com o haleto de alila foram observados (α -31,8, β -37,7 e γ -50,1 ppm). Na literatura é encontrado que as hidrosililações produzem geralmente 2 produtos α - $\text{SiCH}(\text{CH}_3)$ - e β - $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ - que estão em uma percentagem de 10-20% e 80-90% respectivamente^[82]. Porém, diversos autores, relataram também a presença de outros produtos além dos dois mencionados.^[88,89], conforme Figura 24.

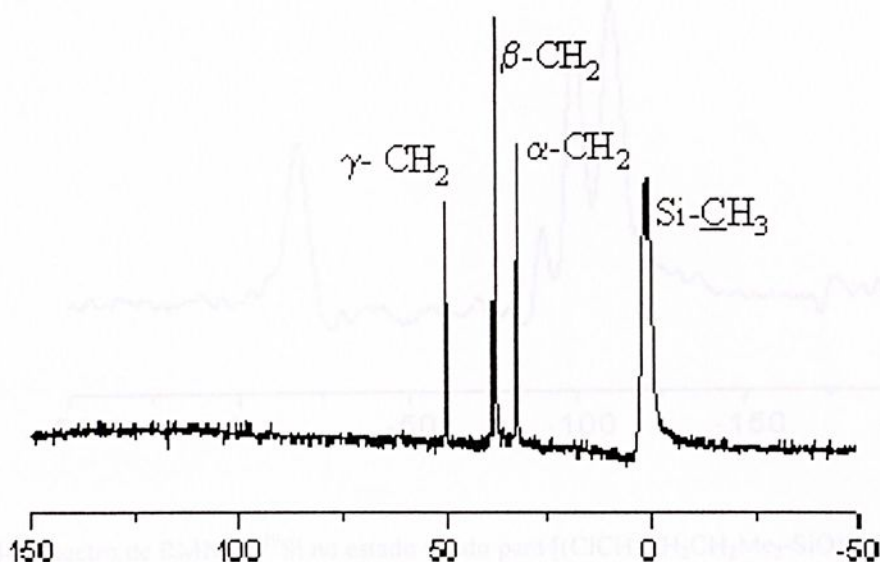


Figura 24-. Espectro de ^{13}C RMN no estado sólido $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$

No espectro de ^{29}Si NMR do $[(\text{HMe}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$ é possível observar o pico correspondente do Si-H (-3,0 ppm).

O desaparecimento do pico correspondente a Si-H (-3,0 ppm), no espectro do $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$, confirma a reação de hidrosililação com o cloreto de alila. O pico encontrado a -18, ppm foi atribuído as unidades $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{OSi}(\text{O}^-)_3]_2$ no produto. Os picos a -90, -100,3 -111,3 ppm foram atribuídos a unidades $\text{Si}(\text{OSi})_4$ e $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{O}^-)$ (Q^2 e Q^3 e Q^2 respectivamente), conforme Figura 25.

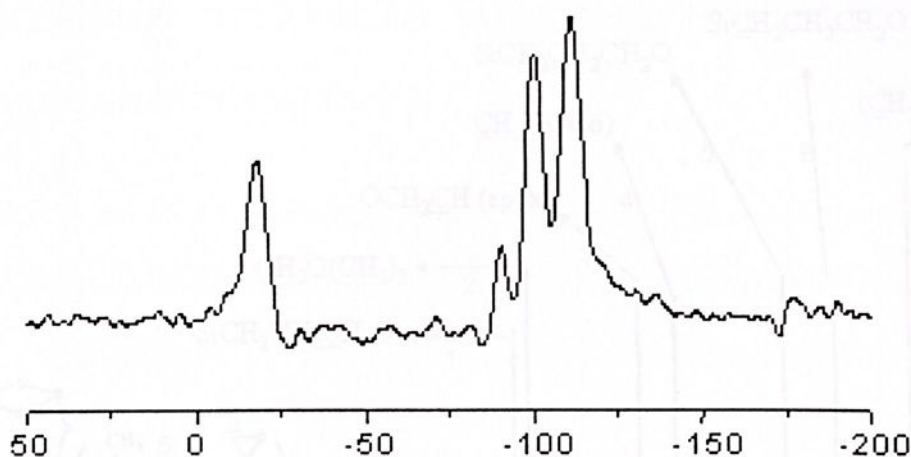


Figura 25- Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$

3.2.3 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO DO OCTA (PROPIGLICIDILETERDIMETILSILOXI) SILSESQUIOXANO (OG) $[(\text{GLICIDILME}_2\text{SI-O})\text{SiO}_{1.5}]_8$.

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si são mostrados nas Figuras 26 e 27 respectivamente. Para o ^{13}C observou-se sete picos que correspondem a $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 74,0; (epóxi) $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ 71,4; OCH_2CH (epóxi) 50,8; CH_2 (epóxi) 44,2; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 23,1; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 13,6; $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$ 0,001. Para ^{29}Si foram observados dois picos em $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$ -7,34 e $\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ -129,38.

Figura 27- RMN de ^{29}Si do octa (propilglicidileterdimetilsiloxano) (OG)

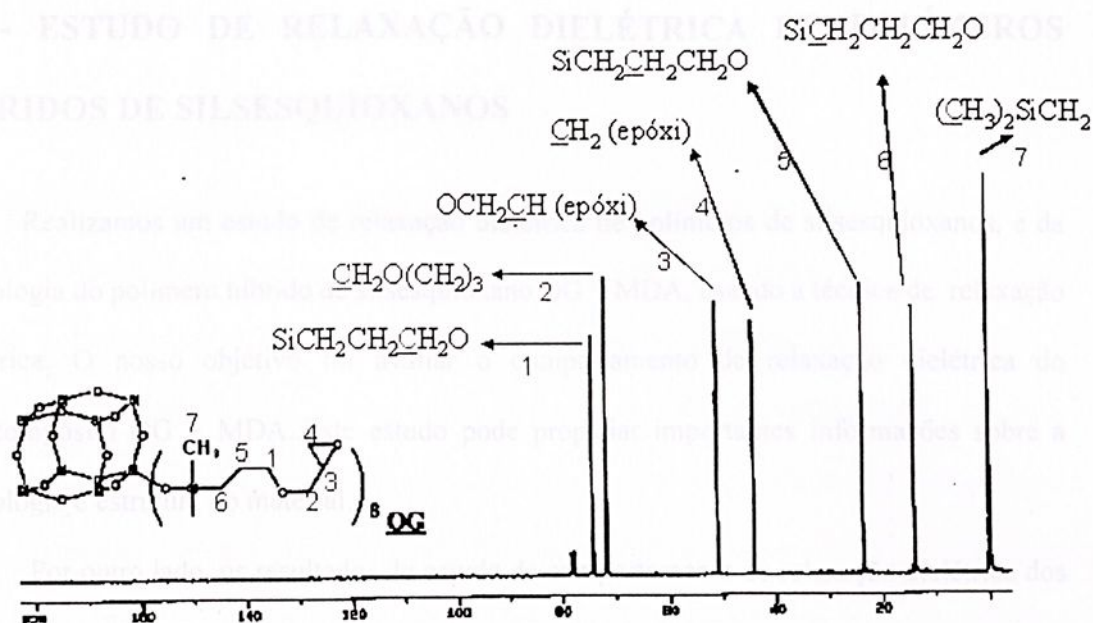


Figura 26- RMN de ^{13}C do octa(propilglicidileterdimetilsiloxi)silsesquioxano (OG).

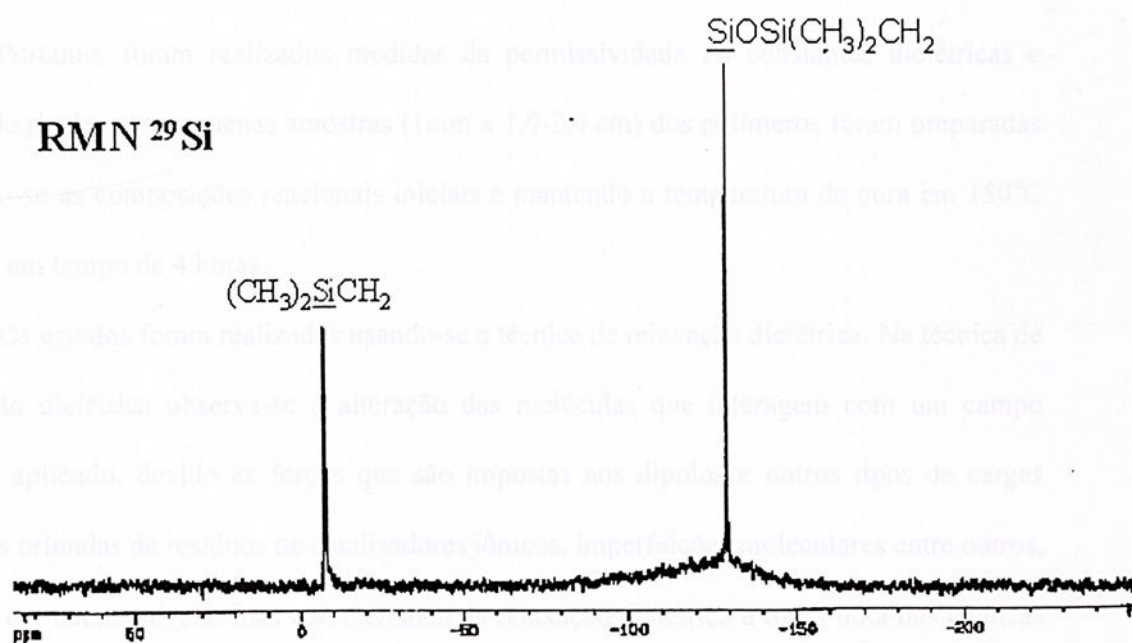


Figura 27- RMN de ^{29}Si do octa(propilglicidileterdimetilsiloxi)silsesquioxano (OG).

3.3 - ESTUDO DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA DE POLÍMEROS HÍBRIDOS DE SILSESQUIOXANOS

Realizamos um estudo de relaxação dielétrica de polímeros de silsesquioxanos, e da morfologia do polímero híbrido de silsesquioxano OG + MDA, usando a técnica de relaxação dielétrica. O nosso objetivo foi avaliar o comportamento de relaxação dielétrica do nanocompósito OG + MDA..Este estudo pode propiciar importantes informações sobre a morfologia e estrutura do material.

Por outro lado, os resultados do estudo de comportamento de relaxação dielétrica dos nanocompósitos poliméricos poderão ser comparados com as respectivas propriedades mecânicas para várias composições do polímero híbrido composto pela reação do octa(dimetilsiloxipropil glicidileter)silsesquioxano (OG) com metileno dianilina (MDA).

Portanto, foram realizadas medidas da permissividade ou constantes dielétricas e índice de perdas. As pequenas amostras (1mm x 1,0-2,0 cm) dos polímeros foram preparadas variando-se as composições reacionais iniciais e mantendo a temperatura de cura em 150°C durante um tempo de 4 horas.

Os estudos foram realizados usando-se a técnica de relaxação dielétrica. Na técnica de relaxação dielétrica observa-se a alteração das moléculas que interagem com um campo elétrico aplicado, devido às forças que são impostas aos dipolos e outros tipos de cargas elétricas oriundas de resíduos de catalisadores iônicos, imperfeições moleculares entre outros, mesmo em baixos níveis. Esta característica da relaxação dielétrica a torna uma das técnicas mais importantes no estudo de movimentos moleculares podendo nos fornecer informações sobre a morfologia e estrutura do material.



3.3.1 - PERMISSIVIDADE

A constante dielétrica relativa ou permissividade ϵ' ($\epsilon' = C/C_0$, sendo C a capacitância da amostra para a frequência f e C_0 a capacitância dos eletrodos preenchidos com vácuo) do material estudado neste trabalho comporta-se com alguma peculiaridade se comparado aos demais polímeros cujos comportamentos de relaxação dielétrica são conhecidos. A permissividade aumenta com a temperatura passando por um máximo e então, decresce atingindo o valor inicial. Enquanto em outros materiais, geralmente esta propriedade aumenta com a temperatura até a degradação total. Isso é uma vantagem possibilitando ter um ponto ideal para aplicação, por exemplo, como isolante, como dielétricos em capacitores a temperaturas específicas, etc. As Figuras de 28 a 33, mostram os comportamentos da Permissividade em função da temperatura de amostras contendo diferentes porcentagens de OG.

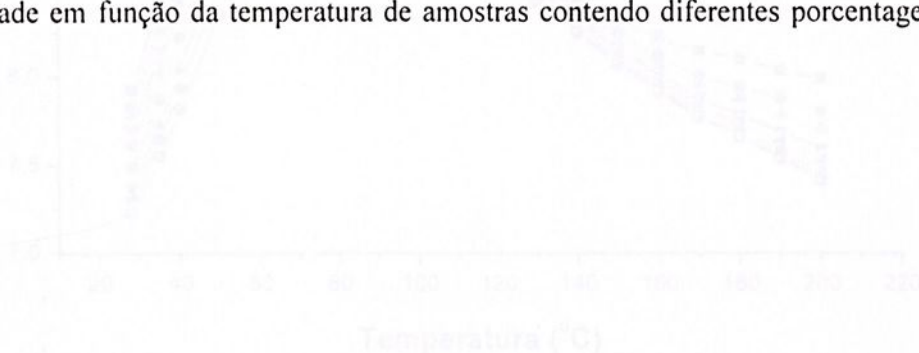


Figura 28 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 37% de OG, usando frequência de 20 a 100 KHz.

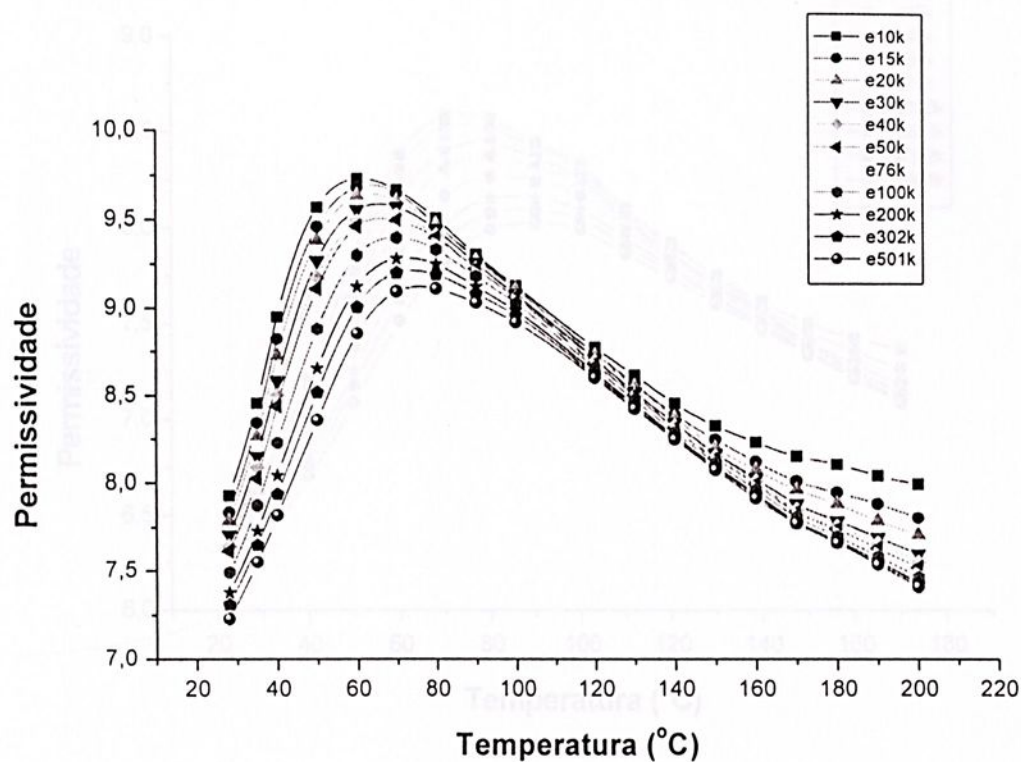


Figura 28 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 57% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.

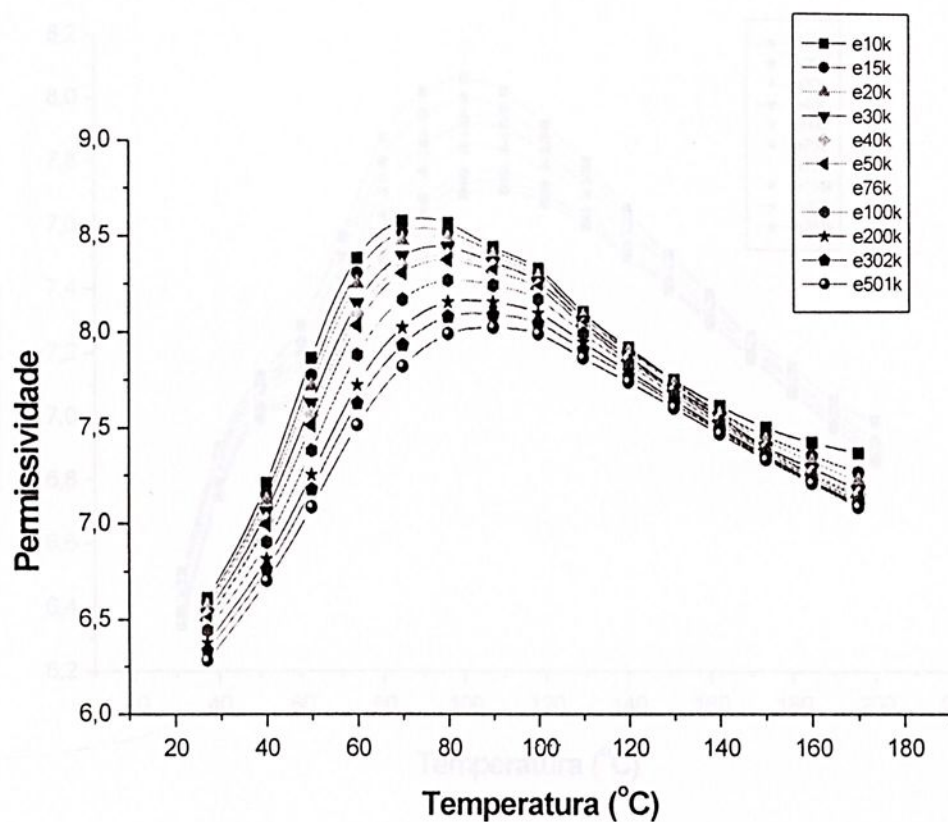


Figura 29 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra

contendo 63% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.

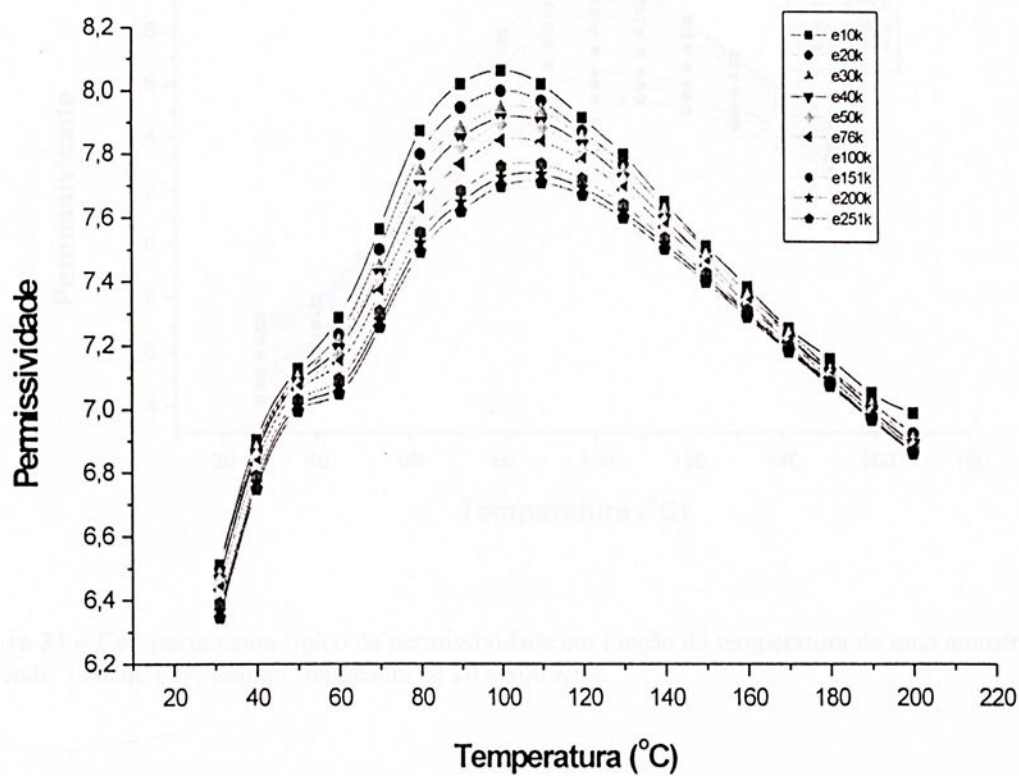


Figura 30 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 68% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.

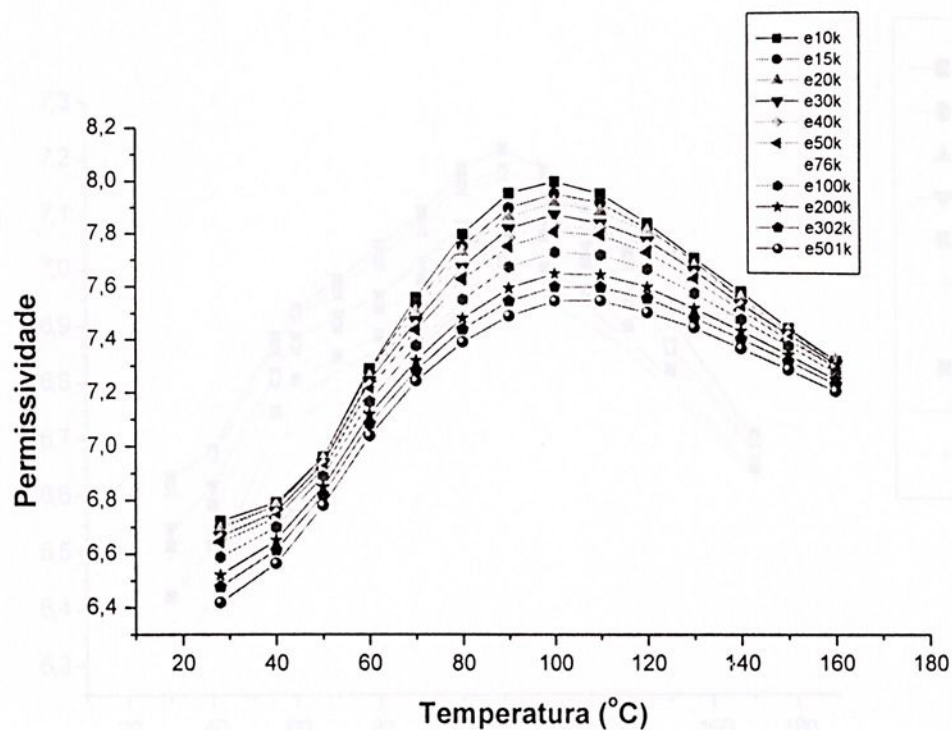


Figura 31 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 73% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.

Figura 32 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 73% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.

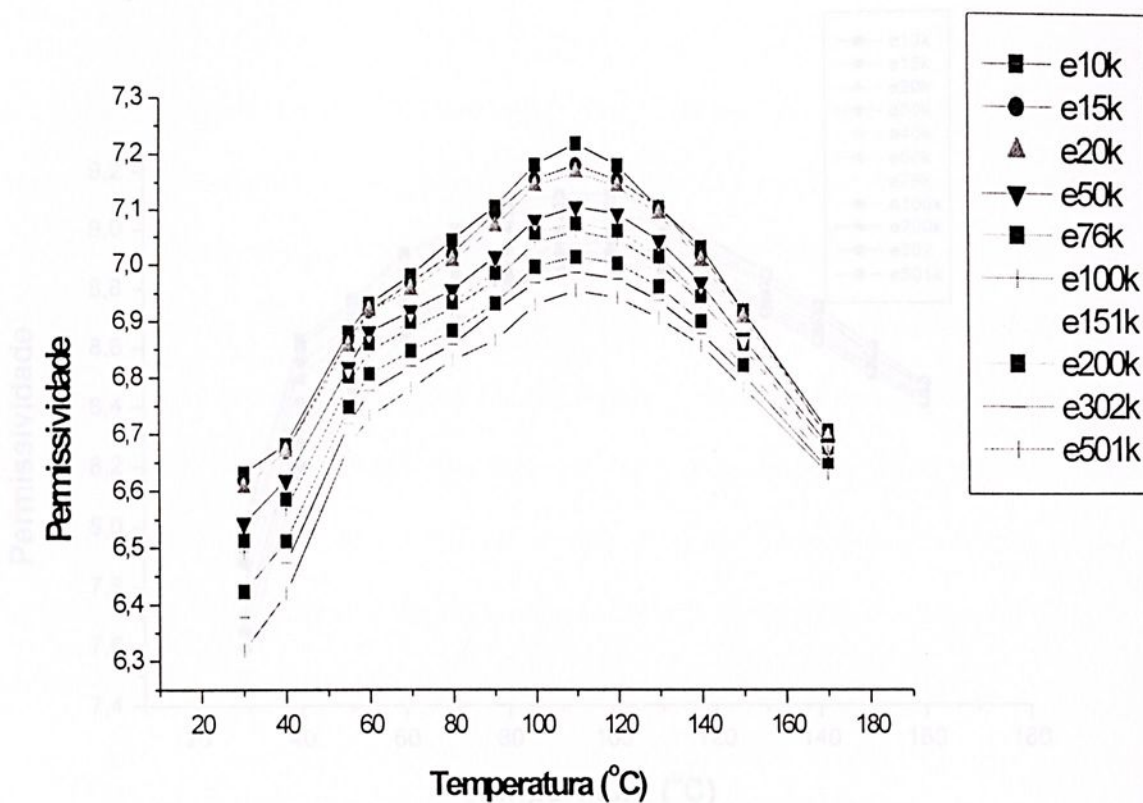


Figura 32 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 79%de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.

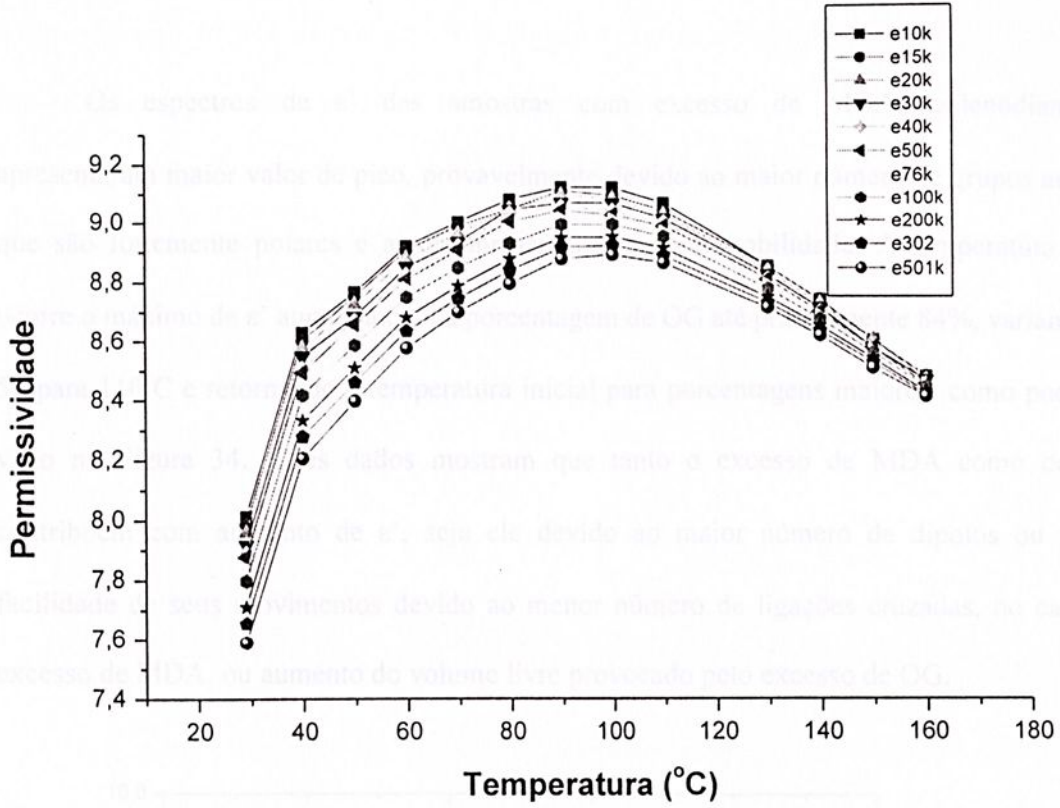


Figura 33 – Comportamento típico da permissividade em função da temperatura de uma amostra contendo 84% de OG, usando frequência de 20 a 300 KHz.

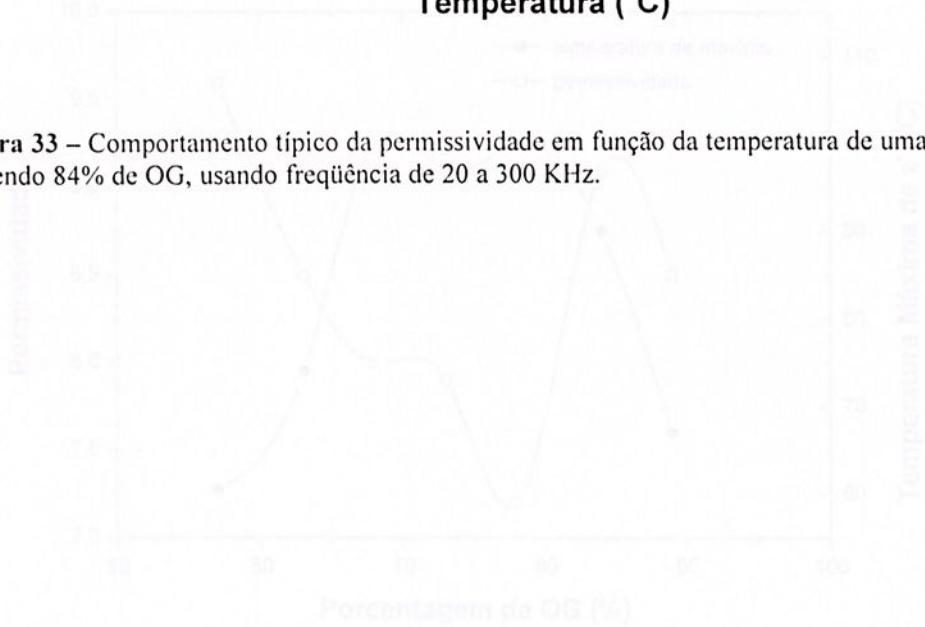


Figura 34 – Comportamento da Temperatura de inflexão da permissividade ϵ'' em função da percentagem de OG.

Os espectros de ϵ' das amostras com excesso de MDA(metilenodianilina) apresentaram maior valor de pico, provavelmente devido ao maior número de grupos amins que são fortemente polares e ainda apresentarem maior mobilidade. A temperatura onde ocorre o máximo de ϵ' aumenta com a porcentagem de OG até praticamente 84%, variando de 50 para 110°C e retornando à temperatura inicial para porcentagens maiores, como pode ser visto na Figura 34. Estes dados mostram que tanto o excesso de MDA como de OG contribuem com aumento de ϵ' , seja ele devido ao maior número de dipolos ou maior facilidade de seus movimentos devido ao menor número de ligações cruzadas, no caso de excesso de MDA, ou aumento do volume livre provocado pelo excesso de OG.

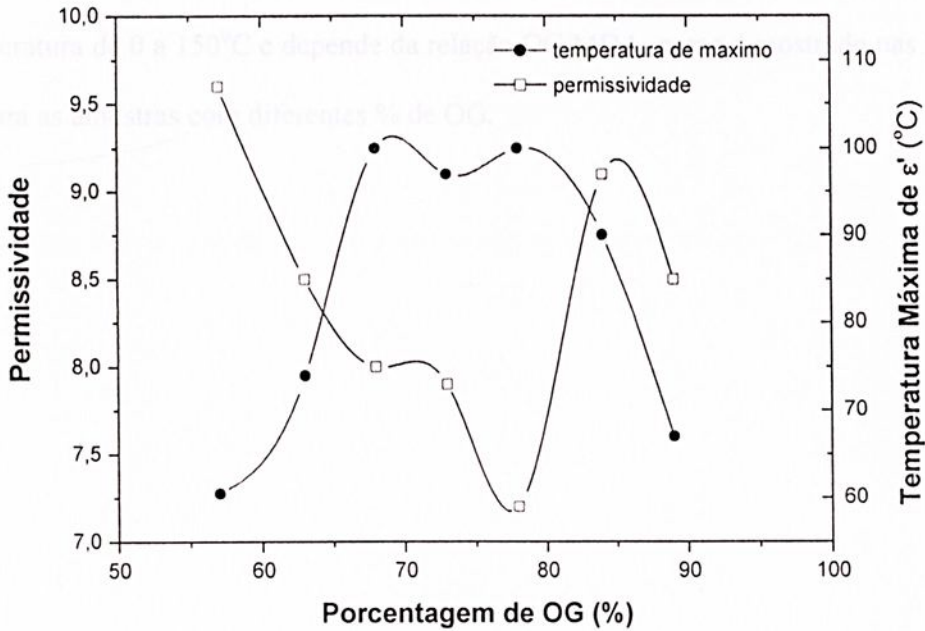


Figura 34 – Comportamento da Temperatura de máximo da permissividade ϵ' em função da porcentagem de OG.

É interessante observar que o máximo da permissividade coincide com o mínimo do índice de perda (menor índice de perda significa menor dissipação de energia e maior a resistividade do material, e portanto, maior poder isolante).

As amostras com porcentagens variando entre 68 e 79% apresentaram os menores valores de ϵ' devido ao maior número de ligações entre os dois componentes (ligações cruzadas), que por sua vez reduz o movimento dipolar. Estes valores coincidem com o do módulo de armazenamento ou Young, obtido por medidas mecânicas^[90].

3.3.2- ÍNDICE DE PERDAS ϵ'' .

O espectro do índice de perdas (ϵ'') apresenta apenas um pico no intervalo de temperatura de 0 a 150°C e depende da relação OG/MDA, como é mostrado nas Figuras 35 a 41 para as amostras com diferentes % de OG.

Figura 35 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocomposito com 37% de OG.

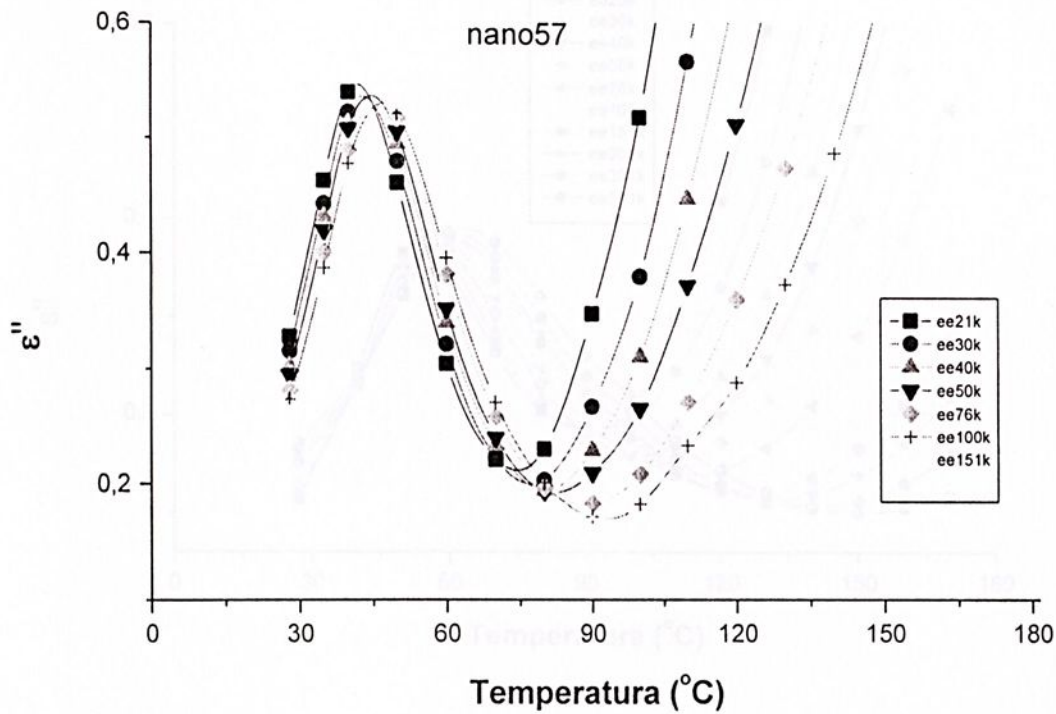


Figura 35 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 57% de OG.

Figura 35 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 57% de OG.

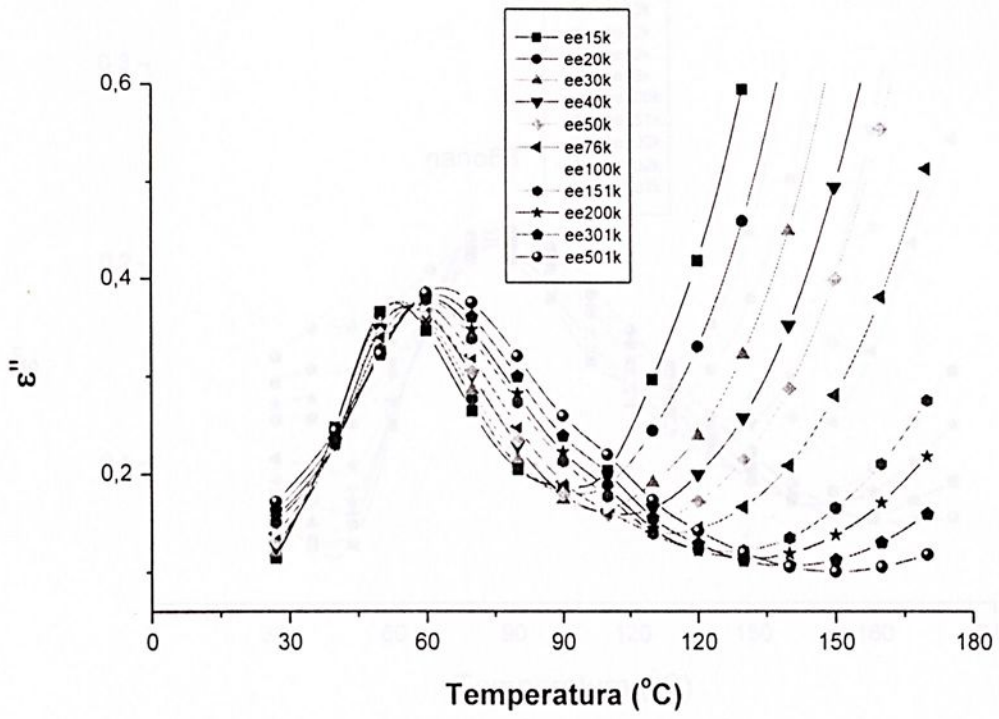


Figura 36– Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 63% de OG.

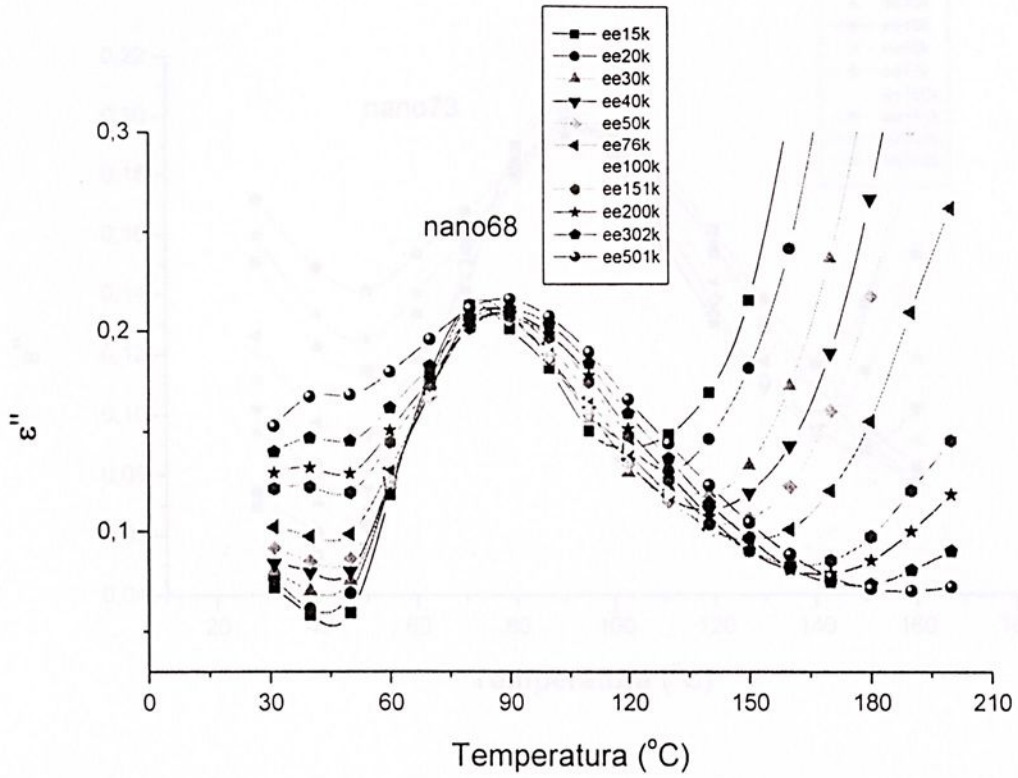


Figura 36 - Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 68% de

OG.

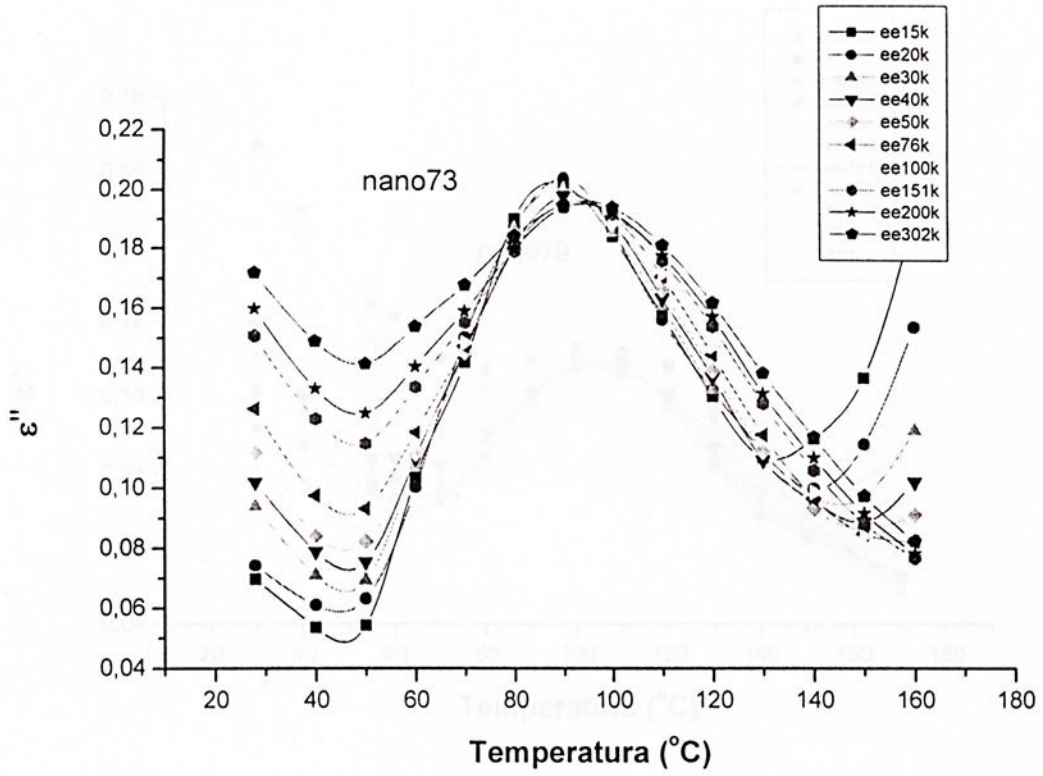


Figura 39 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 73% de OG.

Figura 38 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 73% de OG.

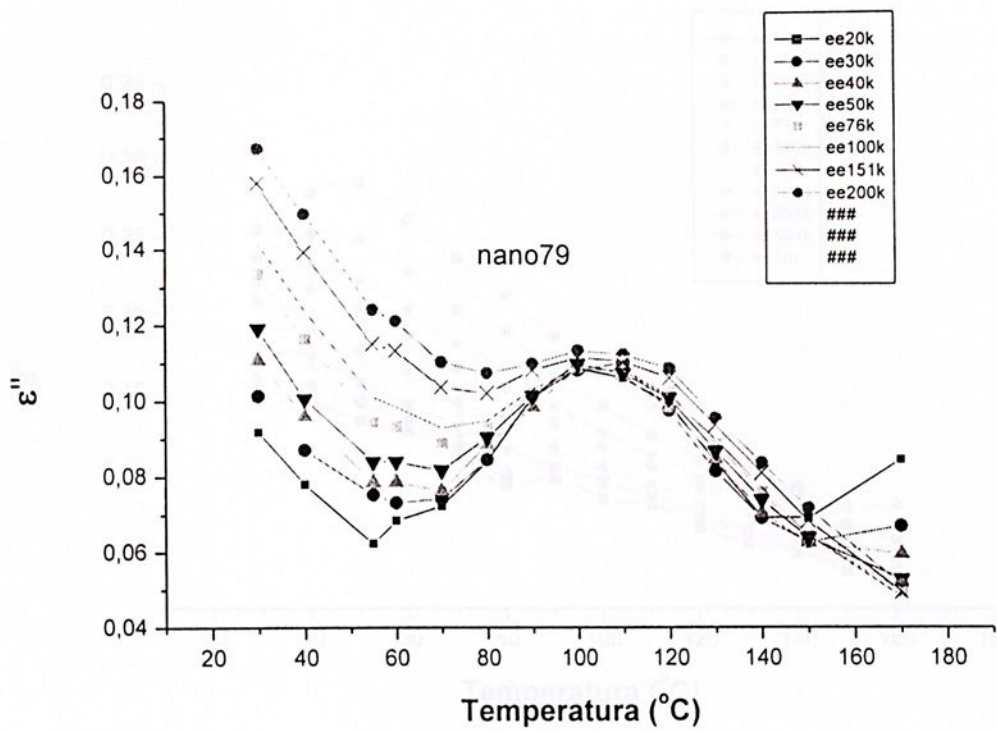


Figura 39– Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 79% de OG.

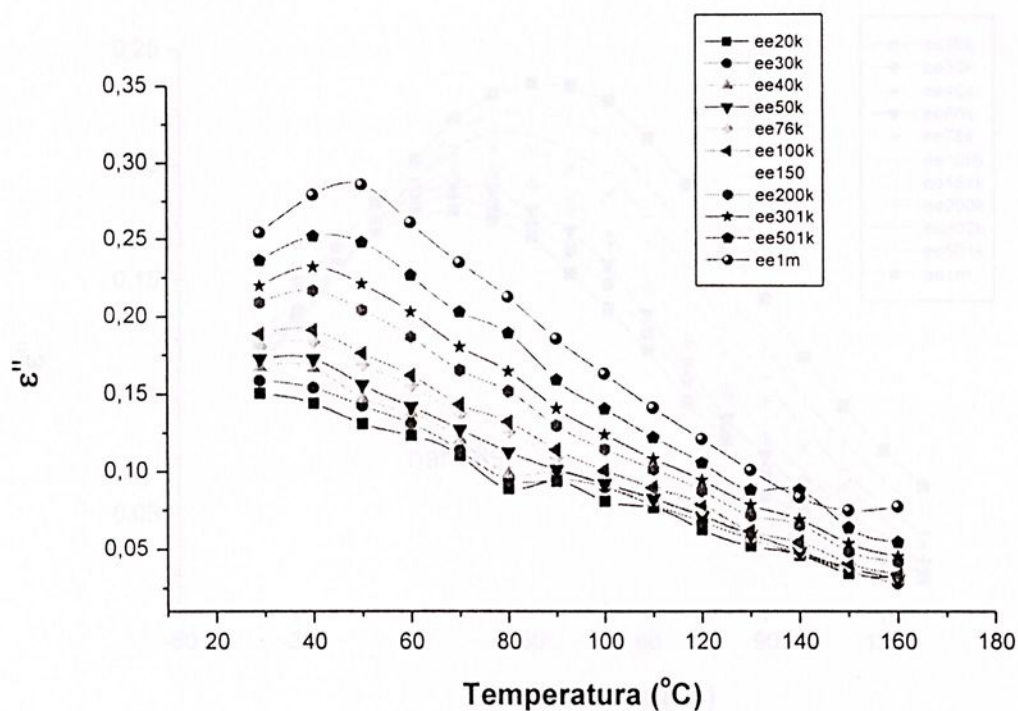


Figura 40– Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 84% de OG.

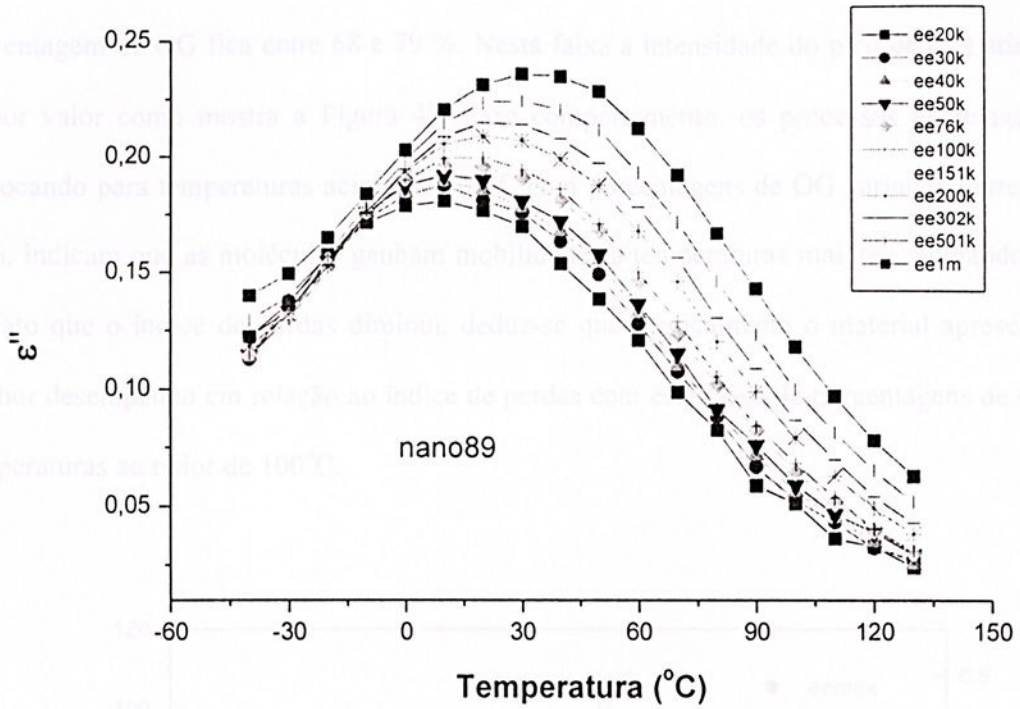


Figura 41 – Curvas características de ϵ'' em função da temperatura do nanocompósito com 89% de OG.

Figura 42 – Variação da temperatura de máxima de ϵ'' com a porcentagem de OG (□) e a respectiva intensidade máxima (●).

A energia de ativação do processo de relaxação calculada pela expressão de Arrhenius também reforça a ideia de que há uma relação íntima dos dois componentes em que o material apresenta melhores resultados. A Figura 43 mostra a energia de ativação em função da

A temperatura de máximo de ϵ'' também atinge os maiores valores quando a porcentagem de OG fica entre 68 e 79 %. Nesta faixa a intensidade do pico de (ϵ'') atinge o menor valor como mostra a Figura 42. Esse comportamento, os processos de relaxações deslocando para temperaturas acima de 100°C com porcentagens de OG variando entre 68 e 80%, indicam que as moléculas ganham mobilidades a temperaturas maiores. Somando isso ao fato que o índice de perdas diminui, deduz-se que tecnicamente o material apresenta o melhor desempenho em relação ao índice de perdas com esta faixa de porcentagens de OG e temperaturas ao redor de 100°C.

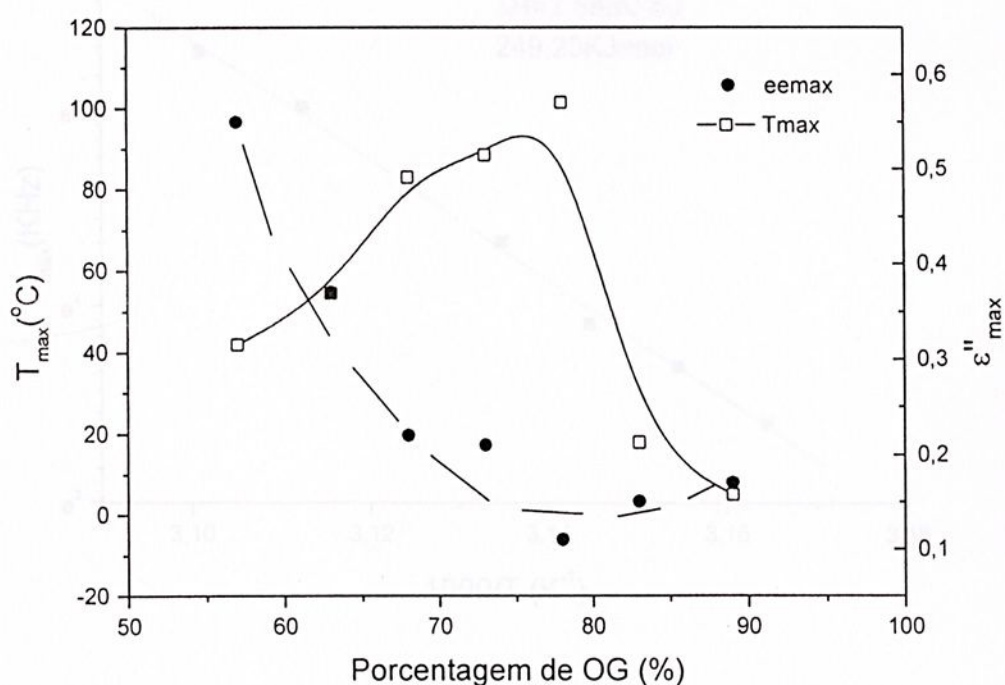


Figura 42 - Variação da temperatura de máximo de ϵ'' com a porcentagem de OG ($\square$) e as respectivas intensidade dos máximos ($\bullet$).

A energia de ativação do processo de relaxação calculado pela expressão de Arrhenius também reforça a idéia de que há uma relação ideal dos dois componentes em que o material apresenta melhores resultados. A Figura 48 mostra a energia de ativação em função da

quantidade de OG. As Figuras 43 a 47 mostram exemplos de como os valores de energia de ativação foram calculados. Quando a porcentagem de OG atinge 68%, as moléculas têm que vencer a maior barreira de potencial para ganhar movimento. Esta dificuldade está relacionada com o aumento das ligações moleculares entre os dois componentes, funcionando como ligações cruzadas, melhorando as propriedades mecânicas do material, como pode ser verificado no relatório FAPESP 97/11133-7^[90].

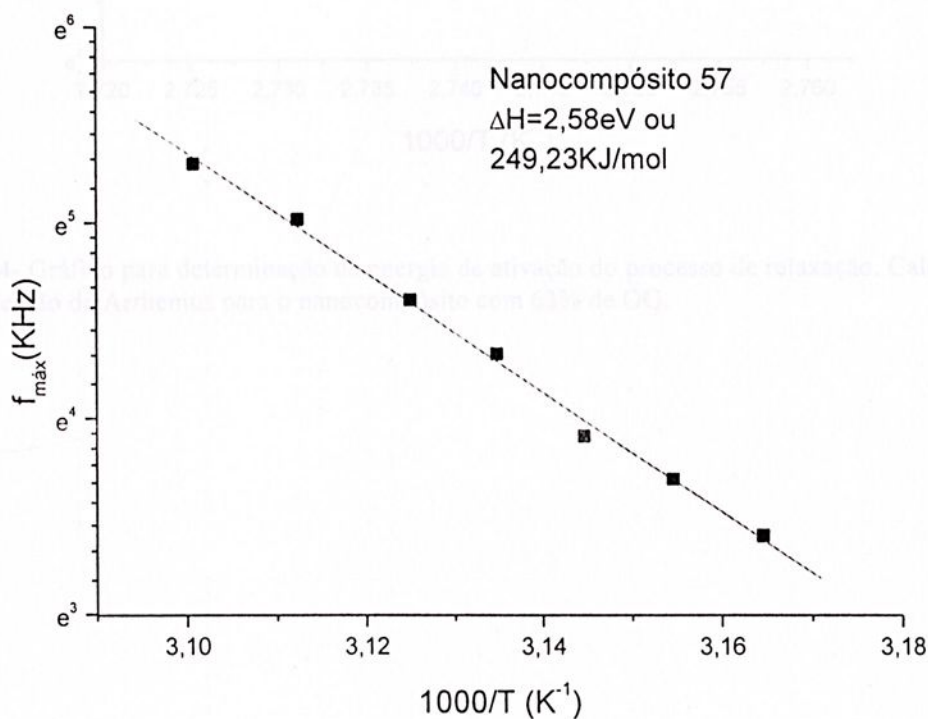


Figura 43– Curva de Arrhenius usada no cálculo da energia de ativação do processo de relaxação para a composição 57% de OG.

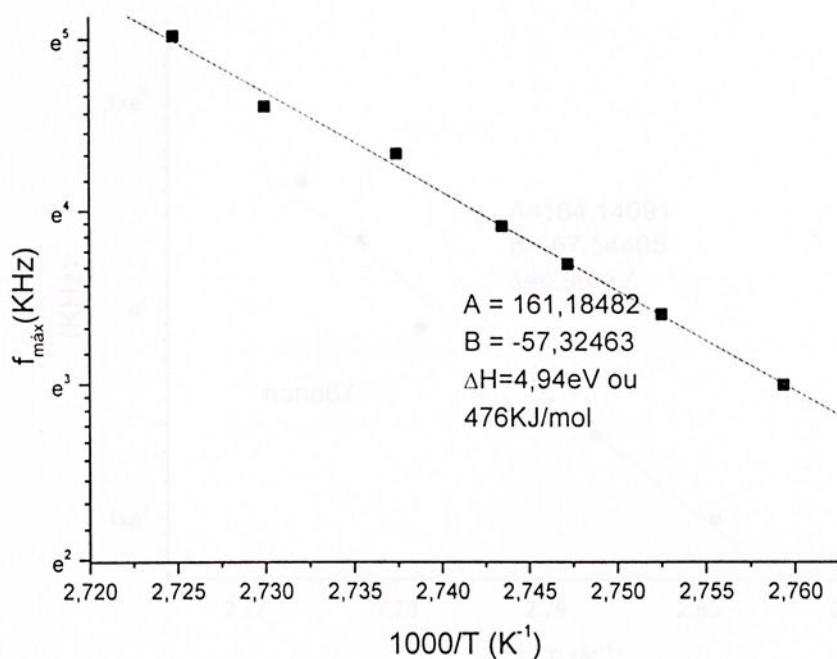


Figura 44- Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 63% de OG.

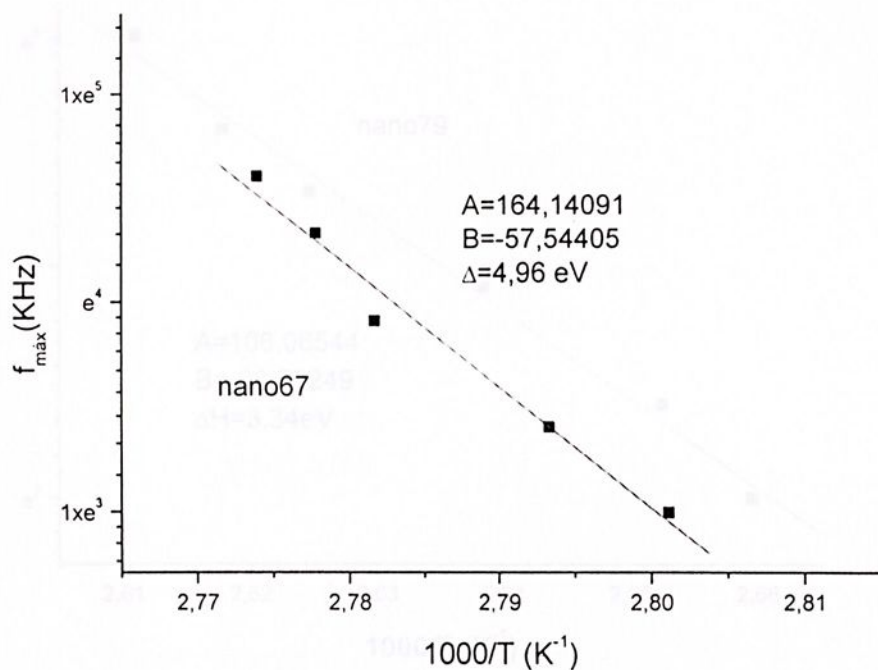


Figura 45- Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 68% de OG.

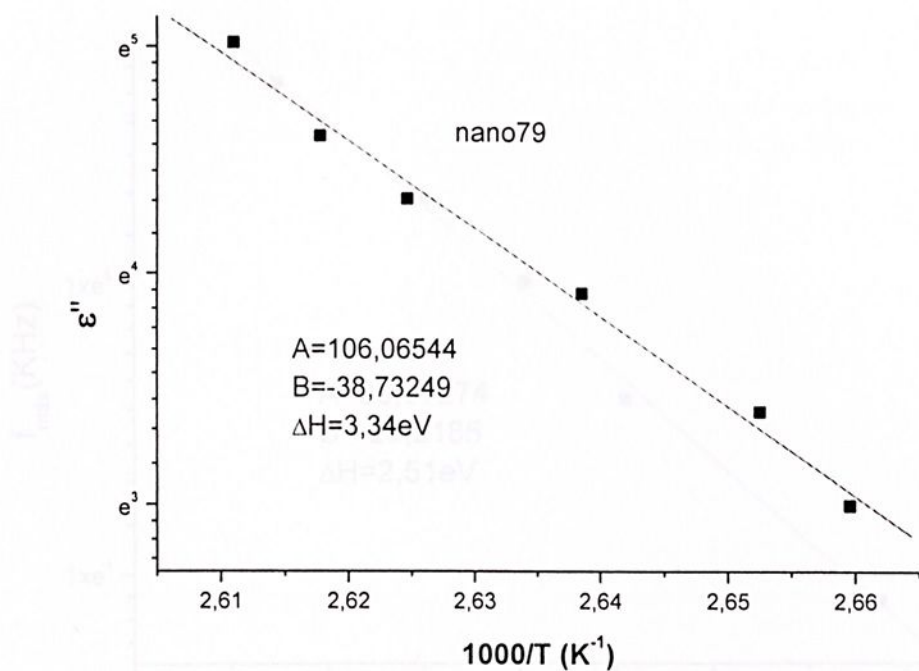


Figura 46- Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 79% de OG.

Figura 47- Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 84% de OG.

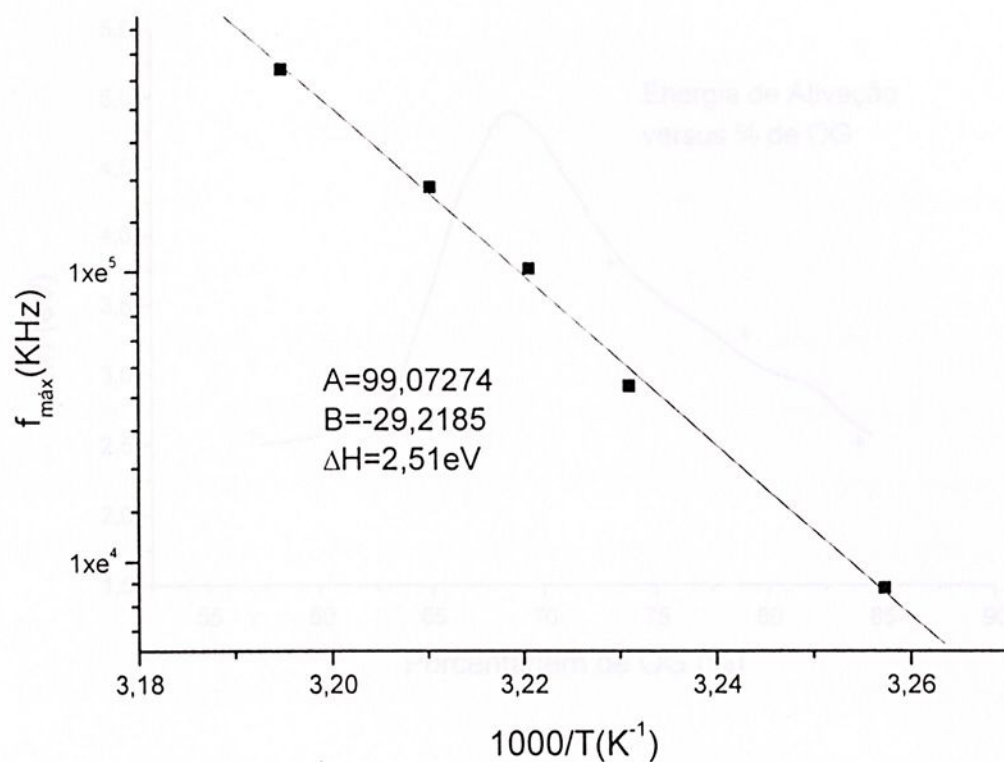


Figura 48 - Variação da energia de ativação em função da porcentagem de OG (linha é o ajuste e pontos são os dados experimentais).

Figura 47- Gráfico para determinação da energia de ativação do processo de relaxação. Calculado pela expressão de Arrhenius para o nanocompósito com 84% de OG.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

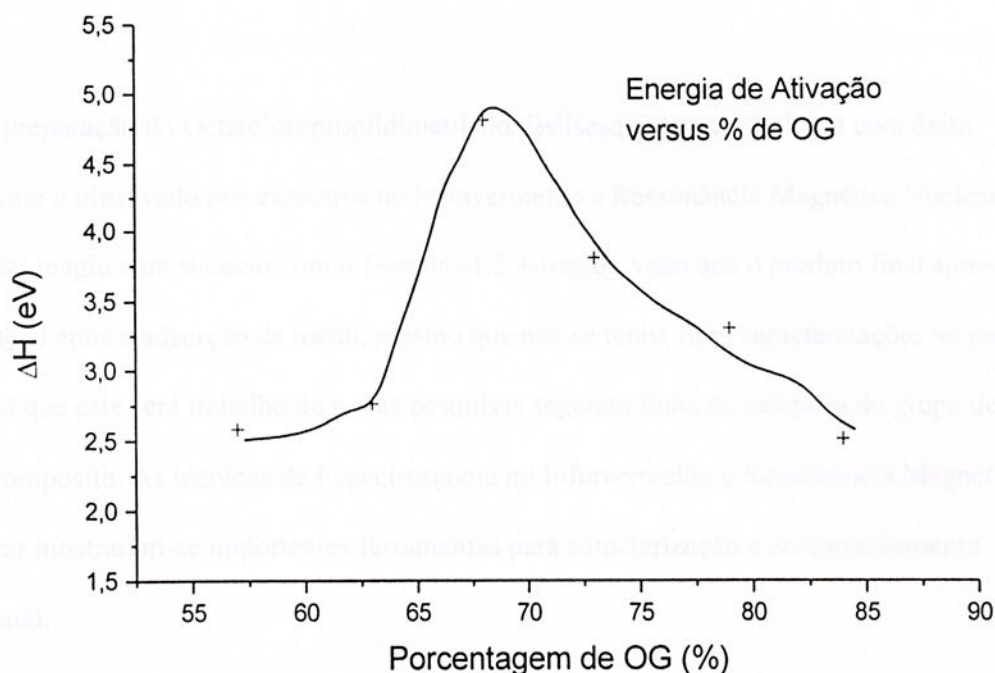


Figura 48 – Variação da energia de ativação em função da porcentagem de OG (linha é o ajuste e pontos são os dados experimentais).

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

A preparação do Octa(cloropropildimetilsiloxi)silsesquioxano foi obtida com êxito conforme o observado nos espectros no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear, este material reagiu com sucesso com o 3-amino-1,2,4-triazol, visto que o produto final apresentou coloração após a adsorção de metal, mesmo que não se tenha feito caracterizações no produto final já que este será trabalho de novas pesquisas segundo linha de pesquisa do grupo de nanocompósito. As técnicas de Espectroscopia no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear mostraram-se importantes ferramentas para caracterização e acompanhamento reacional.

Para a segunda parte do trabalho, ou seja, a caracterização elétrica do nanocompósito OG + MDA, por meio da técnica de Relaxação Dielétrica foi observado que esta técnica é muito valiosa para avaliar movimentos moleculares fornecendo-nos informações valiosas sobre a morfologia e estrutura do material. Por meio desta técnica observou-se que excessos de OG ou MDA contribuem para um aumento de permissividade, provavelmente devido ao menor número de ligações cruzadas (excesso de MDA) ou aumento do volume livre (excesso de OG).

As informações obtidas com as medidas dielétricas podem-se inferir que há a segregação do componente em excesso (OG ou MDA) o que facilita a mobilidade das cadeias moleculares, além de diminuir a resistência mecânica do polímero. Por outro lado o nanocompósito apresenta melhores resultados em relação a permissividade e índice de perdas, quando a porcentagem de OG atinge a faixa de 68 a 79%, provavelmente devido ao maior número de ligações entre os dois componentes. Os nanocubos neste caso se distribuem homogeneamente no volume do material e atuam como âncoras, aumentando a dificuldade do movimento molecular de longo alcance. Eletricamente o material é muito interessante por

apresentar índice de perdas menores com o aumento da temperatura, implicando em menor dissipação por efeito Joule ou atenuação do sinal quando usado como isolante elétrico. A permissividade também exibe um máximo para temperaturas acima de 50°C até a temperatura de 110°C na faixa de 68 a 79% de OG, o que o torna um forte candidato em aplicações como dielétricos de capacitores para operar em temperaturas dentro desta faixa.

2. Brauer, G. M.; Dufek, D. M. *J. Dent. Res.*; 1981, 60, 1966.

3. Yoshida, K.; Freener, E. H.; *Dent. Mater.*; 1993, 9, 246.

4. Craig, R. G.; *Dent. Clin. North Am.*; 1981, 25, 219.

5. Lutz, F.; Phillips, R. W. *J. Prosthet. Dent.*; 1983, 50, 450.

6. Jeremiah, Davide. Discurso sem título proferido pelo almirante Davide E. Jeremiah, USN, vice-diretor do estado maior conjunto, para o *American Institute of Aeronautics and Astronautics convention no Naval training Center, San Diego, California, 11/02/91*.

7. Pollack, Andrew. "Atom by atom, scientists build 'invisible' machines of the future". *New York Times*, 26/11/91.

8. Drexler, K. Eric. "Congresso dos EUA, senado, comitê do comércio, ciência e transporte". New technologies for a sustainable world. Audiência antes do subcomitê para ciência, tecnologia e espaço, 26/06/92. 102d cong 2d sess 1992 e.hrg 102-967

9. national science foundation homepage <https://www.nsf.gov/nsf>

10. <http://www.jpl.nasa.gov>

11. <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia>

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Weidner, R.; Zeller, N.; Deubzer, B.; Frey, V.; *German Patent No. DE 3837397 A1*, 1991.
2. Brauer, G. M.; Dulik, D. M. J.; *Dent. Res.*; 1981, 60, 1966.
3. Yoshida, K.; Freener, E. H.; *Dent. Mater.*; 1993, 9, 246.
4. Graig, R. G.; *Dent. Clin. North Am.*; 1981, 25, 219.
5. Lutz, F.; Philips, R. W. J.; *Prosthet. Dent.*; 1983, 50, 480.
6. Jeremiah, Davide. Discurso sem título proferido pelo almirante Davide E. Jeremiah, USN, vice-diretor do estado Maior conjunto, para o *American Institute of Aeronautics and Astronautics convention no Naval training Center*, San Diego, Califórnia, 11/02/92.
7. Pollack, Adrew. "Atom by atom, scientists build 'Invisible' machines of the future". *New York Times*, 26/11/91.
8. Drexler, K. Eric. "Congresso dos EUA, senado, comitê do comércio, ciência e transporte". New technologies for a sustainable Wold. Audiência antes do subcomitê para ciência, tecnologia e espaço, 26/06/92. 102d cong.2d sess 1992 s.hrg.102-967
9. *national science foundation homepage* <http://www.nsp.gov/nano>
10. <http://www.ipt.arc.nasa.gov>
11. <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia>



12. DeGrado, W. F., L. Regan, e S.P.Ho. "The Design of a Four-Helix Bundle Protein". *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* 52(1987): 521
13. Eigler, D. M., C. P. Lutz, e W. E. Rudge. "An Atomic Switch Realized with the Scanning Tunnelling Microscope". *Nature* 352 (15/08/91): 600
14. <http://itri.loyola.edu/nano/iwgn.implementation.pian/>
15. Bikales, N.M.. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; New York. London, Sydeny; vol.6 pp740.
16. Broutman, L.J.;Agarwhal, B.D. *Polym. Eng. Sci.* 1974, 14, 581-88.
17. Drzal, L. T.; Rich, M. J.;Koenig, M. F.; Loyd, P.F.J. *Adhes.* 1983, 16, 133-152.
18. Harris, M.; Choudhary, T.; Treadwell, D.; Laine, R.M.; Drzal, L. *Mater. Sci. Eng. A.* 1995, A 195, 223-236.
19. Claude, C.; Garetz, B.; Okamoto, Y.; Tripathy, S. *Mater. Lett.* 1992, 14, 336.
20. L- Davies, B.; Samoc, M.; Woodruff, M. *Chem. Mater.* 1996, 8, 2586.
21. Wung, C. J.; Pang, Y.; Prasad, P. N.; Karasz, F.E. *Polymer* 1991, 32, 605.
22. Motakef, S.; Suratwala, T.; Roncone, R.L.; Boulton, J.M.; Teowee, G.; Neilson, G.F.; Uhlmann, D.R. *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 178, 31.
23. Motakef, S.; Suratwala, T.; Roncone, R.L.; Boulton, J.M.; Teowee, G.; Uhlmann, D.R. *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 178, 37.
24. Yoshida, M.; Prasad, P.N. *Applied Optics* 1996, 35, 1500.



25. Xu, C.; Eldada, L.; Wu, C.; Norwood, R. A.; Shacklette, L. W.; Yardley, J. T.; Wei, Y. *Chem. Mater.* 1996, 8, 2701.
26. Dave, B. C.; Dunn, B.; Valentine, J. S.; Zink, J. I. *Anal. Chem.* 1994, 66, 1120.
27. Philipp, G.; Schmidt, H. J. *Non-Cryst. Solids* 1984, 63, 283.
28. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kwawasumi, M.; Okada, A. Kurauchi, T.; Kamigaito, O. J. *Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* 1993, 31, 983,
29. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. J. *Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1993, 31, 2493.
30. Chaput, F.; Riehl, D.; Lévy, Y.; Boilot, J. *Chem. Mater.* 1993, 5, 589.
31. Shea, K. J.; Loy, D. A. *Chem. Mater.* 1989, 1, 572.
32. Loy, D. A.; Shea, K. J.; Webster, O. J. *Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6700.
33. Loy, D. A.; Shea, K. J. *Chem. Rev.* 1995, 95, 1431.
34. Zhang, C.; Baranwal, R.; Laine, R. M. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1995, 36(2), 342.
35. Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Chem. Mater.* 1992, 4, 1395.
36. Kanatzdis, M.G.; Bissenssur, R.; DeGroot, C.C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C.R. *Chem. Mater.* 1993, 5, 595.
37. Lichtenhan, J. D.; Vu, N. Q.; Carter, J.A.; Gilman, J.W.; Feher, F.J. *Macromolecules* 1993, 26, 2141.

38. Lichtenhan, J.D.; Otonari, Y. A.; Carr, M.J. *Macromolecules* 1995, 28, 8435.
39. Schubert, U; *New J. Chem.* 1994, 18, 1049.
40. Wei, Y.; Bakthavatchalam, R.; Yang, D.; Whitecar, C. K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1991, 32, 503.
41. Wu, C.-G.; Bein, T.; *Chem. Mater.* 1994, 6, 1109.
42. Schmidt, H.J; *Non-Cryst. Solids* 1994, 178, 302.
43. Tsuchida, S.; Bolln, C.; Sernetz, F.G.; Frey, H.; Mulhaupt, R; *Macromolecules* 1997, 30, 2818.
44. Sellinger, A.; Laine, R. M; *Polym. Prepr.* 1994, 35(2), 665.
45. Kanatzdis, M.G.; Wu, C. -G.; Marey, H.O.; Degroot, D.C.; Kannewurf, C.R; *Chem. Mater.* 1990, 2, 222.
46. Liu, Y.-J.; DeGroot, D.C.; Schindler, J.L.; Kannewurf, C.R.; Kanatzidis, M.G; *Chem. Mater.* 1991, 3, 992.
47. Frisch, H.L.; Mark, J.E; *Chem. Mater.* 1996, 8, 1735.
48. Gómez-Romero, P; Casan-Pastor, N.; Lira-Cantú, M; *Solid State Ionics*; 1997, 101-103, 875.
49. Gómez-Romero, P.; Lira-Cantú, M; *Adv. Mater.* 1997, 9, 144.
50. Lira-Cantú, M.; Gómez-Romero, P; *Chem. Mater.* 1998, 10, 698.
51. Menhrotra, V.; Giannelis, E.P; *Solid State Ionics* 1992, 51, 115.

52. Wu, J.; Lerner, M.M.; *Chem. Mater*; 1993, 5, 835.
53. Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T; *Chem. Rev*; 1995, 95, 1409.
54. Voronkov, M.G.; Mileshekevich, V.P.; Yuzhelevskii, Yu.A; *The Siloxane Bond. London: Consultant Bureau; N.Y., 1978.*
55. Laurent'ev, V.I.; Voronkov, M.G.; Kovrigin, V.M.; *Zh. Obshch. Khim*; 50, 382 (1980).
56. Buff, H.; Wohler, F; *Ann. Chem. Phys*; 104, 94 (1857)
57. Ladenburg, A; *Ber.* 6, 379 (1873)
58. Friedel, C., Landenburg, A.: *Ann. Chem. Phys.* 23, 430 (1871).
59. Gatterman, L; *Ber.* 22, 186, (1889).
60. Stock, A., Zeidker, F; *Ber.* 56, 986 (1923).
61. Meads, J. A., Kipping, F.S.: *J. Am. Chem. Soc*; 105, 679 (1914).
62. Palmer, K.W., Kipping, F.S.: *J. Chem. Soc*; 1930, 1020.
63. Hyde, J.A., Daudt, W.H.; *US Patent* 2482276 ;(1949).
64. Scott, D.W.: J.; *Am. Chem. Soc.*; 68, 356 (1946).
65. Barry, A.J., Gilkey, J. W.; *US Pat.* 2465188 (1949); C.A. 43, 6221 (1949).
66. Barry, A.J., et.al.; *J. Am. Chem. Soc.*; 77, 4248 (1955).
67. Sprung, M.M.; Guenther, F.O.; *J. Am. Chem. Soc.*; 77, 6045 (1955).



68. Korshak, V.V.; Andrianov, K.A.; *Uspekhi Khimii*; 44, 468 (1975). *Zh. Obshch. Khim.* 1979, 49(7), 1522.
69. Andrianov, K.A.; *Metody elementoorg. khimii. Kremnii.*; Moskva: Nauka 1968.
70. Brown, J.F.; *J. New Sci.* 17, 304 (1963). New York, 1992.
71. Olsson, K.; *Arkiv. Kemi.* ;13, 367 (1958). *Arkiv. Kemi.* 1958, 13(37), 367.
72. Andrianov, K.A.; Izmailov, B.A.; *Zh. Obshch. Khim.*; 46, 329 (1976). *J. Chem. Soc.-Dalt. Trans.*; 1998, 16, 2767.
73. Brown, J.F.; Vogt, L.H.; Prescott, P.I.; *Am. Chem. Soc.*; 86, 1120, (1964). *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 1120.
74. Olsson, K.; Gronwall, C.; *Arkiv. Kemi.*; 17, 529 (1961).
75. Lavrent'yev, V.I.; *Tezisy dokl. III Respubli. konferents. molodykh uchenykh khimikov*; p.87, Tallin 1979. *Polymers with Potential Applications as Dental Restoratives. Thesis of Doctor of Philosophy (Chemistry). The University of Michigan, 1999.*
76. Andrianov, K.A.; Izmailov, B.A.; *J. Organometal. Chem.*; 3, 435 (1967). *J. Organometal. Chem.* 1967, 3, 435.
77. Sprung, M.M.; Guenther, F.O.; *J. Am. Chem. Soc.*; 77, 3996 (1955). *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 3996.
78. Marciniak, B.; "Ed. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation"; *Pergamon Press*; New York, 1992.
79. Laub, R. J.; Finkelmann, H.; Apfel, M.A.; Janini, G.M.; Luhmann, B.H.; Price,
80. Hasegawa, I.; Motojima, S. J; *Organometallic Chem.* 1992, 441, 373-380.b.
81. Hasegawa, I. J; *Sol-Gel Sci. Tech*; 1993, 1, 57.
82. Provatas, A.; Luft, M.; Mu, J.C.; White, A.L.; Matison, J.G.; Skelton, B.W.; *J. Organomet. Chem.* 565, 159, 1998



83. Voronkov, M. G.; Martynova, T. N.; Mirskoo, R. G; Belyl, V.; *I. Zh. Obshch. Khim.* 1979, 49(7), 1522.
84. Marciniec, B.; *Ed. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press;* New York, 1992.
85. Olsson, K. *Arki Kemi* 1958, 13(37), 367.
86. Jaffres, P.-A.; Morris, R. E.; *J. Chem. Soc.-Dalt. Trans.*; 1998, 16, 2767.
87. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P.; *Polym. J.*; 1985, 17, 117.
88. Chunxin Zhang.; *Synthesis and Characterization of Octasilsesquioxane Based Molecular Composite Precursors with Potential Applications as Dental Restoratives.* Thesis of Doctor of Philosophy (Chemistry).The University of Michigan, 1999.
89. Bassindale, A.R.; *Gentle, T.E., J. Mater. Chem.*; **3**, 1319, 1993.
90. Weidner, R., Zeller, N., Deubzer, B., Frey; *H. US Pat.*; 5.047.492, 1991.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Av. Brasil, 56 Centro

15385-000 Ilha Solteira - SP

www.fqm.feis.unesp.br

