

VICTOR HUGO VITORINO SARMENTO

Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA
preparados pelo processo sol-gel

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Co-Orientador: Prof. Dr. Karim Dahmouche

Araraquara

2005

CURRÍCULO VITAE

Dados Pessoais

Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Filiação: José Vitorino da Silva e Maria das Graças Sarmiento da Silva
25/06/1973 - Maceió/AL - Brasil
RG 225868441 SSP - SP - 11/11/1987
CPF 16255241882

Endereço residência

Rua dos Libanezes, 1102
Carmo - Araraquara
14800-165, SP - Brasil
Telefone: 16 33333681
E-mail: victsarm@iq.unesp.br

Endereço profissional

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara,
Departamento de Físico-Química
Rua Professor Francisco Degni s/n , Departamento de Físico-Química , sl 16
Quitandinha - Araraquara
14801-970, SP - Brasil
Telefone: 16 33016600
E-mail: victsarm@iq.unesp.br

Formação Acadêmica/Titulação

2006-

Pós-doutorado em Físico-Química de Materiais
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Filmes nanoestruturados multifuncionais para sistemas de refrigeração.
Supervisor: Celso V. Santilli

2002 - 2005

Doutorado em Química [Araraquara]
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-Poli(metacrilato de metila) preparados pelo processo sol gel, Ano de obtenção: 2005
Orientador: Celso Valentim Santilli

2000 - 2002

Mestrado em Química [Araraquara].
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Estudo da Gelatinização de Materiais Híbridos Siloxano-Polieter, Ano de obtenção: 2002
Orientador: Karim Dahmouche

1996 - 1999

Graduação em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

Artigos completos publicados em periódicos

1. FORMARIZ, T. P., SARMENTO, V. H. V., SILVA- JUNIOR, A. A., SCARPA, M. V., SANTILLI, C. V., OLIVEIRA, A. G. Doxorubicin biocompatible O/W microemulsion stabilized by mixed surfactant containing soya Phosphatidylcholine. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** (in press). Artigo em colaboração com a Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Unesp de Araraquara.
2. SARMENTO, V. H. V., FRIGÉRIO, M. R.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Evolution of rheological properties and local structure during gelation of siloxane-poly(methylmethacrylate) hybrid materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 37, n. 3, p. 179-184.
3. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Effect of lithium doping on the evolution of rheological and structural properties during gelation of siloxano-poly(oxypropylene) nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35/36, p. 3962 - 3972, 2005.
4. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Small angle X-ray and nuclear resonance study of siloxane-PMMA hybrids prepared by the sol-gel process. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, p. 473-477, 2003.
5. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Gelation of siloxano-poly(oxypropylene) composites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 134-142, 2002.

Trabalhos completos publicados em anais de evento

1. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Estudo Reológico da Transição Sol-gel em Híbridos siloxano-Polipropilenoglicol In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2000, São Pedro. **Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais**. , 2000, v. 1, p. 26401 – 26409.

Trabalhos resumidos publicados em congressos

1. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Nanostructural and local study of the effects of polycondensation of silicon species on the structural features of siloxane-PMMA hybrids sols. In Macro 2006 – World Polymer Congress and 41st International Symposium on Macromolecules, 16 a 21 de Julho, 2006, Rio de Janeiro
2. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Nanostructural evolution during gelation of siloxane-PMMA nanocomposites sols using Small-angle X-Ray scattering. In Macro 2006 – World Polymer Congress and 41st International Symposium on Macromolecules, 16 a 21 de Julho, 2006, Rio de Janeiro
3. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Structural Features of Siloxane-PMMA Hybrids Prepared by Sol-Gel Process. In: IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Rio de Janeiro. Book of Abstracts, Rio de Janeiro.
4. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Effect of the hydrolysis and polycondensation of silicon species on the structural features of siloxane-pmma hybrid sols In: 15a. Reunião anual de usuários, 2005, Campinas. **Resumo de Trabalhos**, 2005, v. 1. p. 74 - 74
5. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Structural features of siloxane-PMMA hybrids prepared by sol-gel process In: III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials,

2005, Maringá -PR. **Abstracts**, 2005, p. 137

6. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Effect of the hydrolysis and polycondensation of silicon species on the structural features of siloxane-PMMA hybrid sols In: XIII International materials research congress, 2004, Cancun. **Abstracts book**, 2004, v. 1, p. 35 - 35
7. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; STEFANI, V. Estudo estrutural e reológico dos mecanismos de agregação durante a gelatinização dos híbridos siloxano-PMMA In: 27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and XXVI Congresso Latinoamericano de Química, 2004, Salvador. **Livro de Resumos**, 2004, v. 1.
8. SARMENTO, V. H. V.; FRIGÉRIO, M. R.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Evolution of rheological properties and local structure during gelation of siloxane-polymethylmethacrylate (PMMA) hybrid materials In: XIII International materials research congress, 2004, Cancun. **Abstracts book**, 2004, v. 1, p. 12 – 12.
9. SARMENTO, V. H. V.; FRIGÉRIO, M. R.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Correlation between rheological properties and structure of siloxane-PMMA sol-gel nanocomposites In: First International Meeting on Applied Physics, 2003, Badajoz. **First International Meeting on Applied Physics**, 2003.
10. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Influence of synthesis conditions on the structural features of siloxane-PMMA sol gel derivative nanocomposites In: II International Symposium on Non-Crystalline Solids and VI Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials, 2003, Campos de Jordão. **Abstract**, 2003.
11. SARMENTO, V. H. V.; FRIGÉRIO, M. R.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Influência das condições de síntese sobre os aspectos estruturais dos materiais híbridos siloxano-PMMA obtidos pelo processo sol-gel In: VII Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003, Belo Horizonte. **Livro de Resumos**, 2003.
12. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. SAXS and NMR study of siloxane-PMMA hybrids prepared by sol gel process In: XVI Reunião da Sociedade Brasileira de Cristalografia, 2003, São Carlos. **Livro de Resumos**, 2003, v. 1, p. 54 – 54.
13. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. SAXS study of siloxane-PMMA hybrids prepared by sol-gel process In: 13a reunião anual de usuários, 2003, Campinas. **Resumos**, 2003, v. 1, p. 209 – 209.
14. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Influence of lithium doping on the gelation mechanism of siloxane-poly(oxypopylene) ormolytes In: 1 Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2002, Rio de Janeiro. **Book of Abstracts**, Rio de Janeiro: Editora Teatral, 2002, v. 1.
15. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. SAXS study of siloxane-PMMA hybrids prepared by sol gel process In: 1 Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2002, Rio de Janeiro. **Book of Abstracts**, Rio de Janeiro: Editora Teatral, 2002, v. 1, p. 173 – 173.
16. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. NMR and rheological study of gelation in siloxane-polypropylenoxide nanocomposites In: 1st International symposium on non-crystalline solids in Brazil and 5th Brazilian symposium on glass and related materials, 2001, Foz do Iguaçu. **Abstracts book**, 2001, v. 1, p. 100 – 100.
17. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Rheological and structural characterization of siloxane-polypropylenoglycol hybrids In: 6th International conference on frontiers of polymers and advanced materials, **Technical Digest**, 2001, v. 1, p. 226 – 226.
18. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Estudo reológico

da transição sol-gel em nanocompósitos siloxano-polipropilenoglicol In: 23a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2000, Poços de Caldas. **Livro de Resumos**, 2000, v. 1.

19. SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Rheological study of sol gel transition in siloxane-polypropylenoglycol nancomposites In: 4th Brazilian symposium on glass and related materials, 1999, Ouro Preto. **Abstracts**, 1999, v. 1, p. 66 – 66.

Idiomas

Entende Inglês (Razoável) , Espanhol (Razoável)
Fala Inglês (Razoavelmente) , Espanhol (Pouco)
Lê Inglês (Bem) , Espanhol (Razoavelmente)
Escreve Inglês (Razoavelmente) , Espanhol (Pouco)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

... a Deus, por me iluminar e guiar meus passos.

... a meus pais José Vitorino e Maria das Graças, que me deram o dom da vida e a maneira de como vivê-la, que sempre acreditaram no meu potencial, me incentivando e auxiliando no caminho a seguir,

... a Nalva, além de excelente esposa, minha amiga, advogada, conselheira e eterna companheira, que o destino colocou em meu caminho para me ensinar e provar que o verdadeiro AMOR existe, de como é bom AMAR e SER AMADO e de me lembrar que a FELICIDADE é um dom que só "as pessoas de mente aberta e receptiva podem usufruir",

... a meus filhos Shayene, Luis Henrique por me aceitarem em suas vidas, me enchendo de amor, alegria e carinho e a Larissa e Nicole que para minha alegria, vieram ao mundo completar ainda mais minha felicidade. "Nada é mais verdadeiro do que um sorriso e um olhar de uma criança",

... aos meus irmãos Vitório, Silvio e Junior pelo incentivo e pela nossa grande amizade,

... ao Prof. Celso, pela paciência, por acreditar no meu potencial, por me amparar nos momentos em que mais precisei e por me criticar nos momentos em que mais mereci, um modelo de profissional que agora mais do que nunca, me espelharei.

e ao Prof. Karim, além de um ótimo orientador, um excelente amigo, que com paciência e dedicação, sempre me aconselhou e me ajudou com suas discussões sempre oportunas para a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Prof. Sandra, pela orientação, paciência e sobretudo a amizade mostradas nesses anos de estudos e trabalho árduo;

Ao grupo de físico-química de Materiais e que por ele passaram: Eduardo "Jack", Márcia, Renata, Carla, Carla Soledad, Leila, Andréia "Nenê", Juliano, Marcelo "Xu", Ana Paula, Alessandro "Frango", Peter, pelas discussões, conversas, momentos de descontração e sobretudo a amizade.

Ao Prof. Valter Stefani e seu grupo do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) do IQ da UFRGS pelas idéias e a breve, mas muito proveitosa estadia.

Aos meus "cumpades" Mauricio, Leila e Renata, além de grandes amigos, profissionais da arte do copo e companheiro de baladas, churrascos e afins. Onde quer que estejam NUNCA ESQUEÇAM de sua afilhada.

Aos funcionários: Sr Ricardo (Cooeeellhooo!!!!) do raio-X, Ione e Neide pelos divertidos momentos e pela grande amizade; ao Nivaldo e a Silvia do RMN pelas discussões e pela grande amizade constituída.

A Marli e Rose do posto da FAPESP;

A todos os funcionários da biblioteca, seção de pós-graduação e demais funcionários deste Instituto;

Aos professores e as amigas conquistadas em todos estes anos no Instituto de Química, minha segunda casa;

A(o) assessor(a) da FAPESP, que com os seus pareceres e observações contribuíram para a beleza deste trabalho;

A FAPESP pela bolsa concedida e por todo o suporte financeiro que me auxiliaram no aprimoramento e amadurecimento profissional;

Aos meus amigos de toda hora: Sérgio Antônio, William "Formiga", Adriana, Enelton, Elaine, Márcio "Bussunda", Ricardo "Marx" e ao meus padrinhos de casamento Cristiano "Fiona" e Lidiane, por serem grandes amigos, companheiros de boteco e de palavras, valeu pessoal!

A todos aqueles que neste momento me falham a memória e que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho

*Quantas vezes pensamos em desistir,
deixar de lado o ideal e os sonhos...
Mas Deus insiste em nos abençoar,
e nos mostrar o caminho,
aquele mais difícil,
mais complicado
e a gente insiste em seguir,
Porque temos que
VENCER E SER FELIZES...*

RESUMO

Materiais híbridos siloxano-poli(metacrilato de metila) (PMMA) foram preparados pelo processo sol-gel através da hidrólise e policondensação do metacrilóxi-propiltrimetóxi-silano (TMSM) e da polimerização do metacrilato de metila (MMA) utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador. Estes compósitos apresentam uma boa estabilidade química devido à presença de ligações covalentes entre as fases orgânica (PMMA) e inorgânica (siloxano). Os efeitos do teor da fase siloxano, MMA, pH do sol inicial e BPO sobre os mecanismos de condensação das espécies siloxano e da polimerização dos grupos metacrilato foram analisados *in-situ* por espalhamento de raios X a baixo-ângulo (SAXS). Devido a complexidade química do sistema optou-se por estudar primeiramente cada uma das reações em separado: hidrólise e condensação do precursor inorgânico $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, polimerização do metacrilato e em seguida foi analisado a formação do híbrido promovido pela polimerização inorgânica e orgânica simultaneamente. A hidrólise e policondensação dos alcóxido de silício leva à formação de nanopartículas primárias de siloxano (raio de $\sim 2 \text{ \AA}$) que se correlacionam espacialmente formando uma estrutura hierárquica. No caso da formação do híbrido, vários estágios foram observados durante o processo sol-gel. No estágio inicial de gelatinização, a formação de agregados orgânicos-inorgânicos com cadeias pouco ramificadas pode ser observada. Nos estágios mais avançados, ocorre a formação de cadeias ramificadas com interconexão entre as macromoléculas levando a uma rede percolada. Estes resultados são consistentes com a mudança das propriedades reológicas nas diferentes etapas de gelatinização, que pode ser descrito pelo modelo de crescimento fractal. A estrutura e as propriedades térmicas dos xerogéis foram investigadas por RMN de ^{13}C e ^{29}Si e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostram que a polimerização do MMA é incompleta e pode ser completada submetendo os xerogéis a um tratamento de cura acima de 160°C durante 3h.

Palavras-chave: nanocompósitos, materiais híbridos, PMMA, sol-gel, SAXS, RMN

ABSTRACT

Transparent siloxane-polymethylmethacrylate (PMMA) hybrids were synthesized by the sol-gel process through hydrolysis of methacryloxypropyltrimethoxysilane (TMSM) and polymerization of methylmethacrylate (MMA) using benzoyl peroxide (BPO) as catalyst. These composites have a good chemical stability due to the presence of covalent bonds between the inorganic (siloxane) and organic (PMMA) phases. The effects of siloxane, MMA and BPO content and of pH of the initial on both the polycondensation mechanisms of the silicon species and the polymerization of methacrylate monomers were analyzed by *in-situ* Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) during gelation. To best understand the complex processes occurring during the hybrid formation we have analyzed, in a first step, the nanostructural evolution of the system due to hydrolysis and polycondensation of silicon alkoxide; in a second step, the same nanostructural study was carried out during the MMA polymerization, and finally, the formation of the hybrid samples was analyzed. The hydrolysis and polycondensation of silicon alkoxide lead to the formation of small siloxane particles ($\sim 2 \text{ \AA}$ in radius) that are spatially correlated giving rise to the formation of an hierarchical structure. In the case of the hybrid formation induced by inorganic polycondensation and MMA polymerization, several stages were observed during the sol-gel processing. During the initial stage of gelation, nanometric organic-inorganic clusters were formed, which aggregate to give rise to quite linear conformation. At the most advanced stages of the sol-gel transformation, large three dimensional fractal hybrid aggregates were formed leading to the solid wet gel. These results are consistent with the evolution of the rheological properties of the composites during gelation, which can be described by a fractal growth model. The structure and thermal properties of the final dried gels were investigated by ^{13}C and ^{29}Si NMR and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Results show that the polymerization of the MMA monomers is incomplete and can be improved by curing the obtained xerogels above 160°C during 3h.

Keywords: nanocomposites, hybrid materials, PMMA, sol-gel, SAXS, NMR

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1.1. Exemplos de precursores alcoxi-silanos modificados organicamente e alcóxidos metálicos empregados na obtenção de materiais híbridos. O precursor utilizado neste estudo foi o 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (2) (TMSM ou MPTS)¹⁴23
- Figura 1.2. Moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos⁸26
- Figura 1.3. Monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida de polimerização, gerando o polímero correspondente⁸27
- Figura 1.4. Formação simultânea a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos⁸27
- Figura 1.5. Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases⁸28
- Figura 1.6. Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando ligações hidrogênio⁸29
- Figura 1.7. Diferentes produtos obtidos pelo processo sol-gel envolvendo géis físicos (esquerda) e químicos (direita).31
- Figura 1.8. Representação esquemática das etapas envolvidas na transição sol-gel: a) sistema constituído por partículas coloidais dispersas; b) microgéis; c) crescimento dos microgéis; d) viscosidade máxima; e) crescimento das cadeias estruturadas; f) formação da rede contínua.35
- Figura 1.9. Estruturas previstas pelos diferentes modelos cinéticos de agregação²⁹36
- Figura 1.10. Estrutura do poli (metacrilato de metila) e de seu monômero.39
- Figura 1.11. Modelo de estrutura para o material híbrido SiO₂/PMMA.47

CAPÍTULO 2

- Figura 2.1. Fluxograma das etapas de preparação do híbrido siloxano-PMMA.55

CAPÍTULO 3

- Figura 3.1. Intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) para amostras com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$, hidrolisadas com diferentes teores de água a pH 1 e 3. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage⁶⁷. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.62
- Figura 3.2. Parâmetros estruturais do primeiro nível R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) em função do teor de H₂O para sóis híbridos preparados a pH 1(a) e pH 3 (b) com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$65
- Figura 3.3. Espectros de RMN do ²⁹Si de sóis híbridos (com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$) preparados com diferentes teores de água a pH 1.67
- Figura 3.4. Espectros de RMN do ²⁹Si de sóis híbridos (com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$) preparados com diferentes teores de água a pH 3.68
- Figura 3.5. Grau médio de condensação de sóis preparados com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$ em função de diferentes teores de água e do pH do sol inicial.69

- Figura 3.6. Evolução da viscosidade em função do teor de água a pH 1 e 3 com $[MMA]/[TMSM]=1,0$.
.....70
- Figura 3.7. Evolução do módulo de armazenagem (G') e de perda (G'') em função da razão de água ($[H_2O]/[TMSM]$) a pH 1 e 3 com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$72
- Figura 3.8. Intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) para diferentes razões de monômero MMA a pH 1 e 3 com razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.73
- Figura 3.9. Parâmetros estruturais do primeiro nível R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) em função do teor de MMA para sóis híbridos preparados a pH (a) 1 e (b) 3 (razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$).74
- Figura 3.10. Espectros de RMN do ^{29}Si de sóis híbridos (TMSM-MMA) preparados com diferentes teores de MMA a pH 1 e 3 com razão $[H_2O]/[TMSM]=3,5$76
- Figura 3.11. Módulo de armazenagem (G') e de perda (G'') e a viscosidade (η^*) em função da razão $[MMA]/[TMSM]$ após as reações de hidrólise e condensação (razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$) a pH 3. O símbolo vazio corresponde a viscosidade da mistura MMA-TMSM medida antes da adição de solução aquosa ácida (razão $[H_2O]/[TMSM] = 0$).77
- Figura 3.12. Intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) para diferentes razões de metanol a (a) pH 1 e (b) pH 3 (razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$ e $[MMA]/[TMSM]=1,0$). As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.78
- Figura 3.13. Curvas bilogarítmicas de SAXS em função do tempo para o sol híbrido preparado com pouca água ($[H_2O]/[TMSM] = 1,0$) e MMA na razão $[MMA]/[TMSM]= 0,5$ a pH 1 (a) e pH 3 (b). As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.81
- Figura 3.14. Parâmetros estruturais do primeiro nível R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) em função do tempo para o sol híbrido preparado com pouca água ($[H_2O]/[TMSM] = 1,0$) e MMA na razão $[MMA]/[TMSM]= 0,5$ a pH 1.82
- Figura 3.15. Curvas bilogarítmicas de SAXS em função do tempo para um sol híbrido preparado com MMA na razão $[MMA]/[TMSM]= 0,5$ e maior quantidade de água ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 1 (a) e pH 3 (b). As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.84
- Figura 3.16. Parâmetros do primeiro nível estrutural R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) em função do tempo para sóis híbridos preparados com MMA (razão $[MMA]/[TMSM]= 0,5$) e maior quantidade de água ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 1(a) e pH 3 (b).86
- Figura 3.17. Curvas bilogarítmicas de SAXS em função do tempo para um sol híbrido preparado com quantidade maior de MMA ($[MMA]/[TMSM]= 2,0$) e pouca adição de água ($[H_2O]/[TMSM] = 1,0$) a pH 1. A linha contínua representa o ajuste linear da curva. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.88
- Figura 3.18. Curvas bilogarítmicas de SAXS em função do tempo para um sol híbrido preparado sem MMA e com maior quantidade de água ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 3. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.89

Figura 3.19. Parâmetros estruturais do primeiro nível: R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) e do segundo nível estrutural: R_{g2} (raio de giro), em função do tempo para sóis híbridos preparados sem MMA e água ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 3.90

Figura 3.20. Modelo morfológico geral para os sóis híbridos91

Figura 3.21. Modelo que representa a diluição (perda de correlação espacial) das partículas pela adição de MMA ou metanol.....91

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Espectro de RMN de ^{29}Si de amostra polimerizada ($[MMA]/[TMSM]=1,0$) pela adição de peróxido de benzoíla (BPO).93

Figura 4.2. Evolução temporal das propriedades reológicas durante a polimerização do híbrido MMA/TMSM (razão $[MMA]/[TMSM]=1,0$) para várias razões: (a) $[BPO]/[MMA]=0,015$; (b) 0,03; (c) 0,06 e (d) 0,12.95

Figura 4.3. Tempo de gelatinização (t_{gel}) aproximado em função do teor de iniciador na polimerização do sol MMA/TMSM (razão $[MMA]/[TMSM]=1,0$).96

Figura 4.4. Espectro de RMN do ^{13}C de amostras secas polimerizadas do híbrido MMA/TMSM para razão $[MMA]/[TMSM] = 1$ (A) e 2 (B) em função do teor de BPO. Um sol híbrido (MMA/TMSM) sem adição de BPO ($[BPO]/[MMA]=0$) é apresentado como referência (A).98

Figura 4.5. Curvas de DSC de materiais híbridos $[MMA]/[TMSM]= 1,0$ na primeira (a) e segunda (b) corridas em função do teor de BPO.100

Figura 4.6. Curva de DSC para uma amostra híbrida tratada termicamente a $160\text{ }^{\circ}C$ por 3 h ($[MMA]/[TMSM]= 1,0$ e $[BPO]/[MMA]=0,06$). O gráfico inserido mostra espectros de RMN do ^{13}C para a mesma amostra antes e após do tratamento a $160\text{ }^{\circ}C$101

Figura 4.7. Evolução temporal das propriedades reológicas durante a polimerização do híbrido MMA/TMSM com razão $[BPO]/[MMA] = 0,06$ em função do teor de MMA: (a) sem MMA; (b) $[MMA]/[TMSM] = 0,5$; (c) = 1,0 e (d) = 2,0.102

Figura 4.8. Tempo de gelatinização (t_{gel}) em função do teor de MMA na polimerização do híbrido MMA/TMSM (razão $[BPO]/[MMA]=0,06$)103

Figura 4.9. Espectros de RMN do ^{13}C dos polímeros secos resultantes da polimerização da mistura MMA/ TMSM, em função do teor de MMA.104

Figura 4.10. Intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) durante a polimerização de amostras com diferentes teores de MMA.105

Figura 4.11. Curvas de DSC dos xerogéis preparados com diferentes razões $[MMA]/[TMSM]$. (a) primeira e (b) segunda corridas.....107

CAPÍTULO 5

Figura 5.1. Evolução temporal dos módulos de armazenagem (G') e de perda (G''), da viscosidade (η^*) e do ângulo de fase (δ) para o híbrido siloxano-PMMA M1P3.110

Figura 5.2. Determinação do tempo de gelatinização (t_{gel}) a partir da variação de $\tan \delta$ versus o tempo. O gráfico inserido mostra o método estatístico.111

- Figura 5.3. Viscosidade (η^*) graficada na coordenada do modelo de crescimento quase linear. A linha contínua mostra o ajuste por regressão linear113
- Figura 5.4. Espectros de RMN de ^{29}Si de amostra seca do híbrido siloxano-PMMA M1P3.114
- Figura 5.5. Viscosidade específica (η_{sp}) em função do tempo reduzido $\alpha = t/t_{gel}$. A linha contínua obtida por regressão linear mostra a validade da Eq. 5.3.115
- Figura 5.6. Evolução temporal do módulo de armazenagem (G') e de perda (G'') apresentado em gráfico bilogarítmico. As linhas contínuas mostram os ajustes por regressão linear que evidenciam a validade do modelo de percolação (Eq. 5.4).117
- Figura 5.7. Esquema que representa as etapas de crescimento para materiais híbridos siloxano-PMMA. (a) moléculas híbridas dispersas na solução; (b) espécies com funcionalidade 2 com cadeias poucas ramificadas; (c) formação de cadeias ramificadas com interconexão entre as macromoléculas e (d) a formação de uma rede percolada.118
- Figura 5.8. Curvas de SAXS (bilogarítmicas) em função do tempo decorrido da adição de BPO ao híbrido siloxano-PMMA sem MMA adicional preparado com água na razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}] = 3,5$ e $[\text{BPO}]/[\text{MMA}] = 0,06$ a pH 1.119
- Figura 5.9. Curvas de SAXS (bilogarítmicas) em função do tempo decorrido após a adição de solução aquosa ácida a pH 1 para um sol híbrido preparado com água na razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}] = 3,5$, sem MMA adicional. O gráfico inserido na figura apresenta as mesmas curvas com as linhas contínuas que representam o ajuste do modelo de Beaucage. Para uma verificação melhor as curvas foram deslocadas na vertical.121
- Figura 5.10. Evolução com o tempo dos parâmetros estruturais referentes ao primeiro nível para o sol híbrido preparado sem MMA a pH 1.122
- Figura 5.11. Curvas de SAXS (bilogarítmicas) em função do tempo decorrido da adição de BPO ao híbrido siloxano-PMMA sem MMA adicional preparado a pH 1. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.123
- Figura 5.12. Curvas de SAXS (bilogarítmicas) em função do tempo decorrido da adição de BPO ao híbrido siloxano-PMMA sem MMA adicional preparado a pH 3. As linhas contínuas representam o ajuste pelo modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.124
- Figura 5.13. Evolução com o tempo de polimerização dos parâmetros (raio de giro das partículas primárias R_{gn} , distância média de correlação d_n e o fator de empacotamento k_n) correspondentes aos dois níveis estruturais, sendo $n=1$ relativo ao primeiro e $n=2$ corresponde ao segundo nível estrutural do híbrido siloxano-PMMA preparado a pH 1 e 3 sem MMA adicional.127
- Figura 5.14. Curvas de SAXS em função do tempo decorrido da adição de BPO ao híbrido siloxano-PMMA com MMA na razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 0,5$ a pH 1 e 3. As linhas contínuas representam o ajuste pelo modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.128
- Figura 5.15. Evolução com o tempo de polimerização dos parâmetros (raio de giro das partículas primárias R_{gn} , distância média de correlação d_n e o fator de empacotamento k_n) correspondentes aos dois níveis estruturais, sendo $n=1$ relativo ao primeiro e $n=2$ corresponde ao segundo nível estrutural do híbrido siloxano-PMMA preparado a pH 1 e 3 com $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 0,5$130

- Figura 5.16. Curvas de SAXS (bilogarítmicas) em função do tempo decorrido da adição de BPO para o híbrido siloxano-PMMA com MMA na razão $[MMA]/[TMSM] = 4,0$ a pH 1 e 3.132
- figura 5.17. Modelo estrutural de formação do híbrido siloxano-PMMA em função do teor de MMA: (a) sem MMA adicional, (b) $[MMA]/[TMSM] = 0,5$ e (c) $[MMA]/[TMSM] = 4,0$. O aumento do teor de MMA promove o aumento da cadeia polimérica o que acarreta na perda de correlação entre estes agregados.133
- CAPÍTULO 6**
- Figura 6.1. Adsorção-dessorção de N_2 (a) e distribuição do tamanho de poro (b) para xerogéis de híbridos siloxano-PMMA.137
- Figura 6.2. Intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) para os xerogéis em função do teor de MMA obtidos a pH 1 e 3. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.140
- Figura 6.3. Curvas DSC de híbridos siloxano-PMMA em função do teor de MMA preparados a (a) pH 1 e (3).142
- Figura 6.4. Curvas DSC de materiais híbridos siloxano-PMMA em função do teor de MMA para (a) pH 1 e (3).143
- Figura 6.5. Curvas de SAXS (bilogarítmica) da amostra de siloxano-PMMA em função do (a) teor de siloxano (w) (b) razão de $[BPO]/[MMA]$ e (c) valores de pH.144
- Figura 6.6. Evolução da densidade real e aparente com o teor de siloxano.147
- Figura 6.7. Parâmetros calculados a partir dos resultados de SAXS para amostras com diferentes teores de siloxano, com uma razão $[BPO]/[MMA] = 0,06$ e pH 1. (a) Distância média entre partículas, d , e tamanho de volume de correlação, L_c . (b) Integral Q e $\phi(1-\phi)$ (Eq. 6.4).. 149
- Figura 6.8. Evolução da porosidade das amostras com o teor de siloxano.150
- Figura 6.9. Parâmetros calculados a partir das curvas de SAXS para amostras com diferentes quantidades de BPO, com o teor de siloxano $w=30\%$ e pH 1. (a) Distância média entre partículas, d , e tamanho de volume de correlação, L_c . (b) Integral Q.151
- Figura 6.10. Parâmetros calculados a partir dos resultados de SAXS para amostras preparadas em diferentes pH, com uma razão $[BPO]/[MMA]$ e teor de siloxano $w=30\%$. (a) Distância média entre partículas, d , e tamanho de volume de correlação, L_c . (b) Integral Q e $\phi(1-\phi)$ (Eq. 6.4).152
- Figura 6.11. Espectros de RMN do ^{29}Si dos híbridos secos de siloxano-PMMA preparados a partir de sóis em diferentes valores de pH($w=30\%$ e $[BPO]/[MMA] = 0,06$).153

LISTA DE TABELAS

- Tabela I: Composição das amostras contendo entre 10 e 90% (w / w) de siloxano e preparadas com $[BPO]/[MMA]=0,06$56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	Azobis-isobutironitrila
APrMDEOS	3-amino-propil-metil-dietoxi-silano
APTES	Amino-propil-trietoxi-silano
APTMS	amino-propil-trimetoxi-silano
ASB	Sec-butóxido de alumínio
BET	Branauer-Emmett-Teller
BJT	Barret-Joyner-Halenda
BPO	Peróxido de benzoíla
C	carbono
DLCCA	agregação cluster-cluster limitada pela difusão
DLMCA	agregação monômero-cluster limitada pela difusão
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
Fig.	figura
G'	módulo de armazenagem
G''	módulo de perda
GMA	metacrilato de glicidila
HCl	ácido clorídrico
Hz	Hertz
IPN	rede interpenetrante
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncron
MA	anidrido maléico
MAS	Rotação no ângulo mágico
MCF	modelo de crescimento fractal
MCQL	modelo de crescimento quase-linear
MeOH	metanol
MMA	Metacrilato de metila
MPTES	Mercapto-propil-trietoxi-silano
Pa	Pascal
PBMA	Poli(metacrilato de butila)
PHEMA	Poli(metacrilato de 2-hidroxietila)
PHTES	Fenil-trietoxi-silano
PI	Poli(imida)
PMA	Poli(acrilato de metila)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ppm	partes por milhão
RLCCA	agregação cluster-cluster limitada pela reação
RLMCA	agregação monômero-cluster limitada pela reação
RMN	Ressonancia magnética nuclear
SAXS	Espalhamento de luz a baixo ângulo
Si	silício
Si(OMe)	métoxi de silício
SiO ₂	Sílica
TEOS	trietoxi-silano
T _g	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
T _{gel}	tempo de gelatinização
THF	tetrahidrofurano
Ti(OEt) ₄	Tetraetóxido de titânio
TMOS	trimetoxi-silano
TMS	tetrametil-silano
TMSM	3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano
UV	ultra-violeta
VTES	Vinil-trietoxi-silano
ZrO ₂	Óxido de zircônia

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	20
1.1 APRESENTAÇÃO	21
1.2 HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL	22
1.2.1 HÍBRIDOS DE CLASSE I	25
1.2.2 HÍBRIDOS DE CLASSE II	28
1.2.3 HÍBRIDOS DE CLASSE III	29
1.2.4 QUÍMICA DO PROCESSO SOL-GEL	29
1.2.5 A TRANSIÇÃO SOL-GEL E OS MECANISMOS CINÉTICOS DE CRESCIMENTO E AGREGAÇÃO	34
1.3 HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS A BASE DE POLI(METACRILATO) DE METILA (PMMA).....	39
1.3.1 POLI(METACRILATO DE METILA): PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES	39
1.3.2 POLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE METILA.....	39
1.3.3 HÍBRIDOS SILOXANO-PMMA.....	42
1.4 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	48
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS	50
2.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
2.1.1 INTRODUÇÃO.....	51
2.1.2 HIDRÓLISE E POLICONDENSAÇÃO DO TMSM	53
2.1.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	53
2.1.4 FORMAÇÃO DO HÍBRIDO SILOXANO-PMMA.....	54
2.2 CARACTERIZAÇÃO.....	56
2.2.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (¹³ C E ²⁹ SI RMN/MAS).....	56
2.2.2 MEDIDAS REOLÓGICAS	57
2.2.3 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)	58
2.2.4 DENSIDADE	59
2.2.5 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITRÔGÊNIO	59
2.2.6 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	59
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
REAÇÕES DE HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO DOS GRUPOS RSi(OMe)₃.....	60
3.1 INTRODUÇÃO	61
3.2 INFLUÊNCIA DA RAZÃO [H₂O]/[TMSM]	61

3.2.1 NANOESTRUTURA.....	61
3.2.2 ESTRUTURA LOCAL DAS ESPÉCIES DE SILÍCIO.....	66
3.2.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	70
3.3 EFEITO DO TEOR DE MMA.....	72
3.3.1 NANOESTRUTURA.....	72
3.3.2 ESTRUTURA LOCAL DAS ESPÉCIES DE SILÍCIO.....	75
3.3.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	76
3.4 EFEITO DO TEOR DE METANOL.....	78
3.5 DINÂMICA DE FORMAÇÃO DOS SÓIS HÍBRIDOS DURANTE AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO.....	79
3.5.1 EFEITO DO TEOR DE ÁGUA	79
3.5.2 EFEITO DO TEOR DE MMA	87
3.6 MODELO ESTRUTURAL.....	90
CAPÍTULO 4 - REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DOS GRUPOS METACRILATO	92
4.1 INTRODUÇÃO	93
4.2 EFEITO DO TEOR DE BPO.....	94
4.3 EFEITO DO TEOR DO MMA.....	101
CAPÍTULO 5 - ESTUDO DE FORMAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS SILOXANO-PMMA.....	108
5.1 INTRODUÇÃO	109
5.2 ESTUDO REOLÓGICO DA TRANSIÇÃO SOL-GEL.....	109
5.2.1 MECANISMO DE CRESCIMENTO E AGREGAÇÃO	111
5.3 EVOLUÇÃO NANOESTRUTURAL.....	118
5.3.1 EFEITO DO pH.....	119
5.3.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE MMA.....	127
5.3.3 MODELO ESTRUTURAL.....	133
CAPÍTULO 6 - ESTUDO DOS HÍBRIDOS SÓLIDOS	134
6.1 INTRODUÇÃO	135
6.2 HÍBRIDOS SILOXANO-PMMA PREPARADOS COM TMSM E MMA	135
6.3 HÍBRIDOS PREPARADOS COM TMOS, TMSM E MMA	143
6.3.1 MUDANÇAS ESTRUTURAIS INDUZIDAS PELA VARIAÇÃO DO TEOR DE SILOXANO.....	147

6.3.2 MUDANÇAS NA ESTRUTURA INDUZIDAS PELA VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE BPO	150
6.3.3 MUDANÇAS ESTRUTURAIS INDUZIDAS PELA VARIAÇÃO DO PH DO SOL INICIAL	152
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	155
7.1 CONCLUSÕES FINAIS.....	156
7.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	159
REFERÊNCIAS.....	160

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

O estudo de materiais corresponde a uma área científica interdisciplinar da ciência, estando em franco desenvolvimento. Os chamados novos materiais respondem a aplicações práticas de elevada exigência, motivam o desenvolvimento de novas técnicas de caracterização e de rotas de síntese, além de contribuírem para a consolidação de novos conceitos científicos. Dentre estes materiais, destacam-se os nanomateriais, que têm atraído a atenção da comunidade científica pelos progressos já alcançados e pela expectativa de descoberta e comercialização de dispositivos, com impacto na indústria química, energética, eletrônica, espacial e na medicina^{1,2}.

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro. O processo sol-gel permite a síntese destes materiais em condições de temperatura próximas a ambiente, possibilitando de forma geral, a obtenção de nanocompósitos homogêneos, evitando-se a degradação do polímero devido à baixa temperatura³.

Entre os materiais híbridos, uma família amplamente estudada é o sistema siloxano-PMMA, constituído por uma rede siliciosa, à qual estão ligadas cadeias de poli(metacrilato de metila) (PMMA) por ligações covalentes (híbridos de classe II) ou por interações físicas como ligações hidrogênio (híbridos de classe I)^{4,5,6}. A estabilidade e a transparência possibilitam a aplicação desses materiais no

recobrimento de embalagens de vidros comerciais para aumentar a resistência à ruptura e diminuir a fragilidade desses produtos⁷.

Nesta tese, foi desenvolvido um estudo estrutural sistemático das diferentes etapas de preparação de materiais híbridos siloxano-PMMA de classe II a partir do processo sol-gel. O capítulo 1 apresenta o contexto em que se insere o presente trabalho. Alguns aspectos sobre materiais híbridos orgânicos-inorgânicos e da química do processo sol-gel são revisados. A finalidade principal consiste em justificar os objetivos e a motivação desta tese. No segundo capítulo, encontra-se descrito o procedimento experimental utilizado na preparação dos híbridos e as técnicas usadas na caracterização estrutural. Devido à complexidade do sistema, o estudo foi dividido em três partes principais: reações de hidrólise e condensação dos alcoxi-silanos (cujos resultados são apresentados no capítulo 3); a polimerização dos grupos metacrilato (discutidas no capítulo 4) e a formação do híbrido, onde as reações das espécies orgânicas e inorgânicas são promovidas em conjunto (capítulo 5). Os resultados obtidos a partir da caracterização de xerogéis de siloxano-PMMA são discutidos no capítulo 6. As conclusões mais relevantes e as perspectivas abertas por este trabalho são apresentadas no capítulo 7.

1.2 HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com amplas aplicações. Normalmente, as características

desejadas não são encontradas em sistemas com um único constituinte e a combinação adequada de componentes distintos leva à formação de materiais com propriedades inéditas⁸.

Híbridos orgânico-inorgânicos apresentam propriedades mecânicas⁹, ópticas¹⁰, térmicas¹¹, magnéticas¹² ou elétricas¹³ superiores, além de combinar a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a flexibilidade de processamento dos polímeros orgânicos. Estes materiais podem ser preparados a partir de precursores (alcóxidos metálicos e alcoxi-silanos modificados organicamente) disponíveis comercialmente¹⁴. Uma seleção limitada destes precursores é apresentada na figura 1.1.

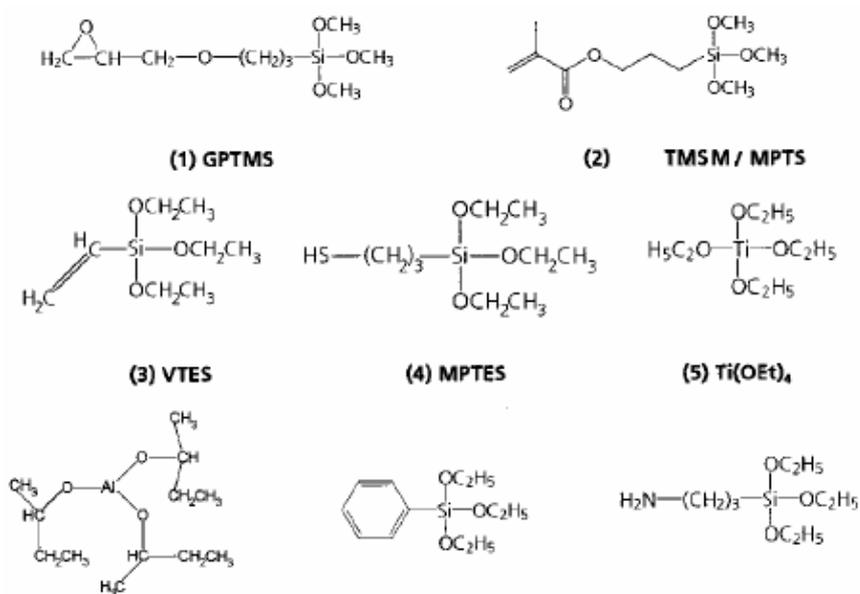


Figura 1.1. Exemplos de precursores alcoxi-silanos modificados organicamente e alcóxidos metálicos empregados na obtenção de materiais híbridos. O precursor utilizado neste estudo foi o 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (2) (TMSM ou MPTS)¹⁴.

O desenvolvimento desses materiais ocorreu de maneira acelerada a partir da década de 80, quando teve início à preparação de nanocompósitos formados pela impregnação de géis inorgânicos por polímeros orgânicos¹⁵. Um grande avanço

nesta área ocorreu com a síntese de híbridos com ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica. A partir daí o termo híbrido orgânico-inorgânico começou a ser usado e tornou-se consagrado com o desenvolvimento dos ORMOSILS (organically modified silicates)^{16,17}.

Os híbridos orgânico-inorgânicos são caracterizados pela homogeneidade aparente quando observados nas escalas macro e microscópicas, o que resulta da mistura dos componentes em nível molecular. No entanto, o caráter bifásico geralmente se manifesta na escala nanoscópica.

Os termos compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos têm sido, inadvertidamente, empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, usualmente combinados em escala macroscópica ou microscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). O componente encontrado em maior quantidade é denominada matriz, na qual cargas, que podem ser ativas, designadas de reforço, são dispersadas para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito, ou cargas inertes, que têm a finalidade de reduzir custos e facilitar a moldagem⁸. Deste modo, compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes; além disso, um compósito não é necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos. O termo nanocompósito foi introduzido por Roy e colaboradores⁸, entre 1982-1983, para designar materiais em que pelo menos um dos componentes tem dimensões em escala nanométrica. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual a segunda fase se encontra dispersa.

As propriedades de um material híbrido não são apenas o resultado das contribuições individuais de seus constituintes; existe um sinergismo que depende

também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios. Como as fases têm dimensões nanométricas, a contribuição da interface entre as fases é muito significativa, e a sua natureza é utilizada para classificar os híbridos em diferentes classes I, II e III, as quais são apresentadas a seguir^{17,18}:

1.2.1 HÍBRIDOS DE CLASSE I

Nos híbridos de classe I, os componentes orgânicos e inorgânicos são associados por interações físicas, por exemplo, ligações hidrogênio ou forças de van der Waals. Esses materiais podem ser sintetizados por diferentes rotas:

a) Corantes orgânicos ou biomoléculas podem ser imobilizados numa rede inorgânica, misturando homogeneamente esses componentes em solução em um solvente comum. Durante o processo de hidrólise e condensação do precursor inorgânico (Tetraetoxi-silano, TEOS, ou tetrametoxi-silano, TMOS, por exemplo), as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas, e no ponto de gel, são aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente (Fig. 1.2.). Outra alternativa consiste em imergir um xerogel (gel seco por evaporação) inorgânico em uma solução de moléculas orgânicas¹⁷. Após a remoção do solvente, estas moléculas também ficam confinadas na rede inorgânica.

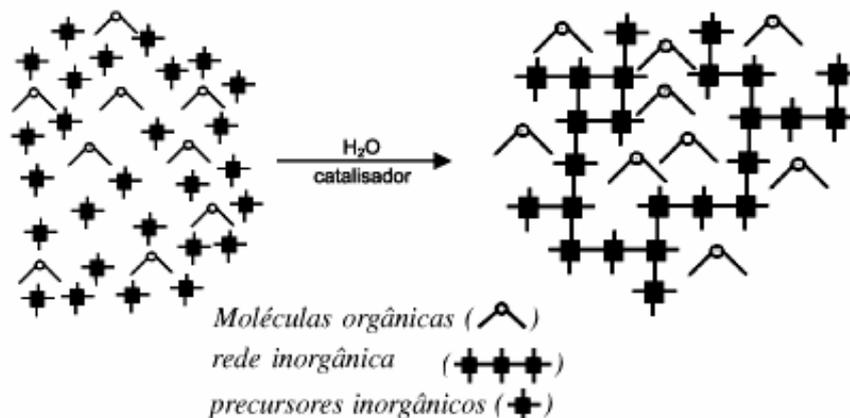


Figura 1.2. Moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos⁸

Venton e Gudipati¹⁹ prepararam materiais de classe I via processo sol-gel, imobilizando as enzimas urease e invertase numa rede polimérica inorgânica preparada a partir de uma mistura do tetraetoxi-silano e 3-amino-propil-trietoxi-silano. A imobilização de catalisadores em redes poliméricas inorgânicas tem sido utilizada recentemente na busca de catalisadores com maior seletividade e estereoespecificidade²⁰.

b) Monômeros orgânicos podem ser embebidos nos poros de uma matriz inorgânica e, então, polimerizados em processos iniciados por radiação UV, por aquecimento ou pela adição de iniciadores (conforme ilustrado na Fig. 1.3)²¹. O polímero resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN) orgânico-inorgânica.

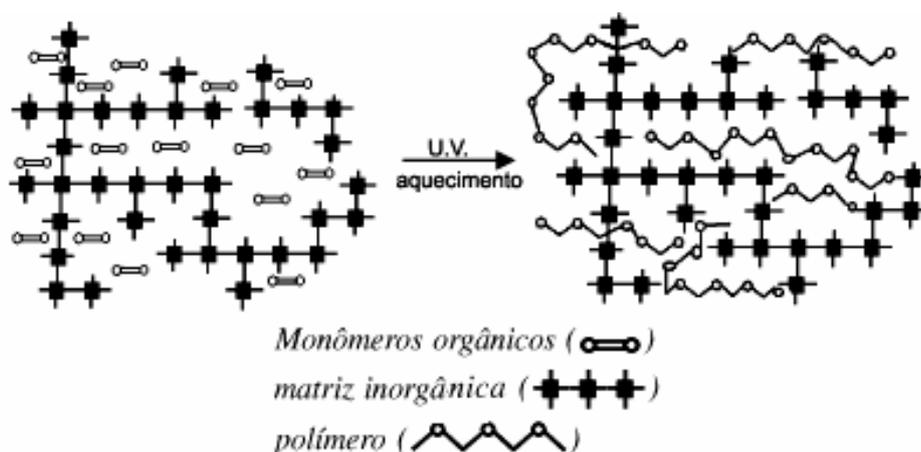


Figura 1.3. Monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida de polimerização, gerando o polímero correspondente⁸.

c) Promovendo a formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, o que leva à estruturas do tipo da mostrada na Figura 1.4¹⁷. Neste caso, o híbrido pode ser descrito como uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN). Vários exemplos desta classe de híbridos pode ser encontrado na revisão publicada por Innocenzi *et al.*²², entre eles, uma IPN onde o componente orgânico é a resina epóxi curada com amina polifuncional, e a fase inorgânica é constituída de sílica, preparada a partir da hidrólise e condensação do tetraetoxi-silano, TEOS.



Figura 1.4. Formação simultânea a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos⁸

1.2.2 HÍBRIDOS DE CLASSE II

Os híbridos de classe II são caracterizados pela ligação covalente entre os componentes orgânicos e inorgânicos (Fig. 1.5). Um exemplo desse tipo de híbrido é o nanocompósito de SiO₂/poli(imida) (PI) preparado por Chen *et al*²³ a partir da modificação da PI com o alcoxi-silano amino-propil-trimetoxi-silano (APTMS), o que permitiu conectar covalentemente a PI e a estrutura da rede de sílica. O sol resultante foi depositado em substratos de vidro e após tratamento térmico foram obtidos filmes do nanocompósito. A energia de superfície dos filmes foi controlada pela quantidade de sílica no nanocompósito, levando a uma melhor adesão dos filmes ao substrato. Os autores mostraram que as ligações químicas entre os componentes aumentaram a compatibilidade entre eles e levaram à melhores propriedades mecânicas dos filmes do nanocompósito SiO₂/PI.

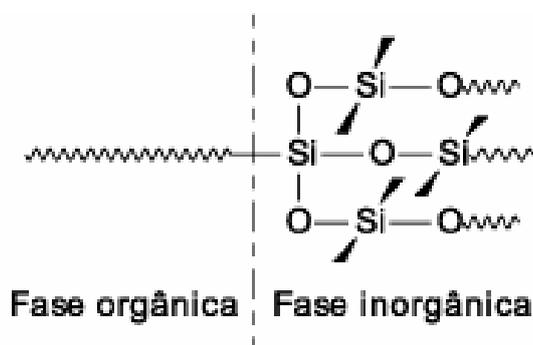


Figura 1.5. Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases⁸.

Uma família muito estudada pelo grupo de pesquisa em que a presente tese foi desenvolvida são os híbridos orgânico-inorgânicos de classe II siloxano-poli(propileno óxido)²⁴. Estes materiais apresentaram excelente condutividade iônica, boa estabilidade química e alta transparência no visível quando comparados com eletrólitos poliméricos convencionais.

1.2.3 HÍBRIDOS DE CLASSE III

Materiais formados pela combinação dos híbridos de classe I e II são classificados de classe III. Um exemplo deste tipo é o material mostrado no esquema da Figura 1.6 onde um polímero orgânico contendo grupos alcoxi-silanos $(\text{SiOR})_3$ hidrolisáveis e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, imida, etc...), interagem com os silanóis da sílica. Esta classificação é recente sendo adotada por um número reduzido de pesquisadores, o que explica os poucos exemplos encontrados na literatura.

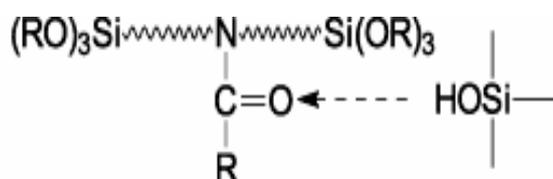


Figura 1.6. Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando ligações hidrogênio⁸.

Considerando o papel fundamental que o processo sol-gel exerce nas rotas de síntese de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, seria impossível entender a preparação desses materiais sem um conhecimento básico das reações químicas envolvidas. Por mais de 2 décadas, numerosos estudos foram realizados na área da química do processo sol-gel, resultando em um progresso substancial no entendimento dos mecanismos das reações de hidrólise e condensação. Portanto, uma revisão sobre este assunto, especialmente relacionada à preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos, é apresentada a seguir.

1.2.4 QUÍMICA DO PROCESSO SOL-GEL

Quando partículas relativamente grandes, como grãos de areia, são agitadas com água, o sistema resultante é claramente heterogêneo, as fases água e areia

podem ser visualizadas individualmente e se separam por gravidade. Quando partículas muito menores, como moléculas de açúcar, são dispersas em água, elas formam uma mistura homogênea, uma solução, na qual as partículas dispersas são invisíveis e impedidas de precipitar pelo movimento molecular. Entre as duas classes existe uma intermediária, a dispersão coloidal, onde as partículas dispersas são pequenas para serem visualizadas individualmente, não formam sedimentos e nem podem ser separadas por filtração comum. O colóide é definido por uma suspensão na qual as partículas da fase dispersa têm tamanho entre 1 e 1000 nm. Apresenta como característica essencial, uma elevada relação área/volume para as partículas envolvidas e com isso, manifestam-se fenômenos de superfície característicos na interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão. Os tipos diferentes de colóides incluem o sol, que é constituído de uma suspensão de um líquido²⁵ e o gel, que é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) interconectadas que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios¹⁵.

O processo sol-gel é uma rota versátil de preparação de materiais inorgânicos ou híbridos na forma de corpos monolíticos, fibras, filmes ou nanopartículas. Esse processo envolve a habilidade de manipular a nanoestrutura e as propriedades a partir do controle das reações de hidrólise e condensação e dos processos de agregação. (Fig. 1.7)

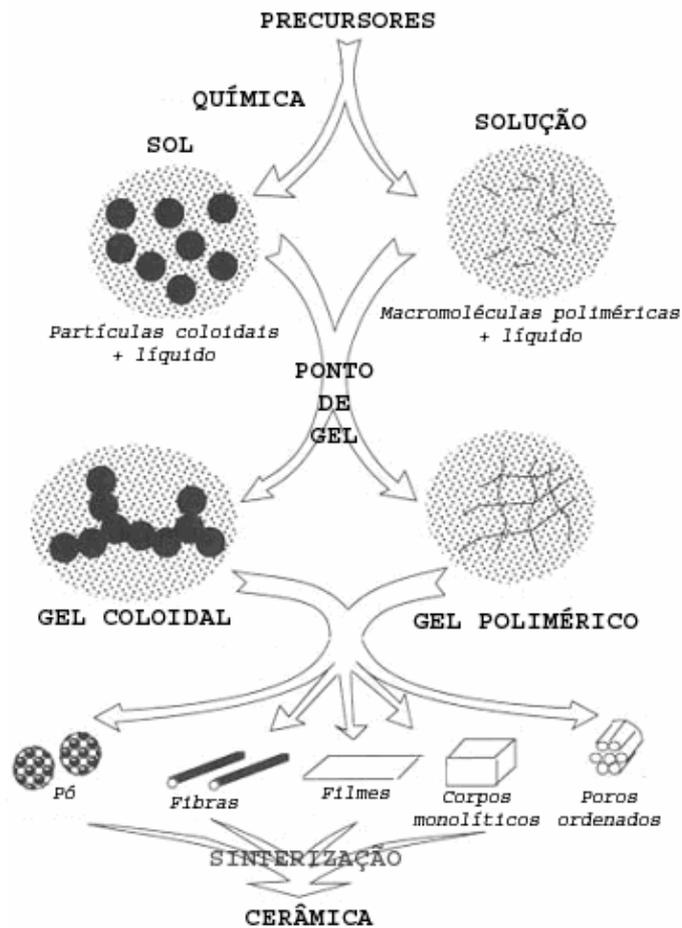


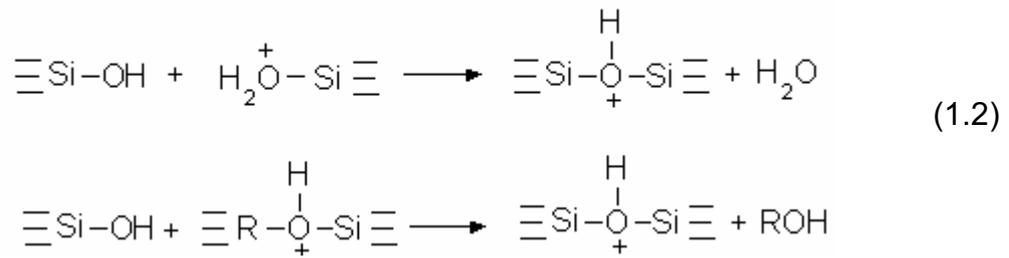
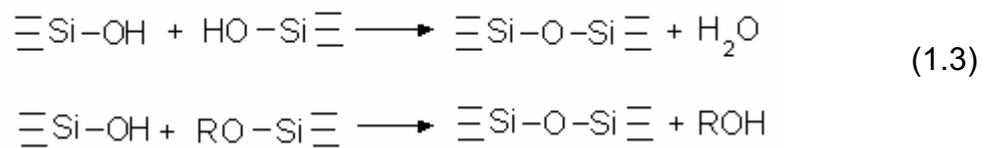
Figura 1.7. Diferentes produtos obtidos pelo processo sol-gel envolvendo géis físicos (esquerda) e químicos (direita).

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização de precursores inorgânicos, por exemplo, alcóxidos metálicos. As reações químicas envolvidas são geralmente divididas em duas etapas:

1. Hidrólise do alcóxido metálico (Si, Ti, Zr, Al, B) onde o ligante (OR) é substituído por grupos hidroxila²⁵ (o alcóxido de silício é dado como exemplo):



2. Condensação entre as espécies metálicas hidroxiladas ou grupos alcóxi residuais, para formar óxidos metálicos:

Olação**Oxolação**

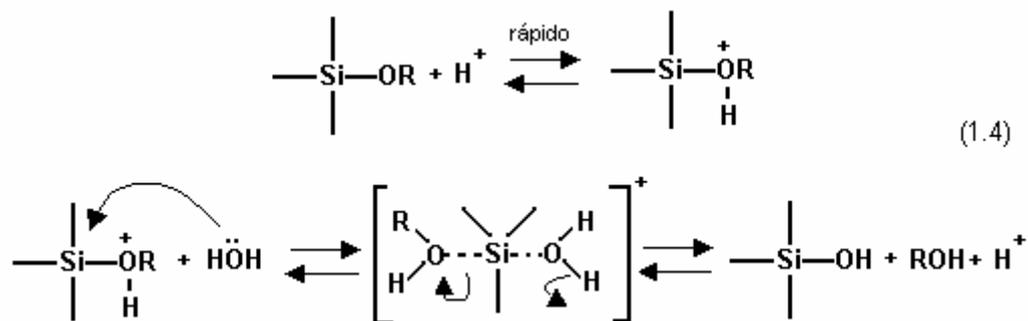
A hidrólise geralmente ocorre pela adição nucleofílica da água ao metal, favorecida pela eletronegatividade do oxigênio do ligante OR que torna o átomo metálico susceptível ao ataque nucleofílico. A etapa de condensação das espécies M-OH (M = Si, Ti, Zr, Al, B, etc...) pode ocorrer via reações de olação e oxolação levando a formação de ligações M – OH – M ou M – O – M, respectivamente e ter álcool e água como subprodutos que permanecem nos poros da rede e ao serem removidos contribuem para sua retração. Quando existe um número suficiente de ligações M-O-M em uma determinada região, ocorre a formação por efeito cooperativo, de partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares dispersas no líquido (sol).

Para alcóxidos metálicos a base de Zircônia (Zr), alumínio (Al), titânio (Ti) ou estanho (Sn), as reações de hidrólise e condensação ocorrem rapidamente, não sendo necessário o uso de catalisadores. No caso de alcóxidos de silício, como o utilizado no presente trabalho, as reações de hidrólise e condensação podem ser catalisadas por bases ou ácidos, de modo que a estrutura e a morfologia do material final é fortemente dependente da natureza do catalisador e em particular, do pH da

reação. Os mecanismos aceitos de catálise ácida ou básica (para $M = \text{Si}$) são os seguintes:

a) Mecanismo de catálise ácida:

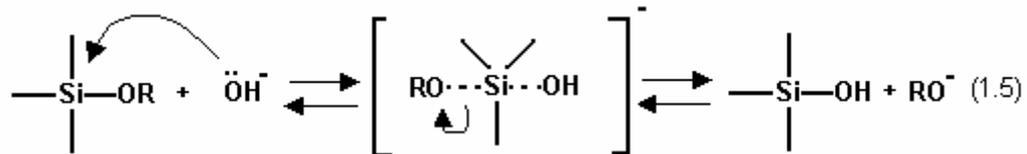
Em condições ácidas, o grupamento alcóxido é protonado rapidamente, o que facilita o ataque da água (nucleófilo) ao átomo de silício, pois o grupo deslocado passa de $-\text{OR}$ para $-\text{HOR}$, muito mais estável. Nestas condições, ocorre a formação de um estado de transição com uma ligação parcial entre o oxigênio existente na molécula de água e o carbono. O estado de transição decompõe-se por deslocamento, produzindo álcool e invertendo o tetraedro de silício seguindo o mecanismo de reação do tipo bimolecular SN_2 ²⁶, como mostrado na Eq. 1.4. Uma vez que a hidrólise é mais rápida em meio ácido do que a reação de condensação, a catálise ácida promove o crescimento de estruturas mais lineares nos estágios iniciais²⁵.



b) Mecanismo de catálise básica:

A hidrólise em condições de catálise básica ocorre muito mais lentamente que a hidrólise ácida. Nessas condições, os átomos de oxigênio do ligante alcóxido tendem a repelir o grupo nucleofílico, OH^- . Sob as condições básicas é típico que ocorra a dissociação da água para produzir ânions OH^- em uma primeira etapa rápida. Assim, o ânion OH^- é mais propenso a atacar o átomo de silício. Nestas

condições, a reação de condensação ocorre por um mecanismo tipo SN_2 no qual o OH^- substitui o grupamento OR com inversão do tetraedro de silício (Eq. 1.5). Este mecanismo tende a produzir partículas coloidais muito ramificadas.



Além do pH, variáveis como efeitos históricos causados pelo tamanho dos ligantes OR, tempo e temperatura da reação e concentração de reagentes determinam as características finais dos materiais, incluindo o grau de hidrólise e condensação, densidade de reticulação, homogeneidade do produto, etc. Obviamente, quanto maior o controle sistemático dessas variações na morfologia do sistema, maior será a possibilidade de surgirem materiais com novas propriedades. Portanto, a riqueza de combinações estrutura/propriedade possíveis, torna a química do processo sol-gel muito atrativa, servindo como motivação principal para estudar novas rotas de preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos baseadas neste processo²⁷.

1.2.5 A TRANSIÇÃO SOL-GEL E OS MECANISMOS CINÉTICOS DE CRESCIMENTO E AGREGAÇÃO

O resultado das etapas iniciais de hidrólise e condensação é a formação de partículas coloidais dispersas no líquido, ou seja, um sol. Com o passar do tempo, as partículas coloidais tendem a se agregar, o que pode levar à formação de um retículo tridimensional. O crescimento dos agregados ramificados favorece o estabelecimento de interconexões entre eles o que pode culminar em uma rede sólida contínua conferindo ao sistema o comportamento de um sólido elástico. Esta

etapa é conhecida como gelatinização. O momento em que as primeiras redes contínuas por todo o sistema são formadas é chamado de ponto de gel (t_{gel})²⁸. As várias etapas de transformação do sol para gel estão esquematicamente representadas na figura 1.8.

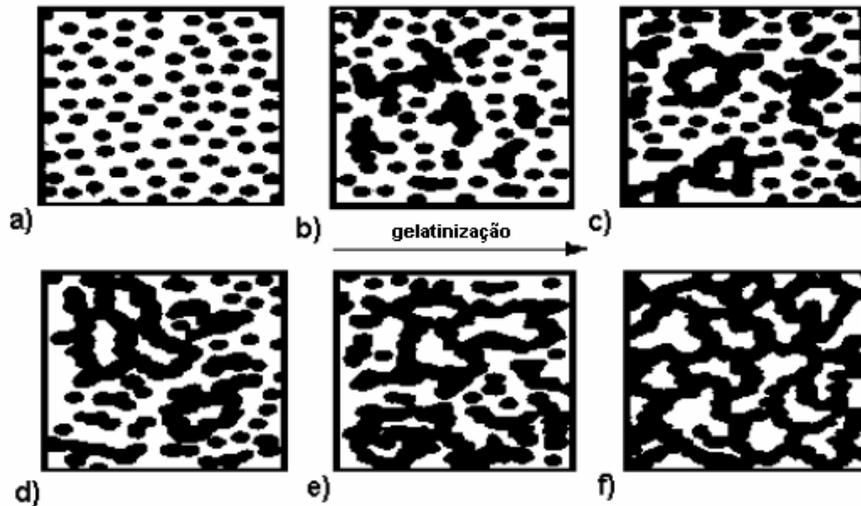


Figura 1.8. Representação esquemática das etapas envolvidas na transição sol-gel: a) sistema constituído por partículas coloidais dispersas; b) microgéis; c) crescimento dos microgéis; d) viscosidade máxima; e) crescimento das cadeias estruturadas; f) formação da rede contínua.

Muito dos processos de agregação e crescimento produzem sistemas com estruturas fractais, ou seja, apresentam auto-similaridade geométrica em várias escalas de tamanho. De acordo com a revisão de Meakin²⁹, a origem destas propriedades estruturais pode ser explicada por três elementos chave, envolvidos nos processos de crescimento:

- a) Os constituintes iniciais (como monômeros ou “clusters”);
- b) Suas trajetórias (Browniana ou balística);
- c) As taxas relativas de reação e transporte (difusão).

Os efeitos destes elementos na estrutura dos agregados são ilustrados na figura 1.9. O crescimento dos agregados pode ocorrer predominantemente pela condensação de monômeros com a formação e crescimento de agregados

(definidos aqui como oligômeros ou polímeros) ou pela reação de condensação de “clusters” com um outro monômero ou com outros “clusters”. Estes dois tipos de processo de crescimento são identificados como monômero-“cluster” e “cluster-cluster”, respectivamente. Esses dois mecanismos são discutidos sucintamente a seguir.

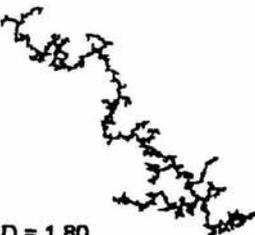
	REAÇÃO-LIMITADA	BALISTICO	DIFUSÃO LIMITADA
MONÔMERO-CLUSTER	<p>Éden</p>  <p>D = 3,00</p>	<p>Vold</p>  <p>D = 3,00</p>	<p>Witten-Sander</p>  <p>D = 2,50</p>
CLUSTER-CLUSTER	<p>RLCA</p>  <p>D = 2,09</p>	<p>Sutherland</p>  <p>D = 1,95</p>	<p>DLCA</p>  <p>D = 1,80</p>

Figura 1.9. Estruturas previstas pelos diferentes modelos cinéticos de agregação²⁹.

1.2.5.1 Crescimento Monômero - “Cluster”

O crescimento monômero-“cluster” envolve uma fonte contínua de monômeros que, por razões químicas ou físicas, condensam preferencialmente com os “clusters”. Estudos a partir de RMN do ²⁹Si dos silicatos derivados de TEOS (Tetraetoxi-silano) mostram a existência de altas concentrações de monômeros até $t/t_{gel} = 0,9$ para sistemas preparados em pH entre 5 e 7, enquanto nos sistemas preparados a pH 1 verificou-se a existência quase exclusiva de espécies Q² (cadeias lineares) e Q⁴ (estruturais tridimensionais) – sendo que o expoente em Q representa o número de ligações siloxano ao redor do átomo de silício. Por outro lado, a síntese

em meio alcalino mostrou a presença majoritária de espécies Q^0 e Q^4 . Portanto sob condições de pH neutro ou básico, existe uma maior fonte de monômeros (espécies Q^0), o que é a condição necessária para o crescimento monômero - "cluster".

A agregação monômero-"cluster" pode ocorrer em condições limitadas pela difusão ou pela reação. Na agregação monômero-"cluster" limitada pela difusão (diffusion limited monomer-cluster aggregation - DLMCA), os monômeros percorrem caminhos aleatórios e formam ligações irreversíveis ao primeiro contato com um "cluster". Devido à sua trajetória Browniana, os monômeros não penetram no interior do "cluster" antes de se interconectarem a um braço das ramificações. Deste modo, o crescimento destas ramificações ocorrem preferencialmente na periferia dos "clusters", resultando em um fractal de massa cuja densidade diminui radialmente a partir do centro de massa do objeto (em três dimensões, $D = 2,45$).

O crescimento monômero-"cluster" limitado pela reação (reaction limited monomer-cluster aggregation - RLMCA) diferencia-se do DLMCA pela existência de uma barreira de potencial para a formação da ligação, o que reduz a probabilidade de ligação (taxa de condensação). Neste processo, todos os sítios são explorados pelos monômeros, facilitando a acessibilidade e a ocupação dos mesmos com igual probabilidade, o que leva à formação de "cluster" mais compactos ($D = 3$).

1.2.5.2 Crescimento "Cluster- Cluster"

Os modelos de agregação "cluster-cluster" descrevem o crescimento resultante de um "mar" de monômeros³⁰ em movimentos aleatórios, formando vários "clusters" que crescem progressivamente pela condensação entre eles. Em condições limitadas pela difusão (diffusion limited cluster-cluster aggregation - DLCCA), a força de repulsão entre os "clusters" é negligenciável, e a taxa de

agregação é limitada somente pelo tempo necessário para os “clusters” se ligarem entre si. Este processo leva à junções rígidas e irreversíveis.

No modelo limitado pela reação (reaction limited cluster-cluster aggregation RLCCA), os “clusters” individuais interconectam-se fisicamente antes de ocorrer uma ligação química irreversível, permitindo uma exploração dos sítios de junção o que leva à formação de agregados com valores mais elevados de dimensão fractal. Este modelo descreve o crescimento de agregados em que forças repulsivas intensas, mas não intransponíveis, entre as partículas estão presentes e a taxa de agregação é limitada pelo tempo necessário para superar a barreira de energia potencial de repulsão por ativação térmica.

Muitos sistemas coloidais fornecem bons exemplos de aplicação dos modelos cinéticos de agregação, que dependendo das condições pode mudar de um processo DLCCA para RLCCA. No primeiro caso, Weitz e Oliveria³¹ observaram que a agregação rápida de partículas de um colóide aquoso de ouro, leva à formação de estruturas altamente ramificadas, com dimensão fractal $D = 1,75$. Sob condições lentas de agregação, o mesmo sistema é formado por estruturas mais compactas, com $D = 2,05$. Resultados semelhantes foram obtidos por Aubert e Cannell³² para a agregação de partículas de sílica coloidal.

1.3 HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS A BASE DE POLI(METACRILATO) DE METILA (PMMA)

1.3.1 POLI(METACRILATO DE METILA): PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) (Fig. 1.10) é um importante termoplástico de engenharia, sendo conhecido comercialmente pelos nomes Perspex®, Lucite® e Plexiglas®. As características mais importantes do PMMA são: semelhança ao vidro, resistência a agentes atmosféricos, ao impacto e ao risco, somados ao custo relativamente baixo e fácil processabilidade. Essas propriedades somadas a excelente transparência justificam o uso do PMMA na fabricação de fibras, discos e lentes ópticas^{33,34}. Além disso, o PMMA apresenta propriedades físicas e biológicas compatíveis com tecidos vivos, sendo utilizado em aplicações odontológicas, na confecção de próteses e restaurações³⁵ ou em lentes para implantes intra-oculares utilizados em cirurgias de catarata³⁶.

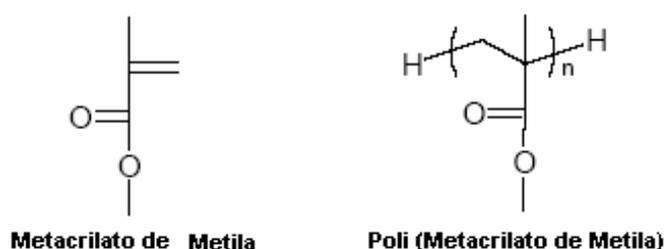


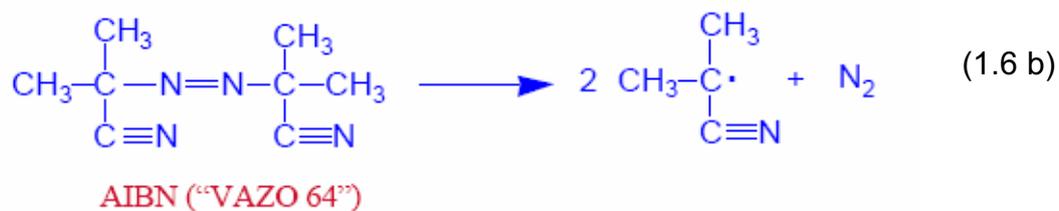
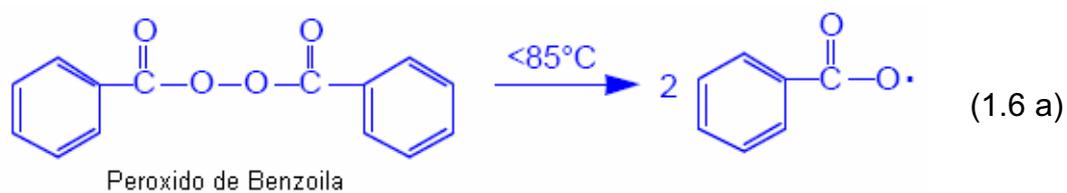
Figura 1.10. Estrutura do poli (metacrilato de metila) e de seu monômero.

1.3.2 POLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE METILA

O PMMA pode ser obtido por uma variedade de mecanismos de polimerização, sendo a mais comum a polimerização radicalar do MMA. A polimerização radicalar é provavelmente o mais importante processo comercial para obtenção de polímeros de alta massa molar. Isto se deve à grande variedade de

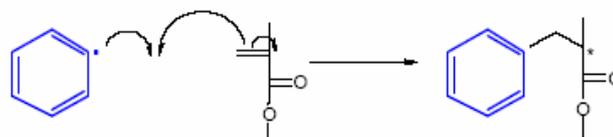
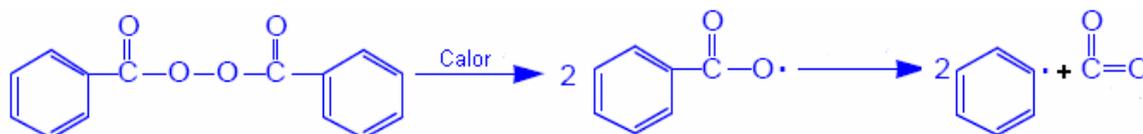
monômeros que podem ser polimerizados e co-polimerizados e a facilidade na preparação.

Os radicais podem ser produzidos por irradiação, aquecimento ou pela decomposição térmica ou fotoquímica de agentes como os peróxidos orgânicos (utilizado neste trabalho) (Eq. 1.6a) ou compostos azo ou diazo como o azobisisobutironitrila (AIBN) (Eq. 1.6b)³⁷.

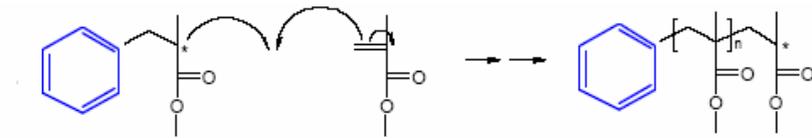


As etapas de polimerização via radicais livres dos grupos vinílicos são: iniciação, propagação e terminação³⁷.

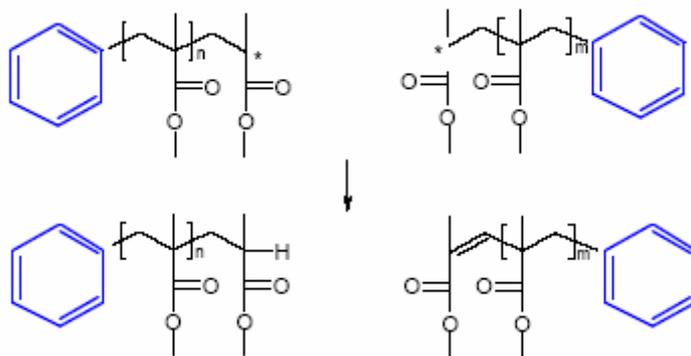
(1) Iniciação: Quando os radicais livres são formados na presença do monômero vinílico, os radicais adicionam-se a dupla ligação com a formação de outro radical;



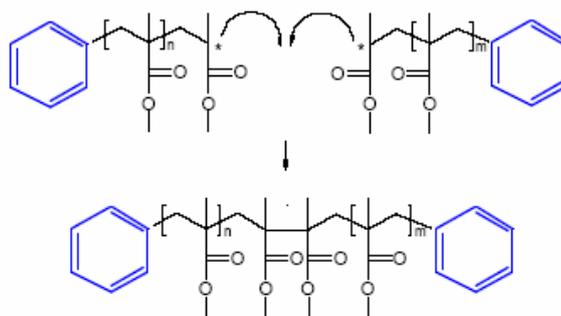
(2) Propagação: adições sucessivas de monômero ao radical;



(3) Terminação: reação mútua de dois radicais para formar um polímero inativo, podendo ocorrer por combinação (prevalece em baixas temperaturas),

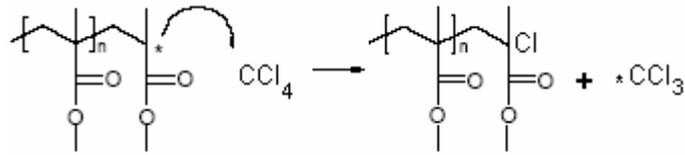


ou por desproporcionamento (prevalece a altas temperaturas)

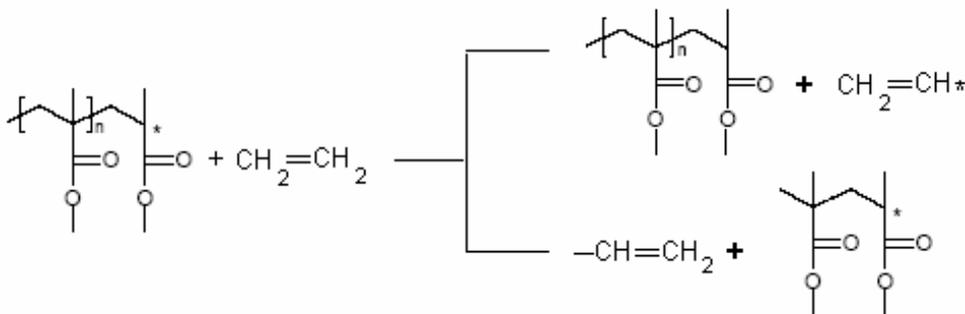


Embora as 3 etapas citadas anteriormente sejam necessárias e suficientes para a polimerização e formação da cadeia, outra reação pode ocorrer durante o processo, tal como a transferência; que ocorre quando a reatividade dos radicais pode ser transferida para outras espécies capazes de continuar a polimerização radicalar. Esta reação envolve a transferência de um átomo de uma molécula para o

radical. Se a molécula for saturada como um solvente ou aditivo, o átomo é transferido para o radical³⁷.



Se a molécula é insaturada, como um monômero, o átomo transferido (geralmente hidrogênio) poder ser direcionado:



A polimerização radicalar deve ser feita, preferencialmente, em meio ausente de oxigênio, pois este é um captador de radicais livres, o que provoca o término da reação³⁸ e introduz ligações peróxido que leva a fragilidade do PMMA.

1.3.3 HÍBRIDOS SILOXANO-PMMA

Apesar de inúmeras propriedades citadas anteriormente, o PMMA apresenta uma série de limitações como: o baixo índice de refração (1,49) que restringe sua aplicação em áreas onde materiais com altos índices são exigidos^{33,34} e a estabilidade térmica limita a aplicação quando o material deve ser submetido a alta temperatura. A obtenção de novos materiais a partir do PMMA vem sendo investigada na tentativa de superar essas limitações. Dentre os principais tipos de materiais estudados incluem-se as blendas de polímeros^{39,40} e os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos⁴¹. A introdução de componentes inorgânicos como a sílica⁴²,

titânia^{43,44} e zircônia⁴⁵ na matriz de PMMA pode otimizar as propriedades mecânicas, ópticas, melhorar a estabilidade térmica e aumentar a resistência à corrosão. Entretanto, um dos maiores desafios na preparação destes materiais compósitos é o controle da microestrutura e da separação entre as fases orgânica e inorgânica. A transparência óptica desses sistemas, por exemplo, está relacionada com a qualidade da dispersão destas fases. Quando há uma separação de fases macroscópica, o material se torna opaco devido à presença de grandes domínios inorgânicos que espalham a luz.

Híbridos siloxano-PMMA de classe I podem ser preparados explorando as ligações hidrogênio entre os grupos carbonila (fase orgânica) e os grupos silanóis (fase inorgânica). Esta interação inibe a separação de fase macroscópica permitindo preparar materiais transparentes com boas propriedades mecânicas. A intensidade da interação é aumentada pelo tratamento térmico posterior em condições brandas. Chan *et al*⁴⁶ descreveram a síntese de híbridos SiO₂/PMMA de classe I e analisaram o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades físicas desses materiais. Os resultados mostraram que um pós-tratamento térmico a 180 °C favoreceu a reação de condensação, diminuindo o conteúdo de grupos silanóis e aumentando a compatibilidade entre as fases em relação aos híbridos não tratados termicamente.

Pelo fato destes híbridos serem sintetizados pelo processo sol-gel em temperaturas próximas à ambiente, é possível empregá-los como matriz para incorporação de corantes orgânicos. Muitos destes corantes possuem propriedades ópticas interessantes, podendo ser utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias simples, com baixo custo e alta eficiência⁴⁷.

As propriedades dos híbridos SiO₂/PMMA podem ser melhoradas pela formação de ligações covalentes entre as fases (híbridos de classe II). Neste

sentido, a estratégia utilizada pela maioria dos pesquisadores é o emprego de agentes acopladores tais como trialcóxidos de silício funcionalizados com ligantes vinílicos que permitem a interconexão entre as fases orgânica e inorgânica. Coltrain *et al*⁴⁸ prepararam híbridos sílica/PMMA de classe II pela polimerização *in situ* de tetraetoxi-silano e tetrametoxi-silano na presença de poliácridatos (PMMA, poli(acrilato de metila) (PMA) e poli (metacrilato de butila) (PBMA)) funcionalizados ou não com trialcóxi-silano. Os resultados mostraram que os polímeros (PMMA e PMA) funcionalizados com o trialcóxi-silano não apresentaram separações macroscópicas de fase, permitindo a obtenção de materiais com boa homogeneidade, e maior temperatura de transição vítrea (T_g).

Um trialcóxi-silano funcionalizado muito utilizado como agente acoplador é o 3-metacrilóxi-propil-trimetoxi-silano (TMSM, também conhecido como MPTS). O TMSM além de ótimo acoplador entre as fases orgânica e inorgânica, contribuindo para evitar a separação entre as fases, é fotossensível a irradiação UV, podendo ser empregado em aplicações onde a variação controlada do índice de refração é importante, como em dispositivos ópticos utilizando redes de Bragg, em revestimentos antireflectivos e na obtenção de materiais com baixa constante dielétrica⁴⁹. Estas características, adicionadas a possibilidade de obtenção de revestimentos com espessura de alguns microns sem trincas; a estabilidade do PMMA a radiação laser e a facilidade de polimerização dos grupos metacrilato (MMA) seja por irradiação UV⁵⁰ ou por tratamentos térmicos, o que possibilita aumentar o índice de refração, permitiram empregar os híbridos siloxano-PMMA de classe II em guias planares de luz^{51,52}.

Esses híbridos podem ser aplicados também em revestimentos anti - corrosivos de metais e ligas metálicas, substituindo os cromatos que já são utilizados

há muitos anos, mas que dependendo da espécie (principalmente o Cr^{6+}) apresentam alta toxicidade ao homem e ao meio ambiente⁵³. Além disso, estes revestimentos podem otimizar as propriedades mecânicas e a resistência a abrasão. Ono *et al*⁵³ preparam híbridos SiO_2 -PMMA e depositaram em aço inoxidável, ligas zinco – ferro e ligas de alumínio por dip-coating seguido de tratamento térmico. Os revestimentos apresentaram homogeneidade e ausência de trincas, melhorando a resistência à corrosão destes metais e aumentando a dureza da liga de alumínio em 7% em relação a liga sem revestimento.

Por exibirem propriedades mecânicas superiores ao PMMA puro⁵⁴, os híbridos siloxano-PMMA são utilizados em recobrimento de vidros comerciais para aumentar o módulo elástico e diminuir a fragilidade⁷. Mammeri *et al*⁴² obtiveram filmes de SiO_2 -PMMA com valores altos de dureza e módulo elástico, que podem ser ajustadas dependendo da composição e da natureza das fases.

Por pertencerem a uma classe de materiais com propriedades atrativas e de aplicação em várias áreas do conhecimento, os híbridos siloxano-PMMA tem recebido atenção especial por diversos pesquisadores, sendo um dos nanocompósitos mais estudados^{55,56,57,58,59}. O aumento da estabilidade térmica do PMMA e as propriedades termomecânicas destes híbridos têm um grande destaque. Wang *et al*.⁶⁰ estudaram o efeito da estrutura interfacial sobre a estabilidade térmica de materiais compósitos SiO_2 -PMMA. Eles prepararam nanocompósitos pela copolimerização de metacrilato de metila (MMA) com anidrido maléico (MA) ou metacrilato de glicidila (GMA), utilizando 3- aminopropil-metil-dietoxi-silano (APrMDEOS) como agente acoplador do tetraetoxi-silano após hidrólise com solução aquosa ácida. A estabilidade térmica destes materiais foi estudada por medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) e

comparados com outro tipo de material híbrido SiO₂/PMMA utilizando o 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (TMSM) como agente acoplador. Pela comparação das propriedades destes três tipos de nanocompósitos, eles verificaram que a estabilidade térmica depende do agente acoplador sendo os mais estáveis os híbridos SiO₂/PMMA preparados com TMSM.

Wei *et al*⁶¹ descreveram a síntese de dois híbridos SiO₂-polimetacrilato ligados covalentemente, sendo um deles a base de poli(metacrilato de metila) (PMMA) copolimerizado com o 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (TMSM) e o outro com poli(metacrilato de 2-hidroxietila) (PHEMA). A análise das amostras mostrou que a presença de componentes orgânicos não alterou o tipo e a proporção dos grupos silanóis remanescentes após as reações de condensação. A temperatura de transição vítrea aumentou com o teor de sílica para o híbrido com PHEMA, enquanto manteve-se essencialmente a mesma para aquele preparado com PMMA. Essas diferenças foram explicadas pelas diferenças estruturais originadas por mudanças nas condições sintéticas empregadas. Em ambos materiais, o módulo elástico aumentou com o aumento do teor de sílica.

Recentemente, Wang *et al*⁶² prepararam nanocompósitos ternários de PMMA/SiO₂/zircônia, sem o uso de agentes quelantes como acetilacetona e acetoacetato para controlar a hidrólise do precursor de zircônia. Os alcóxidos de metais de transição são altamente reativos e não são estáveis nas condições clássicas de síntese via sol-gel, o que favorece a separação de fases. Assim sendo, agentes quelantes são freqüentemente usados para diminuir a reatividade frente a hidrólise, mas podem afetar as propriedades do material final. As propriedades térmicas e ópticas destes nanocompósitos ternários foram estudadas e os resultados

indicaram uma surpreendente estabilidade térmica e excelente transparência óptica em relação ao PMMA puro.

Embora o número de publicações reflita o interesse de pesquisadores do mundo todo em estudar esses materiais, não se encontra na literatura estudos sistemáticos com a influência das condições de polimerização dos grupos metacrilato, da hidrólise dos precursores inorgânicos (alcóxidos) ou do agente acoplador (TMSM) na estrutura e nas propriedades do material final. Sassi *et al.*^{63,64} investigaram o mecanismo de hidrólise e condensação dos alcóxidos TMSM e TMOS e a polimerização dos grupos metacrilato utilizando técnicas como Raman, Infravermelho, RMN e SAXS. Os resultados demonstraram que o híbrido é constituído por uma rede inorgânica tridimensional formada por ligações Si-O-Si provenientes das reações de condensação do TMOS e TMSM, com microporos de diâmetro de 1,2 nm, nos quais os grupos orgânicos (grupos metacrilato polimerizados e MMA livres) estão inseridos. Baseado nisto foi proposto o modelo estrutural (Fig. 1.11). Entretanto, a conclusão deste estudo foi baseada apenas em uma proporção fixa PMMA/SiO₂/TMSM.

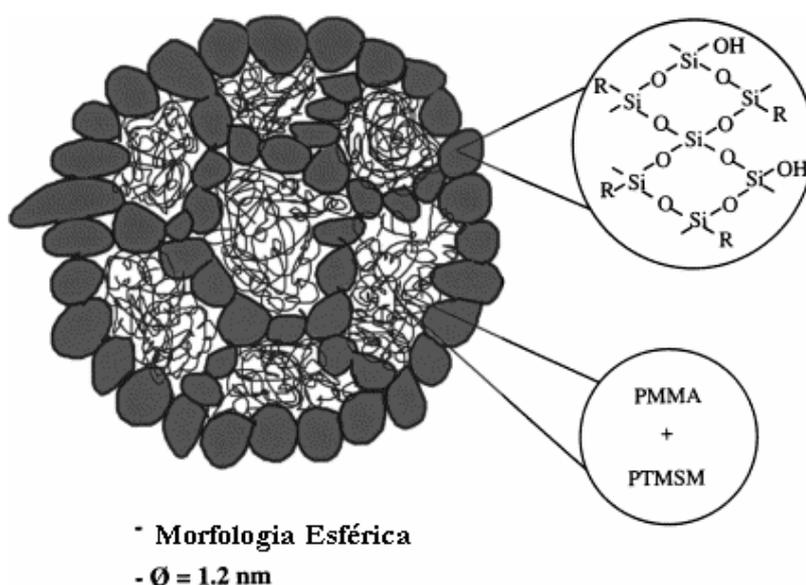


Figura 1.11. Modelo de estrutura para o material híbrido SiO₂/PMMA.

1.4 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Conforme destacado na revisão da literatura apresentada na seção precedente, há numerosos estudos sobre as propriedades de nanocompósitos de siloxano-PMMA de classe I e II. Entretanto, pouco se conhece sobre os aspectos estruturais e a influência das proporções dos componentes no material final. A falta de estudos sistemáticos com foco na correlação entre as condições de síntese e a nanoestrutura é a motivação principal dos estudos realizados nesta tese.

Neste trabalho prepararam-se materiais híbridos siloxano-PMMA, transparentes de classe II, caracterizados pela presença de ligações covalentes entre as fases. A síntese de materiais monolíticos de boa qualidade óptica requer um controle preciso das propriedades estruturais e do comportamento mecânico e termomecânico, o que determina a viabilidade da utilização desses materiais em dispositivos de engenharia. O principal objetivo do trabalho foi estabelecer relações entre as condições de síntese e a estrutura de nanocompósitos siloxano-PMMA. Devido à complexidade química do sistema optou-se por estudar primeiramente cada uma das reações em separado (hidrólise e condensação do precursor inorgânico $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ e polimerização do metacrilato) e em seguida foi analisada a formação do híbrido promovido pela polimerização inorgânica e orgânica simultaneamente. O conhecimento da evolução nano e micro estrutural envolvida na gelatinização dos sóis e na secagem dos géis úmidos é de fundamental importância na otimização das etapas de preparação desses materiais, devendo permitir a obtenção de amostras com as características estruturais desejadas para otimização das propriedades mecânicas, térmicas e ópticas.

Na última etapa deste trabalho efetuou-se estudos sistemáticos sobre os efeitos das condições de preparação na estrutura dos materiais híbridos secos, o que foi feito via SAXS e RMN.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

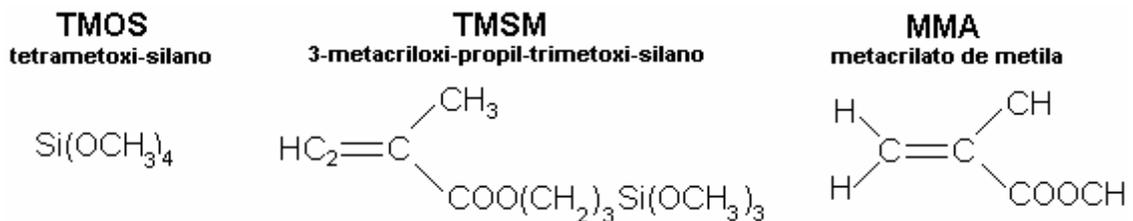
2.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentado o procedimento experimental detalhado da preparação dos híbridos siloxano - poli(metacrilato de metila) (PMMA). A síntese desses materiais envolve três reações químicas principais: a hidrólise dos alcóxidos de silício, a condensação que leva à formação da rede inorgânica (fase siloxano) e a polimerização dos grupos metacrilato. Visando entender a contribuição dessas reações na evolução estrutural do sistema durante a gelatinização, os trabalhos conduzidos nesta tese foram divididos em:

1. Estudo das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos silanos;
2. Estudo da polimerização dos grupos metacrilato;
3. Estudo das reações de formação do híbrido siloxano-PMMA.

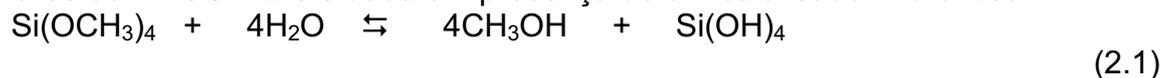
Os seguintes compostos (e suas fórmulas estruturais) utilizados na preparação dos híbridos foram:



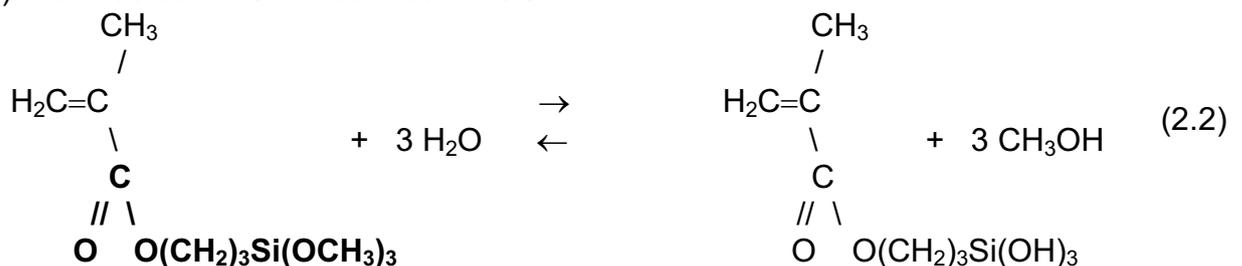
A formação da fase siloxano consiste em duas etapas:

1. Reações de hidrólise:

a) Hidrólise do TMOS – É efetuada em presença de um catalisador hidrolítico:



b) Hidrólise do TMSM - idem ao TMOS

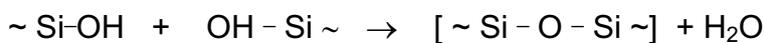
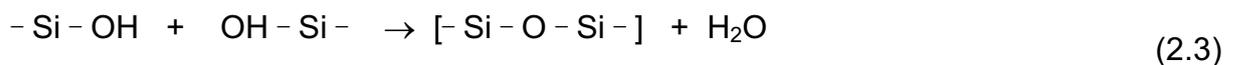


Outra possibilidade de reação de hidrólise, durante o processo sol-gel, seria a do grupo éster pendente (destacado em negrito) existente no TMSM. Entretanto, Wei *et al*⁶¹ demonstraram que este grupo permanece inalterado durante as reações sol-gel, pois quando extraído com solvente orgânico (THF), a composição do material híbrido permanece praticamente inalterada. Estes resultados foram comprovados por análise gravimétrica (TGA).

2. Reações de condensação

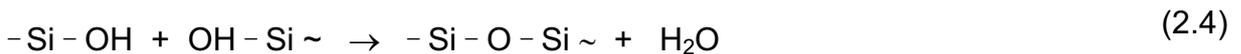
A síntese do híbrido implica nas reações de policondensação dos grupos $\text{Si}(\text{OH})_n$ provenientes da hidrólise do TMSM e do TMOS. As reações de condensação possíveis são:

a) Homocondensação:

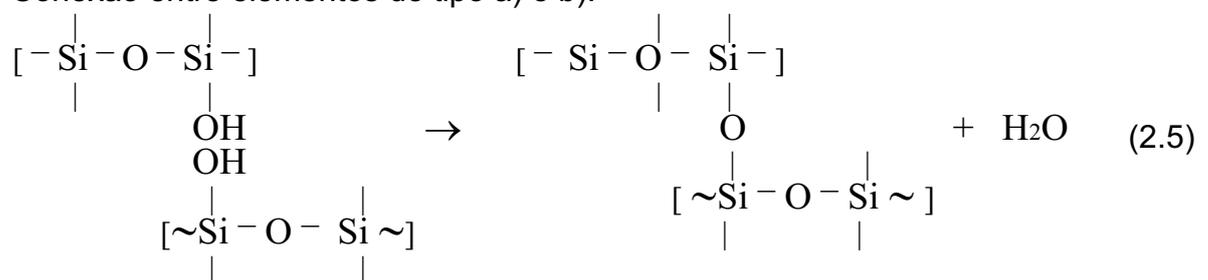


(~ Silício ligado a grupo orgânico)

b) Heterocondensação :



c) Conexão entre elementos de tipo a) e b):



A reação de polimerização dos grupos metacrilato inicia-se a partir da adição de um iniciador térmico como o peróxido de benzoíla (BPO), utilizado neste trabalho. A presença de BPO promove a formação do PMMA e a ligação entre o PMMA e o TMSM, causando o crescimento das cadeias orgânicas por poliadição radicalar

(reação de polimerização). As ligações entre as moléculas dão origem à formação de cadeias híbridas, podendo envolver os seguintes casos:

- a) TMSM-TMSM.
- b) TMSM-(MMA)_n-TMSM.
- c) TMSM-(MMA)_n.
- d) (MMA)_n não ligado à rede inorgânica.

Nos casos a e b: têm ponte orgânica entre 2 pontos da rede de siloxano.

Nos casos c e d: não têm ponte (cadeias pendentes).

Este capítulo apresenta ainda a descrição das condições usadas na caracterização das amostras.

2.1.2 HIDRÓLISE E POLICONDENSAÇÃO DO TMSM

No estudo das reações de hidrólise e condensação, misturou-se em um recipiente fechado mantido sob agitação a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (TMSM), solução aquosa de HCl (pH 1 ou 3) e metanol. A mistura inicialmente é turva, tornando-se transparente após 3 e 10 minutos para as amostras preparadas a pH 1 e 3, respectivamente. Em seguida adicionou-se o metacrilato de metila (MMA). Os reagentes utilizados foram das marcas Fluka (TMSM e MMA) e Aldrich (metanol e HCl), todos disponíveis comercialmente. Foram preparadas e estudadas amostras variando o teor de MMA, de água, de metanol e o pH do sol inicial.

2.1.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

No estudo das reações de polimerização dos grupos metacrilato, adicionou-se o iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO) marca Reagen a um frasco com 10

mL contendo a mistura TMSM, metanol e MMA. O recipiente é fechado e mantido sob agitação a 25 °C até a homogeneização completa do BPO. A gelatinização do sistema ocorre sob temperatura controlada de 40°C por dois dias, sendo então aumentada até 60°C a uma taxa de 5°C por dia.

Para a obtenção do híbrido seco, o recipiente aberto é mantido a 60 °C por 12 h. O MMA utilizado no preparo destas amostras foi purificado por destilação, visando eliminar os inibidores presentes no produto comercial, como a hidroquinona. Amostras foram preparadas com diferentes teores de MMA e de BPO.

2.1.4 FORMAÇÃO DO HÍBRIDO SILOXANO-PMMA

2.1.4.1 Siloxano-PMMA sintetizados com TMSM e MMA

Na preparação do material híbrido, as reações de hidrólise e condensação do alcóxido de silício modificado organicamente (TMSM) e a polimerização dos grupos metacrilato são iniciadas em conjunto. Esta síntese consistiu na mistura sob agitação a ~ 25 °C do TMSM, metanol e a solução aquosa de HCl a pH 1 ou 3, em um recipiente fechado de 10 mL. Os sóis inicialmente turvos tornam-se transparentes seguidos de um desprendimento de calor. A duração do processo depende do pH do sol inicial (vide seção 2.1.2). Em outro recipiente de 10 mL a 25 °C misturou-se MMA com BPO. Em seguida, o conteúdo dos dois recipientes foi misturado e a amostra resultante foi colocada em uma estufa para a gelatinização e secagem do sistema, empregando o mesmo programa de aquecimento citado anteriormente na seção 2.1.3.

2.1.4.2 Siloxano-PMMA sintetizados com TMSM, MMA e TMOS

Foram preparadas amostras de materiais híbridos siloxano-PMMA sintetizadas com tetrametoxi-silano (TMOS). A função do TMOS é controlar o teor da fase siloxano no híbrido final. A preparação dos híbridos consistiu na mistura inicial dos dois alcóxidos de silício, o TMOS e o TMSM. O TMOS utilizado foi da marca Aldrich e sem prévia purificação. Em um béquer de 20 mL a 25 °C sob agitação (recipiente A), adicionou-se TMSM, TMOS, metanol e uma solução de ácido clorídrico. A mistura inicialmente turva torna-se transparente em alguns minutos seguido de um desprendimento de calor. Em um outro béquer de 10 mL (recipiente B), o BPO foi solubilizado em MMA (previamente destilado) e o recipiente foi tampado com auxílio de papel alumínio e mantido sob agitação a 50°C por 1 h. Em seguida, uma primeira alíquota desta solução foi adicionada ao recipiente A e mantido sob constante agitação a 50°C por 1 h em recipiente fechado. Após 1 h adicionou-se ao recipiente A, uma segunda alíquota da solução de MMA/BPO que foi mantida sob aquecimento e agitação (recipiente B) por mais 1 h. Em seguida a amostra foi transferida para um recipiente fechado de 10 mL e colocada em uma estufa à 50°C para promover a gelatinização e a secagem. Este procedimento é ilustrado no fluxograma mostrado na figura 2.1.

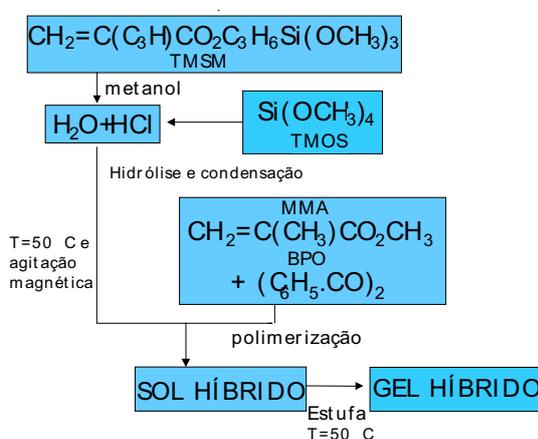


Figura 2.1. Fluxograma das etapas de preparação do híbrido siloxano-PMMA

Várias razões [TMOS]/[TMSM] foram empregadas para a controlar a quantidade da fase inorgânica (siloxano) cuja percentagem em massa de siloxano (w) foi variada entre 10 a 90%. Para analisar os efeitos do iniciador térmico e do pH sobre a estrutura do material foram preparadas amostras com quantidade de BPO nas razões ([BPO]/[MMA]) iguais 0,03; 0,06; 0,16; 0,32 e pH 1, 2, 3 e 5.

As composições das soluções iniciais das amostras com diferentes valores de w são representadas na Tabela I.

Tabela I: Composição das amostras contendo entre 10 e 90% (w / w) de siloxano e preparadas com [BPO/MMA]=0,06.

% SiO ₂	TMSM (mol)	TMOS (mol)	MMA (mol)	BPO (mol)	metanol (mol)	H ₂ O (mol)	HCL (mol)
10	0,25	0,25	2,20	0,0651	0,246	1,735	1,075.10 ⁻⁴
20	0,40	0,50	1,50	0,0444	0,246	3,123	1,935.10 ⁻⁴
30	0,65	0,60	0,80	0,02368	0,246	4,34	2,688.10 ⁻⁴
40	0,60	0,80	0,40	0,01184	0,246	4,858	3,01.10 ⁻⁴
50	0,775	1,53	0,322	0,00953	0,246	8,00	4,96.10 ⁻⁴
60	0,45	1,80	0,30	0,00888	0,246	7,81	4,84.10 ⁻⁴
70	0,25	2,00	0,25	0,00740	0,246	7,81	4,84.10 ⁻⁴
80	0,15	2,20	0,15	0,004439	0,246	8,15	5,05.10 ⁻⁴
90	0,10	4,00	0,08	0,004439	0,246	7,81	8,82.10 ⁻⁴

2.2 CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (¹³C E ²⁹SI RMN/MAS)

Para monitoramento das reações de polimerização do poli(metacrilato de metila) (PMMA) e da hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício foram

realizadas medida de RMN do estado sólido, utilizando a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{13}C e ^{29}Si de amostras secas de diversas composições. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Varian modelo Inova-300, empregando-se uma sonda com um rotor de ZrO_2 girando em torno do ângulo mágico com pulso de 36° e $101,2^\circ$, período de relaxamento de 6 s e 150 s e alargamento de linha de 1,0 Hz e 20,0 Hz aplicado após a transformada de Fourier, para ^{13}C e ^{29}Si , respectivamente. Os valores do deslocamento químico foram referenciados em relação à solução de tetrametil-silano (TMS) a zero ppm.

2.2.2 MEDIDAS REOLÓGICAS

Foram estudadas as evoluções das propriedades reológicas durante:

a) a reação de polimerização do sistema híbrido MMA /TMSM, variando o teor de iniciador térmico (BPO) e de MMA;

b) as reações de hidrólise e policondensação, onde foram realizadas medidas *ex situ* após 12 dias de envelhecimento, visando relacionar a evolução da viscosidade com a condensação dos grupos silanóis do TMSM. As medidas foram efetuadas em amostras com diferentes teores de MMA, de H_2O e em pH distintos;

c) a formação do material híbrido siloxano-PMMA .

Estas amostras foram estudadas a partir de ensaios reológicos com solicitações oscilatórias utilizando um reômetro Carri-Med CSL 100, onde alíquotas das soluções foram acondicionadas em uma geometria cone – placa, com 60 mm de diâmetro e 1° de inclinação em relação à placa. A distância mínima entre o cone e a placa foi de $28\mu\text{m}$. A temperatura foi mantida a 50°C com auxílio de um dispositivo “Peltier”. As perdas por evaporação da amostra foram minimizadas utilizando uma camisa de vedação. Para a determinação do tempo de gel (t_{gel}) das amostras e

aplicação dos modelos de crescimento foram efetuadas varreduras repetitivas de frequência entre 0,8 e 1,6 Hz empregando uma tensão com amplitude oscilatória. amplitude máxima da tensão de cisalhamento aplicada foi de 3,0 Pa, obtida a partir da região viscoelástica linear.

2.2.3 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

As amostras secas e a cinética de formação dos materiais híbridos, assim como a evolução estrutural durante as reações de hidrólise, condensação e polimerização foram analisados por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). As medidas foram realizadas na linha de SAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Esta linha é equipada com um monocromador de silício (111) produzindo um feixe de raios X ($\lambda=1,608 \text{ \AA}$) colimado e focalizado horizontalmente. A intensidade do feixe espalhado $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q foi determinada com um detector linear sensível à posição (PSD) e um analisador multicanal. O espalhamento parasita do ar e das fendas foi subtraído da intensidade total espalhada. As curvas resultantes foram normalizadas levando em consideração os efeitos do decaimento natural, da intensidade da fonte de radiação síncrotron, da sensibilidade do detector, da transmitância e espessura da amostra. Cada espectro foi coletado por 300s. O ajuste das curvas pelos modelos experimentais foi realizado empregando o software ORIGIN[®], utilizando o método de ajusto de mínimos quadrados.

2.2.4 DENSIDADE

A densidade real e aparente das amostras híbridas secas foi determinada em picnômetro de hélio (Micromeritics, modelo Accupyc 1330) e de fluido seco (Micromeritics, modelo GeoPyc 1360), respectivamente.

2.2.5 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITRÔGÊNIO

A textura porosa das amostras secas foi analisada a partir de medidas de isoterma de adsorção-dessorção de N₂, realizadas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP2000. Antes da análise as amostras foram mantidas sob vácuo ($\approx 20 \mu\text{m Hg}$) a 100°C por ≈ 18 h, para dessorção das espécies voláteis. A área de superfície específica foi calculada pelo método BET⁶⁵, o diâmetro médio e a distribuição do tamanho dos poros foi calculada a partir do método BJH⁶⁶.

2.2.6 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Amostras secas polimerizadas de híbridos siloxano-PMMA (10 mg) foram submetidas a análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) entre 50^o C a 250^o C usando um equipamento TA (DSC) modelo Q100. Painéis de alumínio foram utilizadas como porta amostras e fechadas hermeticamente. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 20^o C/min sob fluxo de nitrogênio. A temperatura de transição vítrea foi obtida a partir do ponto de inflexão das curvas DSC.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Reações de Hidrólise e Condensação dos Grupos $\text{RSi}(\text{OMe})_3$

3.1 INTRODUÇÃO

Para o melhor entendimento dos processos envolvidos na formação do material híbrido final e definir as melhores condições de síntese, a polimerização radicalar dos grupos metacrilato induzidas pela adição do iniciador BPO e a hidrólise ácida seguida pela condensação dos grupos Si(OMe) existentes no TMSM foram estudadas separadamente. Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo das reações de hidrólise e condensação do TMSM. Foram analisados os efeitos das razões $[H_2O]/[TMSM]$, $[MMA]/[TMSM]$, $[metanol]/[TMSM]$ e do pH nas propriedades estruturais e reológicas dos sóis.

3.2 INFLUÊNCIA DA RAZÃO $[H_2O]/[TMSM]$

3.2.1 NANOESTRUTURA

A razão molar $[H_2O]/[Si]$ é um dos parâmetros mais importantes na química do processo sol-gel. O aumento desta razão favorece a reação de hidrólise, conforme foi comprovado a partir de estudos com tetraetoxi-silano²⁵. No caso do TMSM, a estequiometria da reação de hidrólise é definida pela razão $[H_2O]/[TMSM]= 3$, entretanto, o fato de se formar uma molécula de H_2O para cada reação de condensação (ver cap.1, seção 1.2.4) permite diminuir a adição de água para cerca da metade deste valor. Sabendo da importância deste parâmetro nas propriedades do material final, amostras com razões $[H_2O]/[TMSM]$ abaixo (sem água, 1,0 e 2,0), acima (4,3; 5 e 7) e próxima (3,5) da razão estequiométrica de sóis híbridos MMA/TMSM foram estudadas.

Informações sobre a nanoestrutura destes sistemas foram obtidas a partir da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). O espalhamento de raios X ocorre devido ao contraste de densidade eletrônica entre as regiões ricas em

espécies metálicas e a “matriz” formada por MMA, água e metanol. A figura 3.1 mostra a intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento (q) para sóis híbridos envelhecidos a 25 °C por 12 dias (com razão $[MMA]/[TMSM]=1,0$) após a adição de diferentes quantidades de água a pH 1 e 3.

Os espectros de todas as amostras preparadas com adição de água apresentam um pico situado na região de $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Foi admitido que este pico é o resultado de um efeito de interferência do feixe de raios X espalhado devido à existência de uma correlação espacial entre as partículas de siloxano. A ausência deste pico quando a água não é adicionada, revela que não há partículas em correlação espacial, fortalecendo a hipótese de que os objetos espalhadores são realmente as partículas de siloxano.

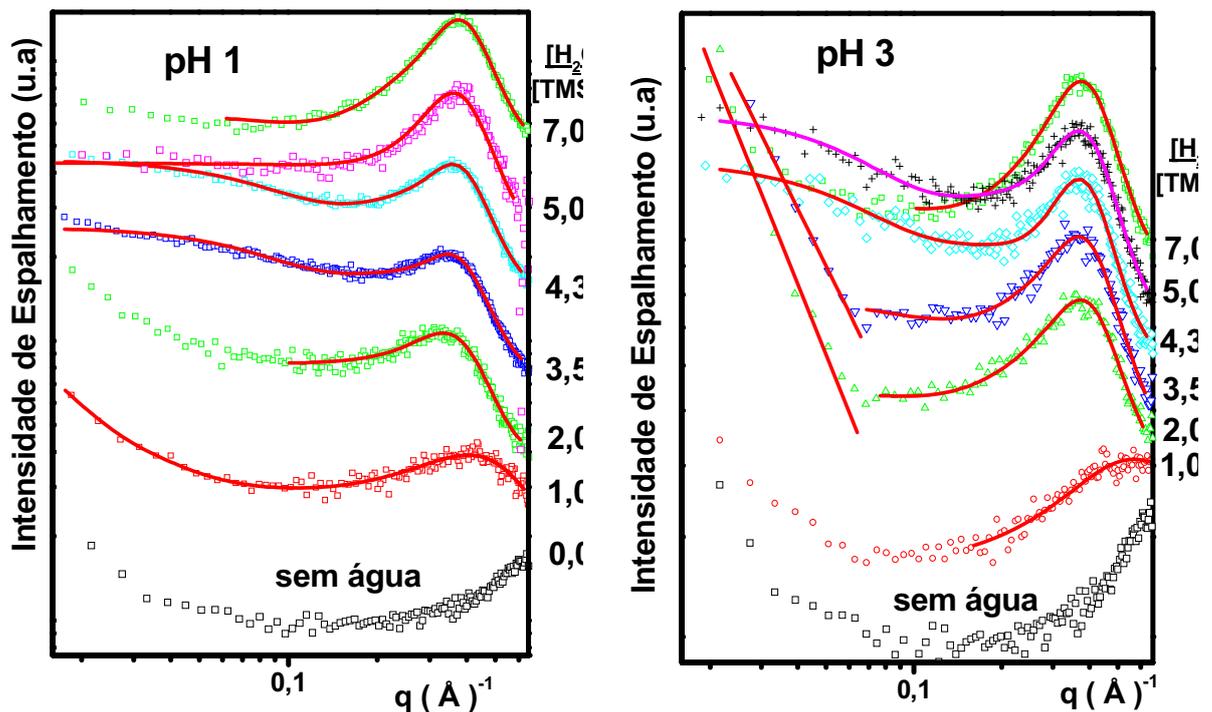


Figura 3.1. Intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) para amostras com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$, hidrolisadas com diferentes teores de água a pH 1 e 3. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage⁶⁷. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Para determinar os parâmetros estruturais como raio de giro (R_g) e distância média entre partículas (d), as curvas de SAXS foram ajustadas utilizando a equação proposta por Beaucage⁶⁷:

$$I(q) = G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) + B \left[\frac{(\operatorname{erf}(qR_g / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^P * S(q) \quad (3.1)$$

em que G é a intensidade para q tendendo a zero relacionada à Lei de Guinier, B é uma constante específica ao tipo de lei de potência definida pelo expoente P (por exemplo, no caso de partículas de superfície lisa $P = 4$) e $S(q)$ é o fator de estrutura. No caso de sistemas onde existe correlação entre partículas esféricas, o fator de estrutura pode ser descrito pela equação:

$$S(q) = \frac{1}{1 + k \left[3 \left(\frac{\operatorname{sen}(qd) - qd \cos(qd)}{(qd)^3} \right) \right]} \quad (3.2)$$

sendo que d é a distância média de correlação entre os objetos espalhadores e k é um fator relacionado ao grau de empacotamento das partículas que assume valores entre 0 e 5,92. A Eq. (3.1) e (3.2) pode ser generalizada para sistemas que apresentam níveis estruturais múltiplos, adicionando a intensidade de n níveis como mostra a equação:

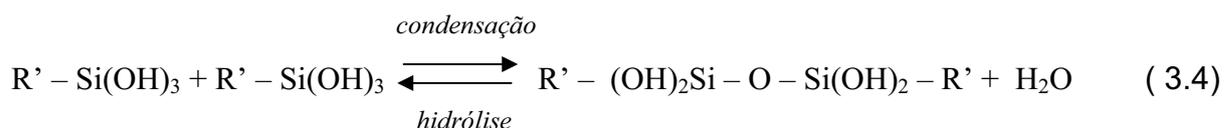
$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i-1)}}^2 / 3) x \{ [\operatorname{erf}(qR_{g_i} / 6^{1/2})]^3 / q \}^4 S_i(q) \quad (3.3)$$

onde i indica os diferentes níveis estruturais.

Os resultados do ajuste dessa equação nas curvas experimentais são mostrados pelas linhas contínuas apresentadas na figura 3.1, onde se observa uma boa concordância entre o modelo teórico proposto por Beaucage e as curvas experimentais.

A partir do ajuste do modelo teórico, observa-se a existência de uma hierarquia estrutural consistindo de 2 níveis. O primeiro nível estrutural (valores de $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$) constituído por um arranjo tridimensional correlacionado de partículas de siloxano formadas pelas reações de hidrólise e condensação. O segundo nível (valores de $q < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$) se deve à presença de agregados de partículas primárias dispersos na fase líquida. Os parâmetros estruturais do primeiro nível R_{g1} , d e k para os sóis híbridos preparados a pH 1 e 3 são apresentados na figura 3.2 (a) e (b), respectivamente.

Os resultados mostram que a adição crescente de água a pH 1 não afeta o raio de giro das partículas de siloxano ($\sim 2 \text{ \AA}$), causa um pequeno aumento de d até a razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}]=3,5$ e um aumento contínuo do fator de empacotamento k . Nos sóis preparados a pH 3 nota-se um crescimento de d e k com o aumento da razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}]$ até 2,0. Estes resultados indicam que a adição crescente de solução aquosa ácida favorece a formação de um número crescente de partículas de siloxano, sem afetar de maneira significativa o seu tamanho médio. Para razões $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}]$ superiores a 2,0, os parâmetros estruturais são praticamente constantes, revelando que não há aumento da eficiência relativa das reações de condensação. Isto pode ser consequência do equilíbrio químico que na presença de excesso de água ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}] \geq 3,5$) inibe a condensação das espécies siliciosas, favorecendo uma despolimerização inorgânica como mostrado na Eq. 3.4²⁵.



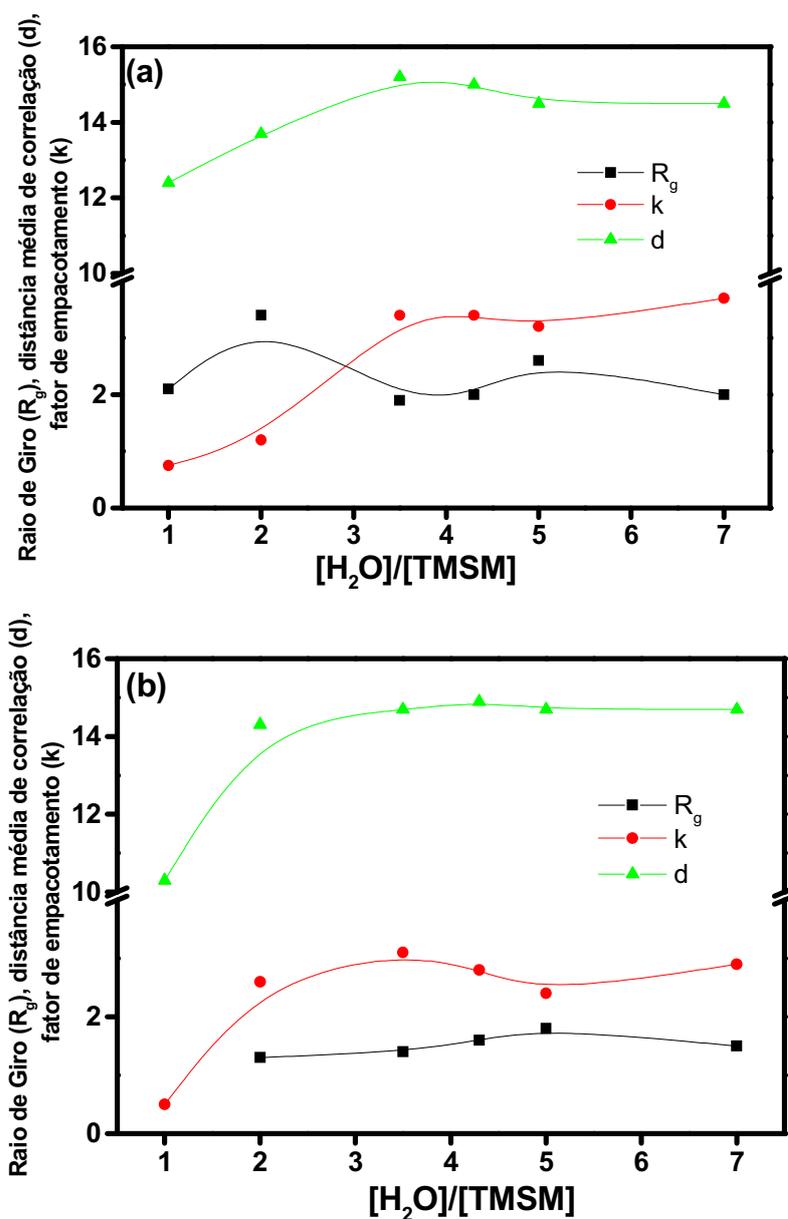


Figura 3.2. Parâmetros estruturais do primeiro nível R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) em função do teor de H_2O para sóis híbridos preparados a pH 1(a) e pH 3 (b) com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$.

A contribuição do segundo nível estrutural (curva de espalhamento na região de $q < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$) pode ser descrita pela Eq. 3.3. O termo R_g neste caso, corresponde ao raio de giro dos agregados formados pelas partículas primárias de siloxano (R_{g2}). Para a maioria das curvas experimentais (Fig. 3.1), não se observa um patamar na região de q tendendo a zero, impossibilitando determinar com precisão o valor de

R_{g2} a partir da lei de Guinier. Contudo, as curvas correspondentes a razões $[H_2O]/[TMSM]$ iguais a 4,3 e 5,0 a pH 3 (fig. 3.1), por exemplo, apresentam uma tendência à patamar nesta região, com isso o raio de giro dos agregados de partículas primárias de siloxano (R_{g2}) pôde ser estimado em aproximadamente 16 Å.

3.2.2 ESTRUTURA LOCAL DAS ESPÉCIES DE SILÍCIO⁶⁸

Para correlacionar estas características nanoestruturais com o grau de condensação das espécies siloxano, a estrutura das espécies de silício presentes nos sóis híbridos preparados com diferentes teores de água a pH 1 e 3 foi analisada por RMN do ^{29}Si . Os espectros de RMN das amostras preparadas a pH 1 e 3 são mostrados na figura 3.3 e 3.4, respectivamente. As diferentes espécies são identificadas de acordo com a notação convencional T^n onde T designa a unidade trifuncional e n o número de silícios vizinhos interligados através dos átomos de oxigênio da primeira esfera de coordenação. Portanto, T^0 , T^1 e T^2 designa as espécies não condensadas, monoméricas e diméricas, respectivamente, enquanto as unidades T^3 referem-se às espécies totalmente condensadas.

O espectro de RMN do ^{29}Si correspondente a amostra sem a adição de água, mostra um pico localizado a -43 ppm atribuído à unidade T^0 confirmando a conservação dos ligantes metóxi (espécies não hidrolisadas)⁶⁹. Com o aumento da quantidade de água, três picos localizados a -49 ppm, -58 ppm e -67 ppm associados a presença de T^1 ($RSi(OSi)(OH)_2$), T^2 ($RSi(OSi)_2(OH)$) e T^3 ($RSi(OSi)_3$), respectivamente, aparecem nos espectros⁵⁰.

Para amostras preparadas a pH 1 (Fig. 3.3) com razão de água $[H_2O]/[TMSM]=1$, nota-se que os picos mais intensos estão centrados em -49 e -58, ppm atribuídos a unidades T^1 e T^2 , respectivamente. A partir da razão $[H_2O]/[TMSM]$

= 2,0, a intensidade do pico a -49 ppm é muito pequena e nota-se o aparecimento de um novo pico a -67 ppm atribuído à presença de unidades T^3 . Isto evidencia um aumento do grau de condensação devido ao avanço das reações de hidrólise e condensação com o aumento da quantidade de água. A intensidade deste pico aumenta apresentando um máximo até a razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$, e diminui para as outras razões (5,0 e 7,0). Este comportamento pode estar associado ao deslocamento do equilíbrio das reações de hidrólise e condensação que é afetado pelo uso de um excesso de água (Eq. 3.4). De fato, observa-se uma separação de fases para sóis híbridos preparados com excesso de água (acima da razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$) em menos de 1 dia após a preparação das amostras a pH 1.

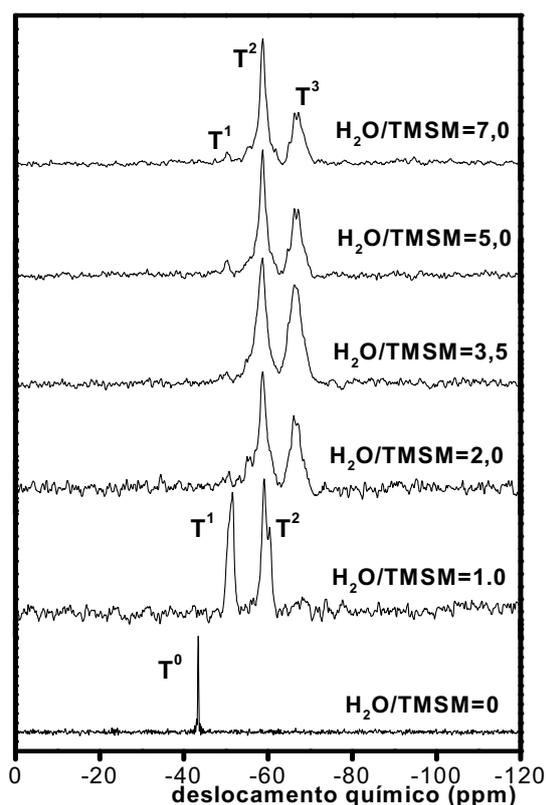


Figura 3.3. Espectros de RMN do ^{29}Si de sóis híbridos (com razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 1,0$) preparados com diferentes teores de água a pH 1.

Nos sóis híbridos preparados a pH 3 (Fig. 3.4) com $[H_2O]/[TMSM] = 1,0$, verifica-se a presença das ressonâncias atribuídas a T^0 , T^1 e T^2 , indicando a

formação de espécies pouco condensadas. Este resultado é consistente com a curva de SAXS correspondente a esta amostra que apresenta um pico de correlação pouco definido. Conforme se aumenta o teor de água, a espécie T^0 desaparece, T^1 diminui e T^2 aumenta. O pico caracterizando T^3 surge a partir da razão $[H_2O]/[TMSM] = 2,0$ e não apresenta grandes mudanças com o maior aumento do teor de água, o que explica o fato do tamanho das partículas siloxano não apresentarem variações no tamanho acima da razão $[H_2O]/[TMSM] = 2,0$. Os sóis preparados neste pH são mais estáveis, pois o processo de separação de fases é observado somente após 30 dias para razões de $[H_2O]/[TMSM]$ entre 3,5 e 5,0. Para $[H_2O]/[TMSM] > 5,0$ a separação de fases ocorreu em 3 dias.

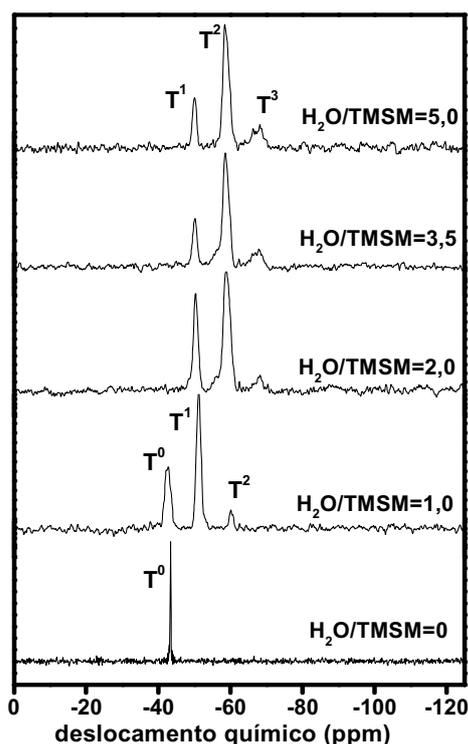


Figura 3.4. Espectros de RMN do ^{29}Si de sóis híbridos (com razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 1,0$) preparados com diferentes teores de água a pH 3.

O grau médio de condensação foi calculado a partir das proporções de cada espécie obtidas a partir da área integrada dos picos. Foi considerado nos cálculos que T^3 corresponde a uma condensação completa (grau de condensação de 100%),

enquanto T^2 e T^1 caracterizam uma condensação parcial (grau de condensação de $2/3=66,6\%$ para T^2 e $1/3=33,3\%$ para T^1). Os resultados destes cálculos são apresentados na figura 3.5 e mostram um aumento no grau de condensação com o aumento do teor de água de $[H_2O]/[TMSM]=0$ até 2,0. Para razões $[H_2O]/[TMSM]$ superiores a 2,0, o grau de condensação se torna invariante.

Em todas as razões $[H_2O]/[TMSM]$ as amostras preparadas a pH 1 apresentaram grau de condensação (entre 48 e 87%) superior as obtidas a pH 3, o que é consistente com os valores superiores de raio de giro das partículas de siloxano presentes nas amostras preparadas neste pH (Fig. 3.2). É bem conhecido²⁵ que pH inferior a 2 catalisa tanto as reações de hidrólise e de condensação, enquanto acima deste valor, há um favorecimento das reações de condensação. Neste sistema, os sóis preparados a pH 1 apresentam estruturas mais condensadas, pois uma vez que hidrolisam mais rapidamente tendem a condensar mais rápido, enquanto a pH 3 a hidrólise é a etapa mais lenta, o que limita a condensação.

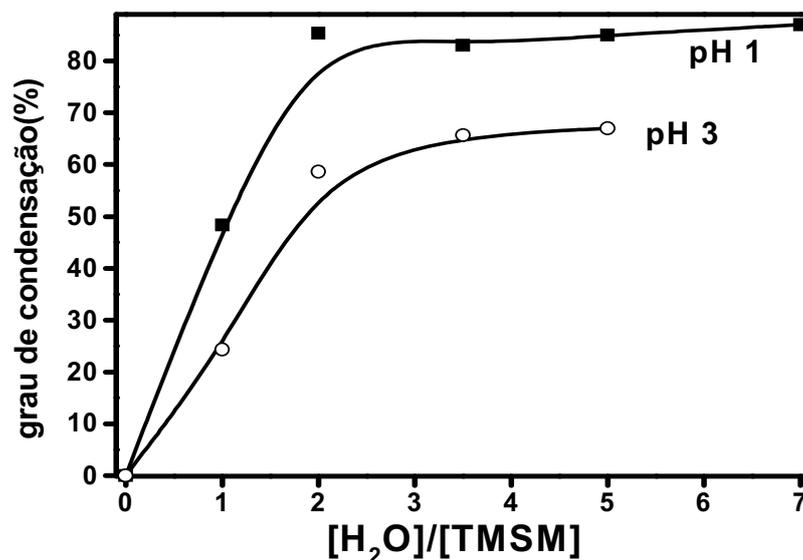


Figura 3.5. Grau médio de condensação de sóis preparados com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$ em função de diferentes teores de água e do pH do sol inicial

3.2.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Informações complementares sobre a quantidade e a agregação das partículas formadas após a hidrólise e condensação dos grupos Si(OMe) existentes no TMSM, podem ser obtidas pelas análises das propriedades reológicas do sistema. A análise reológica dos sistemas viscoelásticos é geralmente efetuada a partir da aplicação de solicitações oscilatórias de baixa amplitude o que causa a mínima perturbação do material e fornece várias informações sobre a sua estrutura⁷⁰. A figura 3.6 apresenta os efeitos da razão de hidrólise ($[H_2O]/[TMSM]=1,0; 3,5$ e $5,0$) e do pH sobre a viscosidade dos sóis híbridos preparados com razão $[MMA]/[TMSM]=1,0$. Os ensaios reológicos foram efetuados em amostras envelhecidas por 12 dias a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A figura 3.6 mostra um aumento da viscosidade quando a água é adicionada até a razão de hidrólise $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$. Acima desta razão, os sóis híbridos preparados a pH 3 apresentam uma pequena variação da viscosidade (de 2,5 a 2,8 mPas) enquanto a pH 1 a viscosidade aumenta até 3,5 mPas. Estes resultados estão de acordo com as informações estruturais obtidas por SAXS, confirmando que a adição de solução aquosa ácida favorece o aumento do número de partículas e conseqüentemente a viscosidade do sistema aumenta.

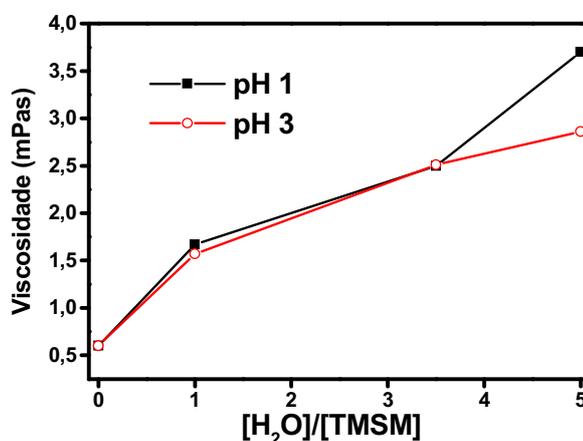


Figura 3.6. Evolução da viscosidade em função do teor de água a pH 1 e 3 com $[MMA]/[TMSM]=1,0$.

Outras propriedades reológicas como o módulo de armazenagem (G') e de perda (G'') foram estudadas. G' representa a energia armazenada durante a deformação a tensão crescente e liberada na contração quando a tensão é relaxada, enquanto G'' , deve-se ao elemento viscoso que não pode armazenar energia, porque a tensão aplicada é dissipada na forma de deformação irreversível. Desse modo G' é denominado módulo de perda e leva em conta esta dissipação de energia⁷⁰. A figura 3.7 mostra a evolução dos módulos de armazenagem (G') e de perda (G'') em função da razão $[H_2O]/[TMSM]$ para uma razão fixa de MMA ($[MMA]/[TMSM] = 1,0$) a pH 1 e 3. Para ambos valores de pH, as amostras com maior razão de água apresentam um maior valor de G'' , indicando que o número das partículas de siloxano produzidas pelas reações de condensação aumentam com a razão $[H_2O]/[TMSM]$. Esses valores são maiores para os sóis híbridos preparados a pH 1, confirmando mais uma vez a presença de espécies mais condensadas.

O módulo G' , que reflete a componente elástica, mantêm-se a valores constantes e inferiores ao de G'' (Fig. 3.7), o que é típico do comportamento de soluções diluídas revelando a formação de sóis estáveis. De fato, sob estas condições de hidrólise e condensação, a gelatinização do sistema não foi observada. Este fenômeno é atribuído à presença do ligante orgânico (metacrilato) relativamente grande existente no TMSM, causando um impedimento estérico que dificulta a formação de uma rede sólida tridimensional produzida pela hidrólise e condensação dos grupos metóxi. Fenômeno similar é observado para o octiltrióxissilano, que como o TMSM não forma gel⁵⁰. Estes resultados são consistentes com as informações estruturais obtidas por SAXS e RMN do ^{29}Si .

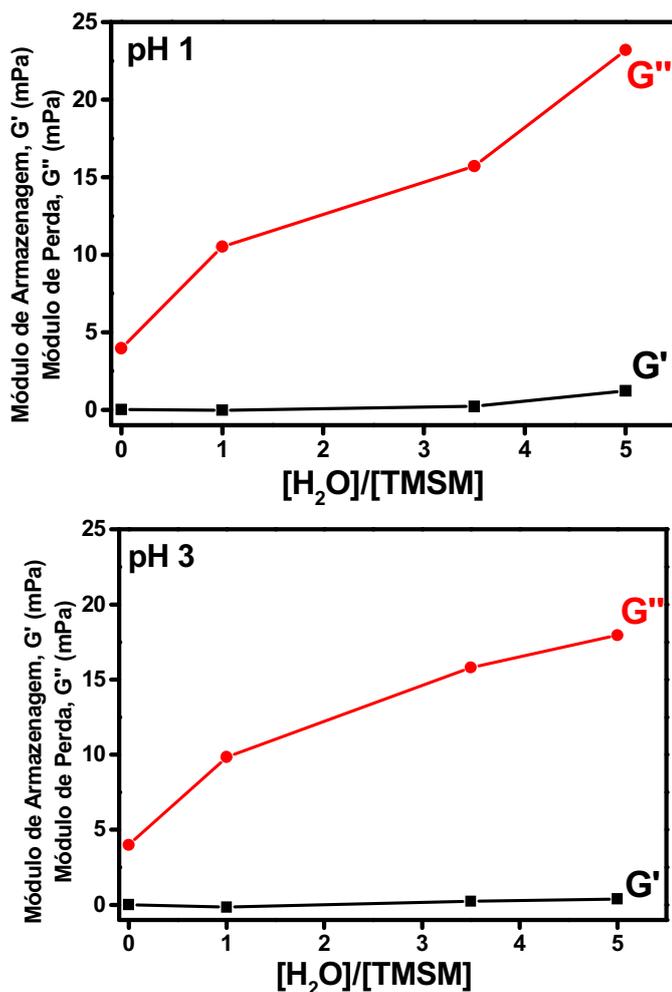


Figura 3.7. Evolução do módulo de armazenagem (G') e de perda (G'') em função da razão de água ($[H_2O]/[TMSM]$) a pH 1 e 3 com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$.

3.3 EFEITO DO TEOR DE MMA

3.3.1 NANOESTRUTURA

Amostras hidrolisadas e posteriormente diluídas pela adição de MMA foram analisadas com o objetivo de comprovar que o pico presente nas curvas de SAXS deve-se realmente a correlação espacial entre as partículas de siloxano dispersas na matriz líquida. A figura 3.8 mostra a intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q para sóis híbridos contendo diferentes quantidades de MMA preparadas a pH 1 e 3 com razão fixa de $[H_2O]/[TMSM]=3,5$. Nota-se que a intensidade do pico de correlação diminui com a adição de MMA não

sendo observado na amostra $[MMA]/[TMSM] = 8,0$. Na realidade a curva de SAXS desta amostra é caracterizada por um patamar na região de $0,07 < q < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, o que é típico do espalhamento por um sistema diluído de partículas, ou seja, sem correlação espacial entre os objetos espalhadores (partículas de siloxano).

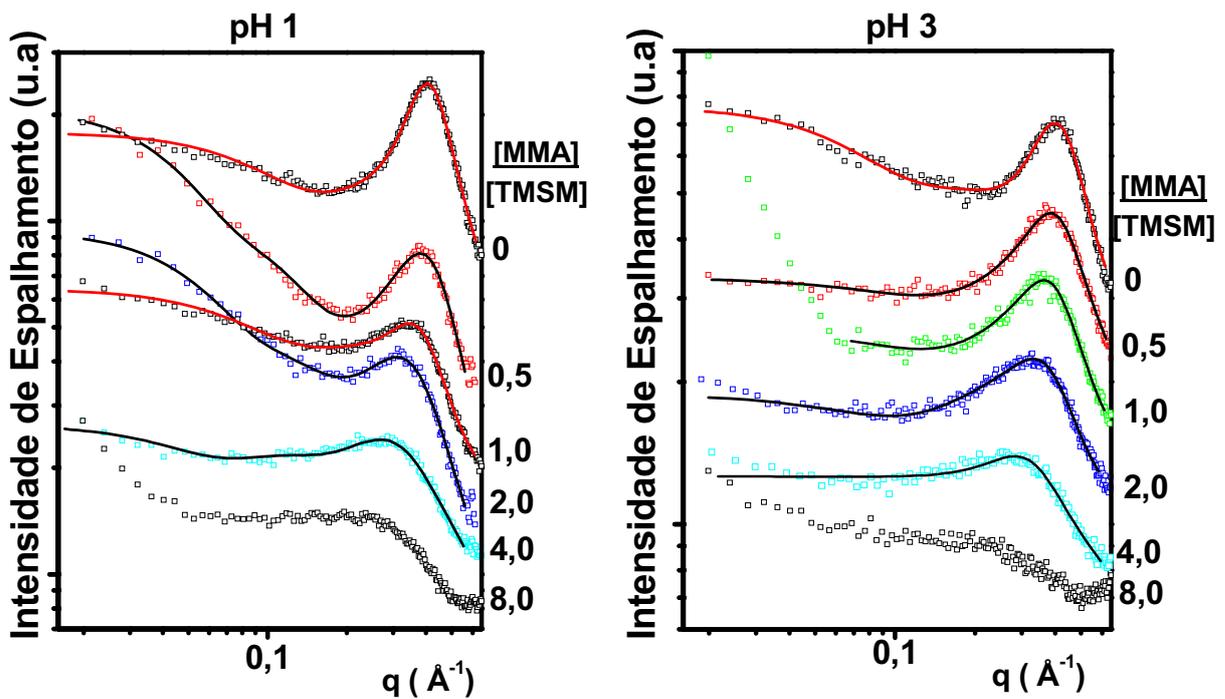


Figura 3.8. Intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) para diferentes razões de monômero MMA a pH 1 e 3 com razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

O ajuste do modelo teórico de Beaucage (representado pelas linhas contínuas) confirma a existência da hierarquia estrutural consistindo de 2 níveis. Os parâmetros estruturais determinados para as amostras com diferentes teores de MMA preparadas a pH 1 e 3 são apresentados na figura 3.9 (a) e (b), respectivamente. Nota-se que para ambos os valores de pH, a distância média entre as partículas de siloxano em correlação (d) aumenta, o fator de empacotamento (k) relacionado ao número de partículas em correlação diminui e o raio de giro das partículas primárias mantêm-se essencialmente constante com o aumento da

quantidade de MMA. Estes resultados indicam que a adição de MMA promove a diluição do sistema, levando a uma separação entre as partículas e diminuindo o fator de empacotamento. Este comportamento comprova que o pico observado nas curvas de SAXS tem sua origem na correlação espacial entre partículas o que é freqüentemente observado em suspensões concentradas. A ausência de forte correlação espacial somente é observada nas amostras com razão $[MMA]/[TMSM]=8,0$ que apresenta curvas de SAXS com formato típico de sistemas diluídos de partículas monodispersas.

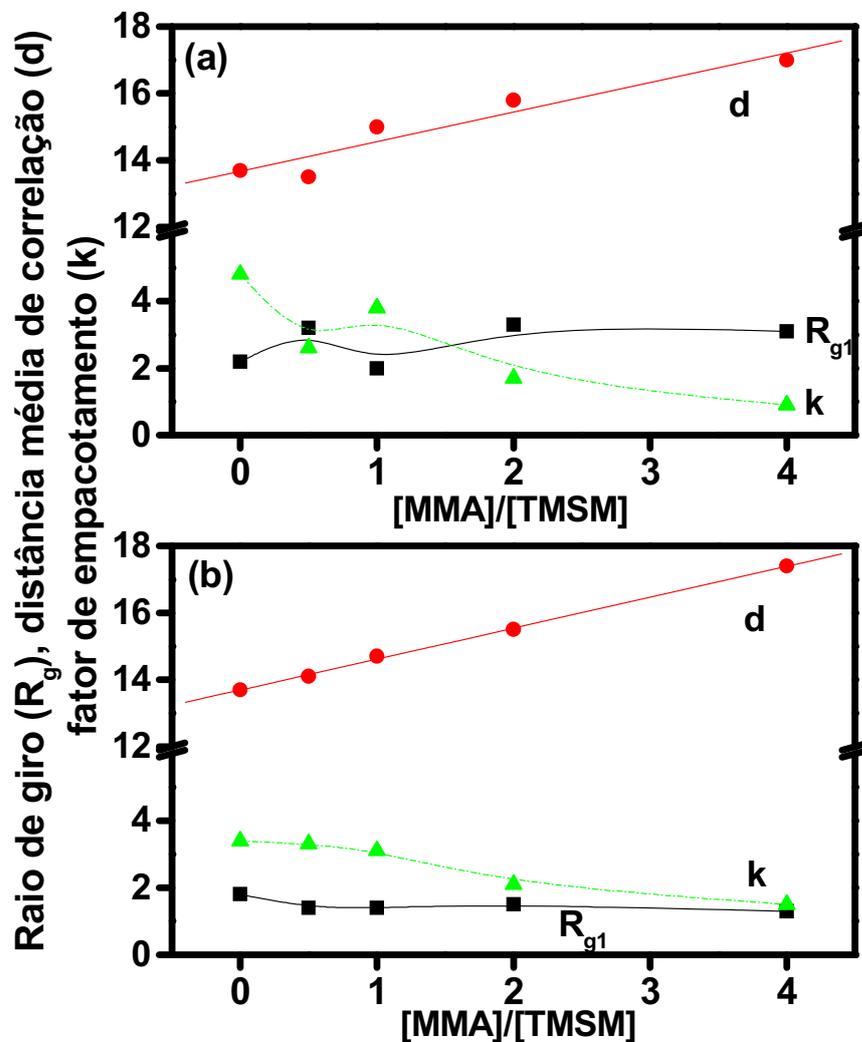


Figura 3.9. Parâmetros estruturais do primeiro nível R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) em função do teor de MMA para sóis híbridos preparados a pH (a) 1 e (b) 3 (razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$).

A intensidade produzida pelo segundo nível estrutural a valores de $q < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ em algumas razões de MMA (Fig. 3.8), possibilitou estimar o raio de giro R_{g2} dos agregados. Este é o caso das curvas de SAXS que apresentam um patamar na região de q próximo de zero: $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 0$ a pH 3 e $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 2,0$ a pH 1. A partir da lei de Guinier, foram obtidos valores de R_{g2} de aproximadamente 16 \AA e 25 \AA , respectivamente. Estes resultados mostram o aumento no tamanho dos agregados com o aumento da quantidade de MMA. Este resultado é consistente, uma vez que o MMA promove a diluição do sistema, aumentando a distância média entre as partículas primárias que formam os agregados.

3.3.2 ESTRUTURA LOCAL DAS ESPÉCIES DE SILÍCIO

Medidas de RMN de ^{29}Si possibilitaram determinar o grau de condensação dos sóis híbridos em função do teor de MMA preparados a pH 1 e 3. Os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras preparadas em função do teor de MMA a pH 1 e 3 com razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}] = 3,5$ e os respectivos graus de condensação são apresentados na figura 3.10.

Para amostras preparadas a pH 1 sem MMA adicional, nota-se a presença de picos centrados em -58 e -67 ppm atribuídos a unidades T^2 e T^3 , respectivamente. Com a adição de MMA ao sistema, observa-se uma diminuição na intensidade do pico da unidade T^3 , isto evidencia a existência de espécies menos condensadas. Com isso, o grau de condensação das amostras diminui de 84 para 79% com aumento da razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}]$ de 0 para 8,0. O mesmo comportamento é observado para a amostra preparada a pH 3 ($[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 8,0$), onde um pico localizado a -43 ppm atribuído à unidade T^0 é observado, indicando a presença de espécies não hidrolisadas. Além disso, neste pH observa-se uma grande proporção

de espécies T^1 , o que contribui para a diminuição do grau de condensação de 58% para 48% com o aumento da quantidade de MMA. Estes resultados revelam que a diluição do sistema com MMA compromete também a eficiência das reações de hidrólise e condensação dos grupos $\text{Si}(\text{OMe})_3$ e são consistentes com a curva de SAXS que apresentaram para a razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}]=8,0$ a ausência de uma forte correlação espacial.

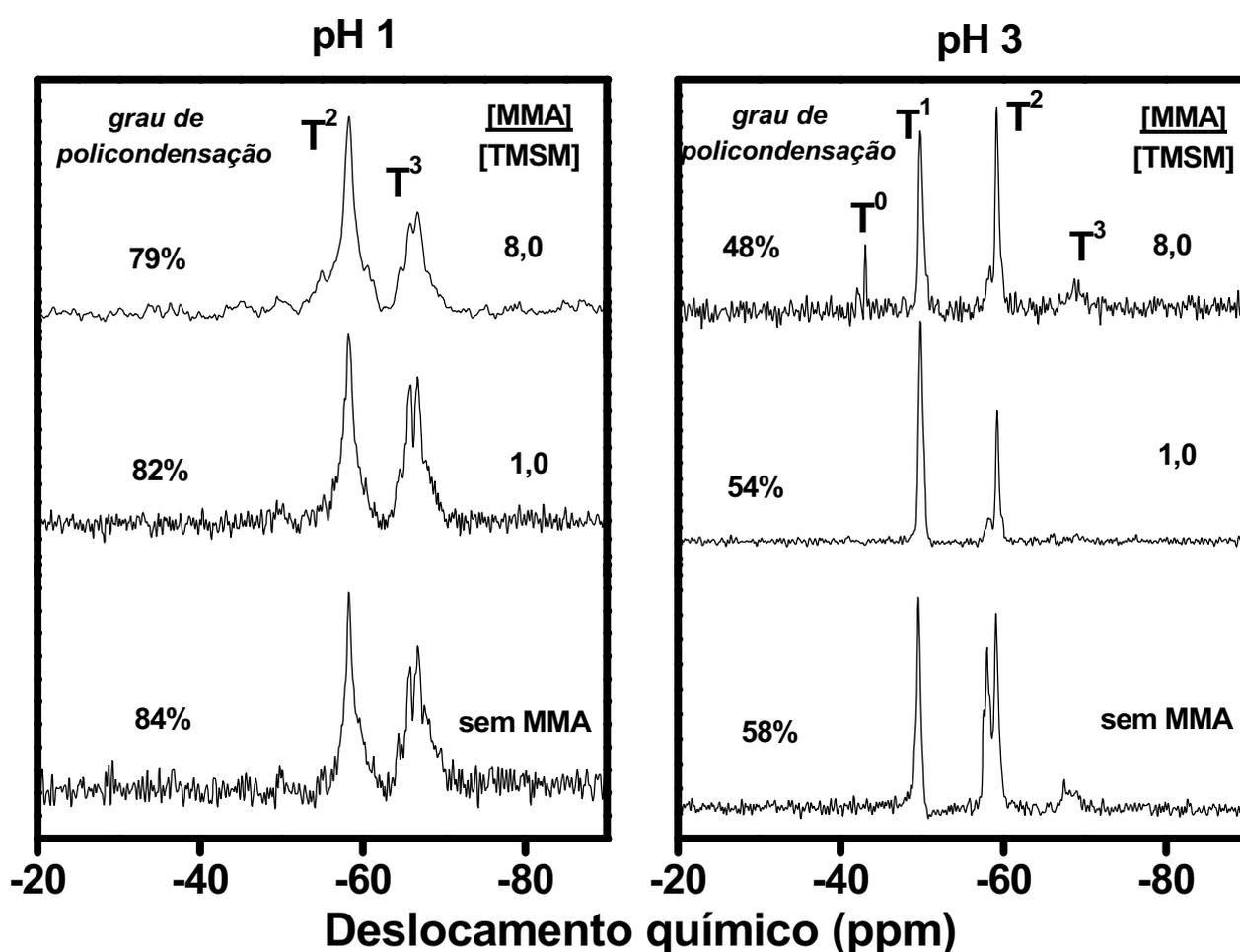


Figura 3.10. Espectros de RMN do ^{29}Si de sóis híbridos (TMSM-MMA) preparados com diferentes teores de MMA a pH 1 e 3 com razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}]=3,5$.

3.3.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Inicialmente, determinou-se a viscosidade da mistura com diferentes razões de $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}]$ antes da adição de solução aquosa ácida. Os resultados

apresentados na figura 3.11 (símbolo vazio) mostram que a viscosidade do sistema é praticamente independente da quantidade de MMA presente na mistura antes da adição de água. Desta maneira, as mudanças das propriedades reológicas observadas no sistema submetido a hidrólise varia em função das características da dispersão das partículas de siloxano na mistura.

A figura 3.11 também mostra a dependência dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e da viscosidade (η^*) em função da razão $[MMA]/[TMSM]$ para uma razão fixa de água ($[H_2O]/[TMSM]=3,5$) a pH 3 com o aumento da quantidade de MMA. A viscosidade e G' diminuem indicando que a fração em volume das partículas de siloxano em suspensão diminui com o aumento da quantidade de MMA. Estes resultados estão consistentes com as informações estruturais obtidas por SAXS e RMN, confirmando que a adição do monômero além de promover a diluição do sistema afeta a eficiência das reações de condensação. O módulo G' mantêm-se a valores baixos e constantes (Fig. 3.11), caracterizando a formação de sóis estáveis sem formação de uma rede tridimensional, conforme já discutido anteriormente.

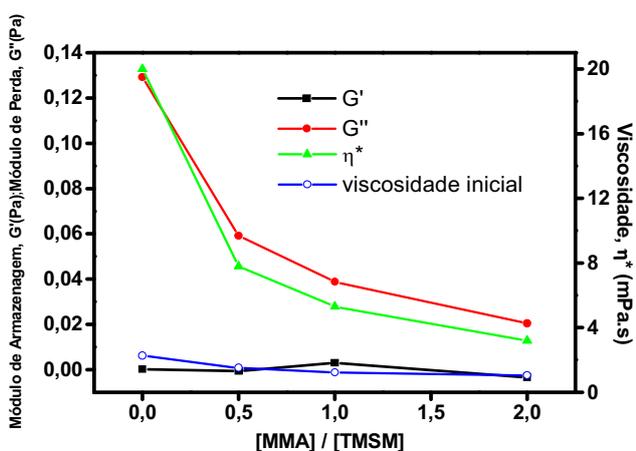


Figura 3.11. Módulo de armazenagem (G') e de perda (G'') e a viscosidade (η^*) em função da razão $[MMA]/[TMSM]$ após as reações de hidrólise e condensação (razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$) a pH 3. O símbolo vazio corresponde a viscosidade da mistura MMA-TMSM medida antes da adição de solução aquosa ácida (razão $[H_2O]/[TMSM] = 0$).

3.4 EFEITO DO TEOR DE METANOL

O efeito da diluição com metanol após a hidrólise dos grupos metóxi existentes no TMSM foi estudado para sóis híbridos com $[H_2O]/[TMSM]=3,5$ e $[MMA]/[TMSM]=1,0$. As figuras 3.12(a) e (b) mostram as curvas experimentais de SAXS correspondentes aos sóis híbridos preparados com várias quantidades de metanol a pH 1 e 3, respectivamente. A posição do máximo do pico de correlação praticamente não se desloca com o aumento da quantidade de metanol, indicando que a distância média entre as partículas permanece praticamente invariante até a razão $[Metanol]/[TMSM] = 2,0$. Este resultado revela a não dependência das propriedades nanoestruturais com a adição de pequenas quantidades de metanol. Aumentando a quantidade de metanol, o pico de correlação tende a desaparecer, indicando que assim como o MMA, o metanol dilui o sistema, aumentando a distância média entre as espécies siloxano.

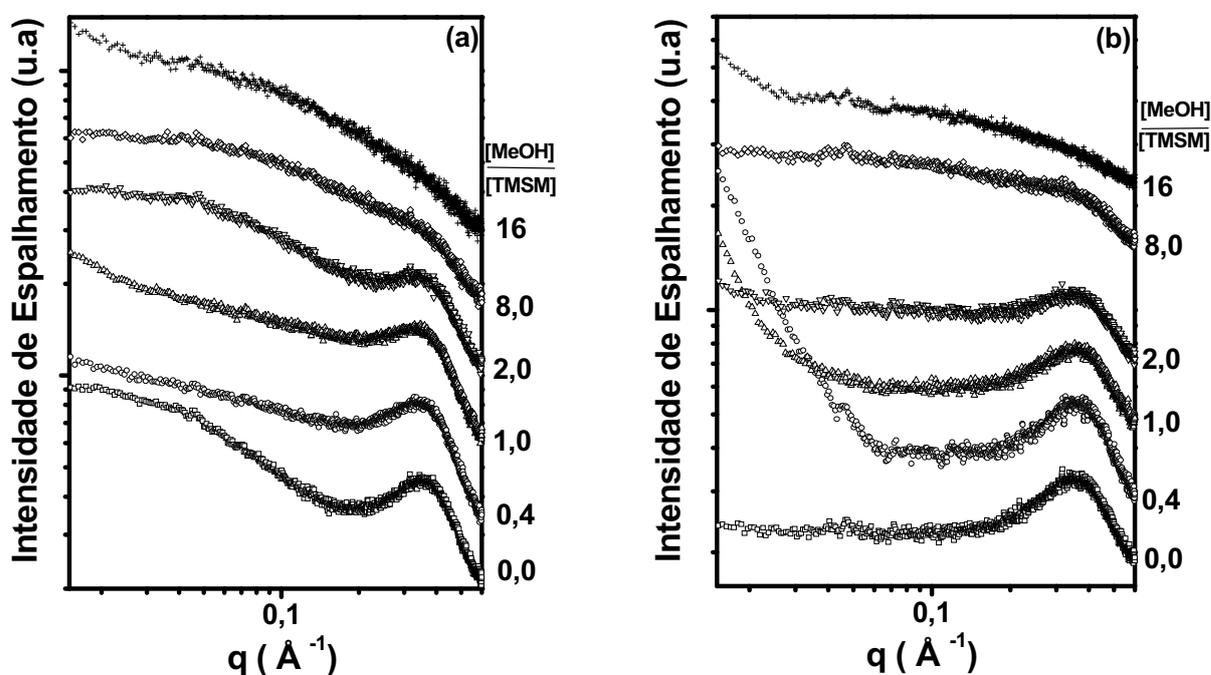


Figura 3.12. Intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) para diferentes razões de metanol a (a) pH 1 e (b) pH 3 (razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$ e $[MMA]/[TMSM]=1,0$). As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

3.5 DINÂMICA DE FORMAÇÃO DOS SÓIS HÍBRIDOS DURANTE AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO

As transformações estruturais durante a formação das espécies siloxano a partir das reações de hidrólise e condensação foram estudadas *in situ* por SAXS. Foi estudada a dinâmica de formação dessas espécies em função da quantidade de água e de MMA nas amostras preparadas a pH 1 e 3. O tempo zero foi contado a partir do momento em que a água foi adicionada ao sistema. As curvas apresentadas a seguir correspondem aos estágios mais relevantes nos quais variações importantes foram detectadas.

3.5.1 EFEITO DO TEOR DE ÁGUA

A figura 3.13 apresenta curvas de SAXS em função do tempo de reação para sóis híbridos preparados com pouca quantidade de solução aquosa ácida ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}] = 1,0$) a pH 1(a) e pH 3(b) e razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 0,5$.

No caso dos sóis híbridos preparados a pH 3 (Fig. 3.13 (b)) o pico atribuído à correlação entre as partículas de siloxano não é claramente definido na região do vetor de espalhamento (q) utilizado ($0,012$ a $0,65 \text{ \AA}^{-1}$). Entretanto, a tendência à formação deste pico a valores de $q > 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ é clara e revela que a formação das partículas pelas reações envolvidas é rápida e ocorre assim que a água é adicionada, isto é consistente com estudos anteriores que evidenciaram a hidrólise rápida dos grupos metóxi presentes no TMSM⁵⁰. Além disso, as curvas experimentais para os sóis preparados a pH 3 não apresentam evolução com o tempo de reação, demonstrando que não há uma variação temporal significativa nas características nanoestruturais neste pH.

As curvas de SAXS dos sóis híbridos preparados a pH 1 apresentam um pico de correlação mais pronunciado do que os sóis preparados a pH 3. Isto pode resultar da presença de espécies mais condensadas a pH 1, conforme visto no estudo das amostras envelhecidas por medidas de RMN do ^{29}Si (Fig. 3.3). A pH 1, o pico de correlação apresenta um pequeno deslocamento para valores de $q < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ com o aumento do tempo de reação, revelando um pequeno aumento da distância média de correlação entre as partículas. Para tempos maiores, as curvas apresentam um formato semelhante ao apresentado para as amostras envelhecidas com quantidades pequenas de água (Fig. 3.1).

Nota-se ainda uma contribuição da intensidade de espalhamento de raios X na região de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ que é observada logo após a adição de água, sendo inicialmente mais pronunciada nos sóis preparados a pH 3. Na amostra preparada a pH 1 esta contribuição aumenta significativamente com o tempo de reação. Estes resultados revelam a presença de estruturas maiores que crescem gradualmente em quantidade nos sóis preparados a pH 1. Por outro lado, o aumento no número destas estruturas não foi observado durante a primeira hora de reação a pH 3.

As curvas experimentais das amostras a pH 1 (Fig. 3.13 (a)) foram ajustadas usando a equação proposta por Beaucage e são apresentadas como linhas contínuas. O ajuste confirma a existência de uma estrutura hierárquica constituída de 2 níveis estruturais formados de partículas primárias que se agregam formando estruturas maiores, que contribuem para o espalhamento na região de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Portanto, os agregados formados a pH 1 crescem gradualmente em número ou em tamanho, no entanto, a ausência de uma tendência à patamar na região de q próxima da origem não permitiu calcular o raio de giro dos mesmos.

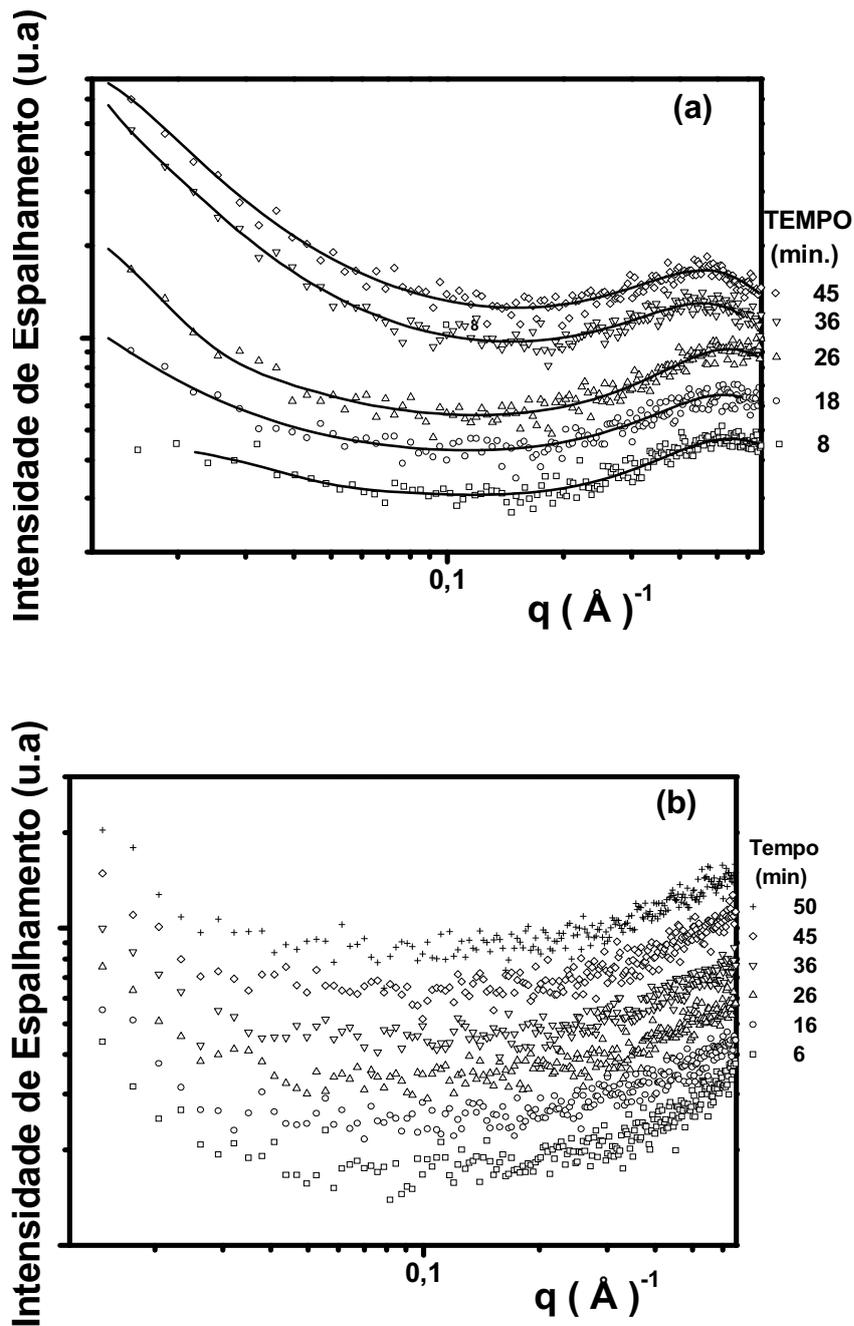


Figura 3.13. Curvas bilogarítmicas de SAXS em função do tempo para o sol híbrido preparado com pouca água ($[H_2O]/[TMSM] = 1,0$) e MMA na razão $[MMA]/[TMSM]=0,5$ a pH 1 (a) e pH 3 (b). As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

A figura 3.14 apresenta a evolução temporal dos parâmetros estruturais (raio de giro das partículas primárias R_{g1} , distância média entre partículas d e o fator de empacotamento k) correspondentes ao primeiro nível estrutural dos sóis preparados

a pH 1. Devido à invariância nas características nanoestruturais, o mesmo tratamento não foi efetuado para as curvas experimentais a pH 3.

Os resultados revelam um pequeno aumento do raio de giro das partículas no período inicial de reação até atingir um tamanho de 1,5 Å, que é um pouco menor que o valor observado nos sóis híbridos envelhecidos por 12 dias (2,0 Å). Este crescimento das partículas primárias contribui para o pequeno aumento da distância média de correlação sem alterar o fator de empacotamento k . (Fig. 3.2). Estes resultados indicam que as partículas de siloxano são formadas rapidamente após a adição de água e que o crescimento subsequente ocorre muito lentamente.

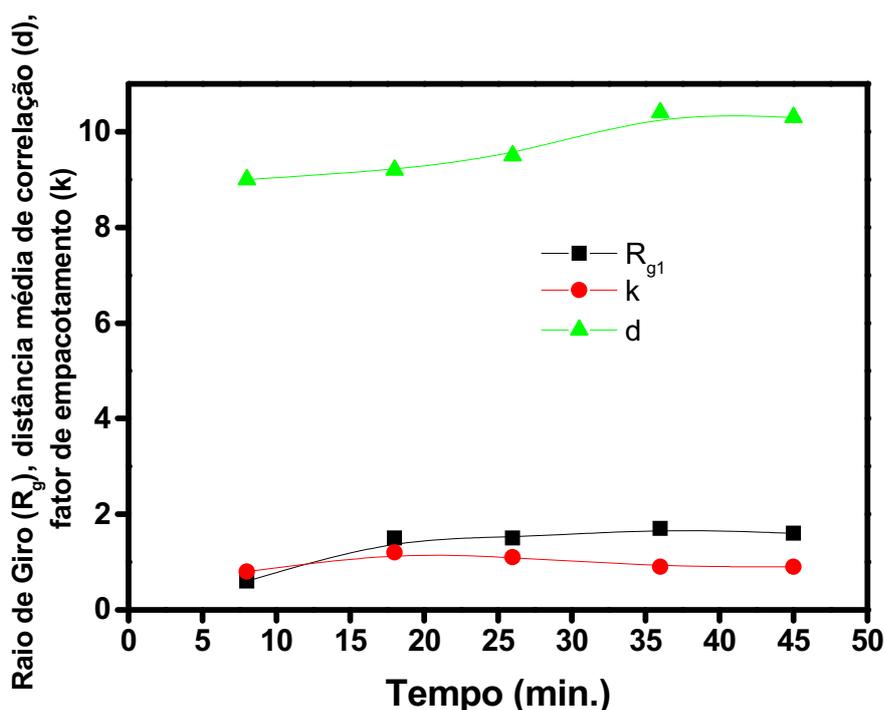


Figura 3.14. Parâmetros estruturais do primeiro nível R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) em função do tempo para o sol híbrido preparado com pouca água ($[H_2O]/[TMSM] = 1,0$) e MMA na razão $[MMA]/[TMSM] = 0,5$ a pH 1.

Para analisar o efeito da quantidade de água sobre a formação das espécies siloxano, a razão $[H_2O]/[TMSM]$ foi aumentada para 5,0 e estudou-se a cinética de reação *in situ* por SAXS. A figura 3.15 apresenta as curvas experimentais em função

do tempo de reação para sóis híbridos preparados com maior razão de solução aquosa ácida ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 1 (a) e pH 3 (b) e razão $[MMA]/[TMSM] = 0,5$.

Diferentemente dos sóis híbridos preparados a pH 3 com menor quantidade de água ($[H_2O]/[TMSM] = 1,0$) (Fig. 3.13 (b)), as curvas da amostra com $[H_2O]/[TMSM] = 5,0$ mostram a presença do pico de correlação bem definido, confirmando o favorecimento da formação de um número maior de partículas de siloxano correlacionadas. Nas curvas correspondentes a amostras a pH 3 (Fig. 3.15 (b)), o pico se desloca para valores de $q < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ com o aumento do tempo de reação, indicando um aumento da distância média de correlação entre as partículas primárias, enquanto nos sóis a pH 1 esse efeito não é observado.

A evolução temporal da posição dos picos de correlação mostra que as reações envolvidas na formação das partículas primárias além de mais rápidas a pH 1, uma vez que não apresentam deslocamento da posição do pico, favorecem a obtenção de partículas primárias com tamanho maior logo após a adição de água ao sistema. Isto é consistente com as medidas de RMN do ^{29}Si (Fig. 3.3) onde se observa uma concentração de unidades T^3 relativamente maior do que a pH 3 e, portanto, com maior grau de condensação. Estes resultados revelam a forte influência do pH e da quantidade de água sobre o tamanho das partículas. Entretanto, devido à velocidade rápida das reações envolvidas no processo de formação e crescimento das partículas, os parâmetros caracterizados do primeiro nível estrutural são praticamente independentes do tempo.

Quanto à contribuição da intensidade de espalhamento de raios X na região de valores de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, observa-se uma evolução com o tempo de reação indicando o crescimento do número de estruturas maiores. O mais interessante é o

comportamento linear desta contribuição quando quantidades maiores de água são adicionadas. O coeficiente linear obtido das curvas experimentais com maiores tempos de reação nesta região foi de 1,3 e 1,0, para pH 1 e 3, respectivamente. Estes resultados revelam que a adição de água, além de formar um número maior de partículas de siloxano, promove também o crescimento linear dos agregados.

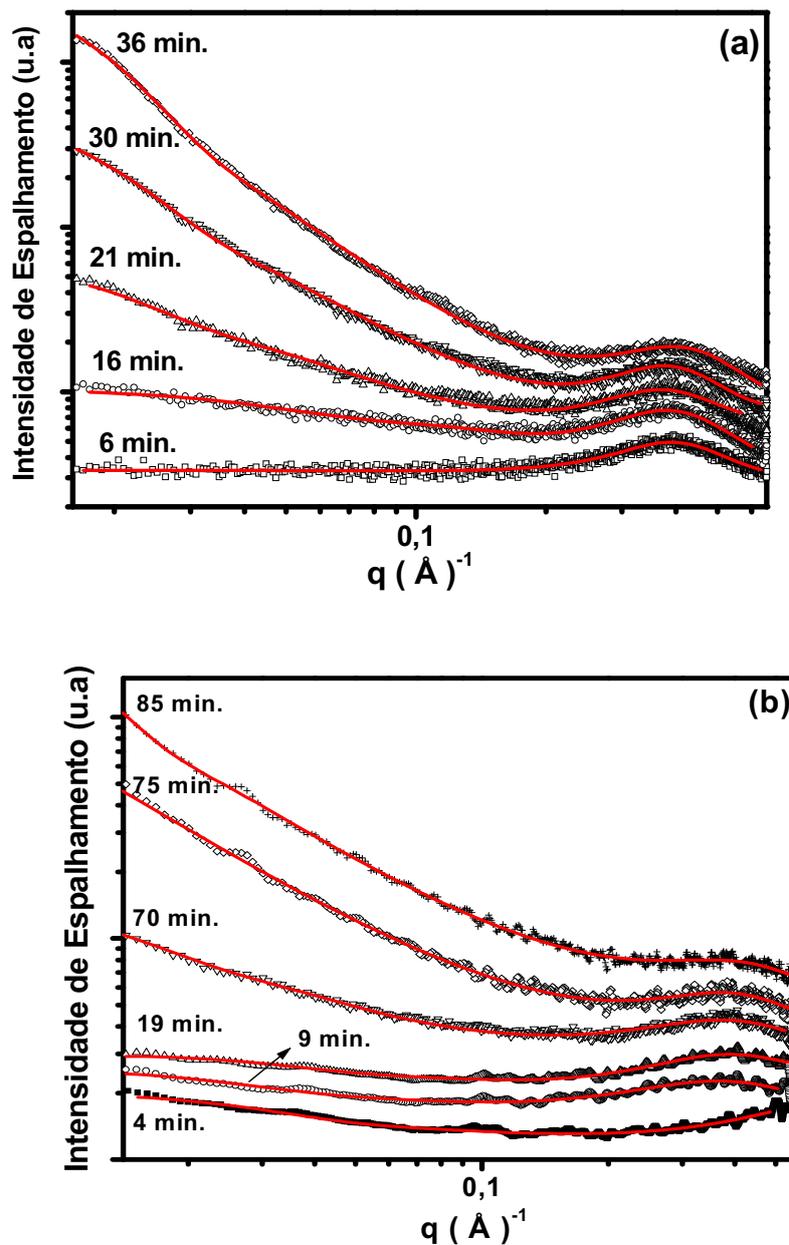


Figura 3.15. Curvas bilogárítmicas de SAXS em função do tempo para um sol híbrido preparado com MMA na razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 0,5$ e maior quantidade de água ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}] = 5,0$) a pH 1 (a) e pH 3 (b). As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

A figura 3.16 apresenta a evolução temporal dos parâmetros estruturais (raio de giro das partículas primárias (R_{g1}), distância média entre partículas (d) e o fator de empacotamento (k)) correspondentes ao primeiro nível estrutural dos sóis preparados a pH 1(a) e pH 3(b). As curvas revelam a invariância do fator de empacotamento k e no tamanho do raio de giro das partículas nos dois valores de pH estudados, enquanto a distância média de correlação é constante apenas para os sóis preparados a pH 1. A pH 3 as reações de formação das partículas são mais lentas e com isso, a distância média entre elas muda nos instantes iniciais.

Os valores dos parâmetros estruturais obtidos estão próximos aos valores estimados para as amostras envelhecidas (fig. 3.2), exceto o fator de empacotamento a pH 3, que apresenta valores inferiores às amostras envelhecidas. Isto se deve à menor eficiência das reações de hidrólise a pH 3, o que contribui para a formação de um número bem mais reduzido de partículas de siloxano.

Não foi possível obter informações quantitativas precisas sobre o segundo nível estrutural, uma vez que a maioria das curvas experimentais não apresenta uma tendência à patamar na região de q próximo de zero, o que não permite determinar o raio de giro dos agregados usando a lei de Guinier.

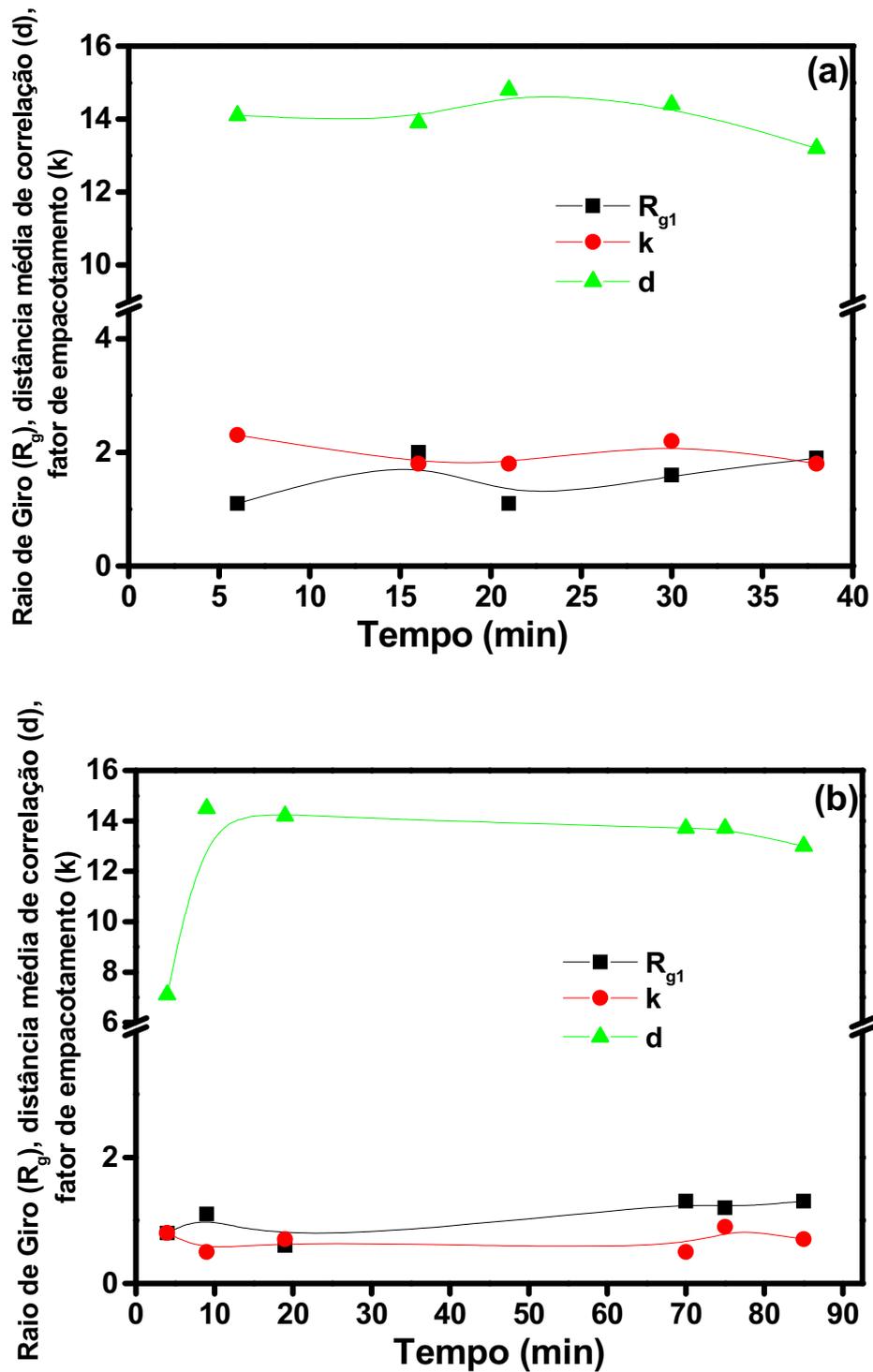


Figura 3.16. Parâmetros do primeiro nível estrutural R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) em função do tempo para sóis híbridos preparados com MMA (razão $[MMA]/[TMSM] = 0,5$) e maior quantidade de água ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 1(a) e pH 3 (b).

3.5.2 EFEITO DO TEOR DE MMA

Para estudar o efeito do teor de MMA na cinética de formação das espécies siloxano, a razão de MMA foi:

- a) aumentada para $[MMA]/[TMSM]=2,0$ em um sol híbrido preparado com pouca quantidade de água ($[H_2O]/[TMSM] = 1,0$) a pH 1;
- b) diminuída (sem MMA adicional) para uma amostra com maior quantidade de água ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 3.

A dinâmica da evolução estrutural destas amostras foi estudada *in situ* por SAXS.

A figura 3.17 apresenta as curvas experimentais em função do tempo de reação para sóis híbridos preparados com pouca quantidade de solução aquosa ácida ($[H_2O]/[TMSM] = 1,0$) a pH 1 e razão $[MMA]/[TMSM]= 2,0$. As curvas experimentais mostram que o pico de correlação atribuído às partículas de siloxano no primeiro nível estrutural não é observado, diferenciando-se das curvas dos sóis híbridos preparados nas mesmas condições com quantidade menor de MMA ($[MMA]/[TMSM]= 0,5$) (Fig. 3.13 (a)). Estes resultados revelam que a adição de MMA, além de ter um efeito de diluição, compromete a eficiência das reações de hidrólise e condensação (seção 3.2). Com aproximadamente 1 h de reação, pequenas partículas formadas começam a se correlacionar e com isso, observa-se uma tendência de aparecimento do pico.

Quanto ao segundo nível estrutural, as curvas experimentais não apresentam uma tendência de patamar na região de q próximo de zero, mas um comportamento linear cujo coeficiente angular aumenta com o tempo de reação atingindo um valor de aproximadamente 1,3. Comparando com a figura 3.13, estes resultados indicam que a adição de MMA ao sistema favorece o crescimento linear dos agregados.

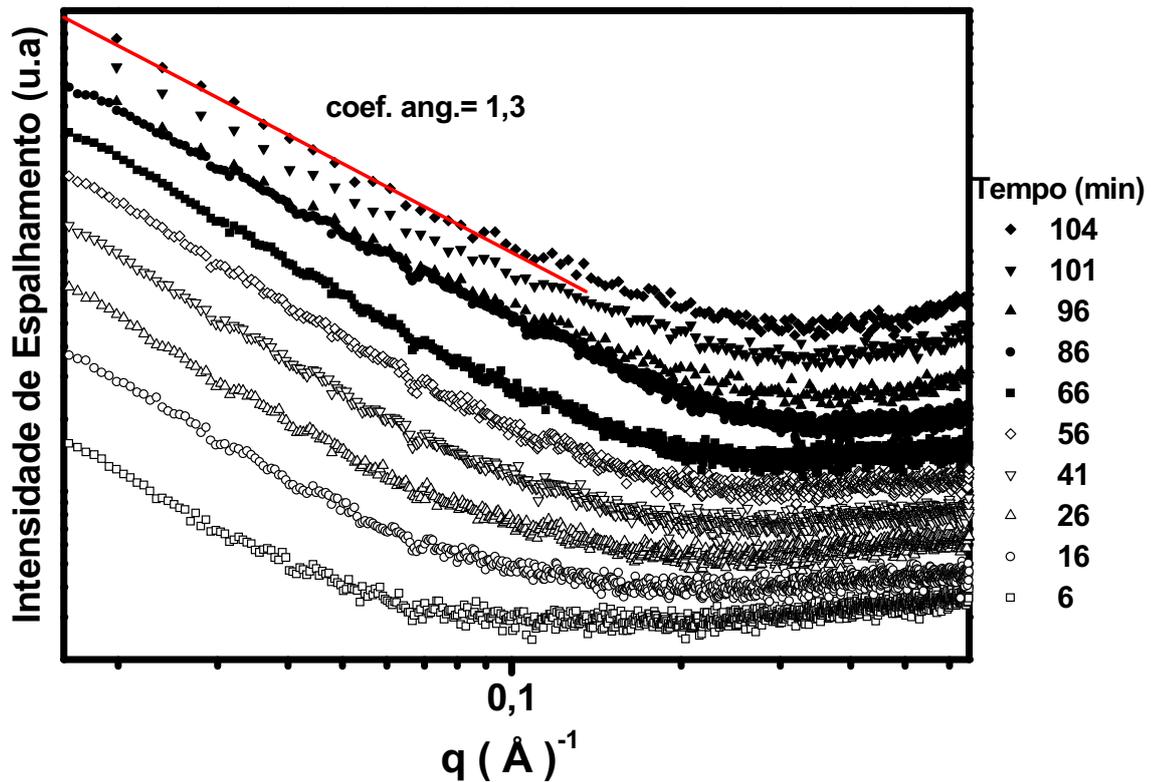


Figura 3.17. Curvas bilogáritmicas de SAXS em função do tempo para um sol híbrido preparado com quantidade maior de MMA ($[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 2,0$) e pouca adição de água ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}] = 1,0$) a pH 1. A linha contínua representa o ajuste linear da curva. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

A evolução com o tempo das curvas experimentais de SAXS da amostra preparada a pH 3 sem adição de MMA (fig.3.15 (b)) é apresentada na figura 3.18. Nota-se a presença do pico de correlação na região de $q > 0,2 \text{ Å}^{-1}$ que se desloca para valores menores de q com o avanço da reação, indicando um aumento da distância média entre as partículas, além disso, com o aumento do tempo de reação verifica-se uma tendência à formação de patamar na região de $q < 0,1 \text{ Å}^{-1}$.

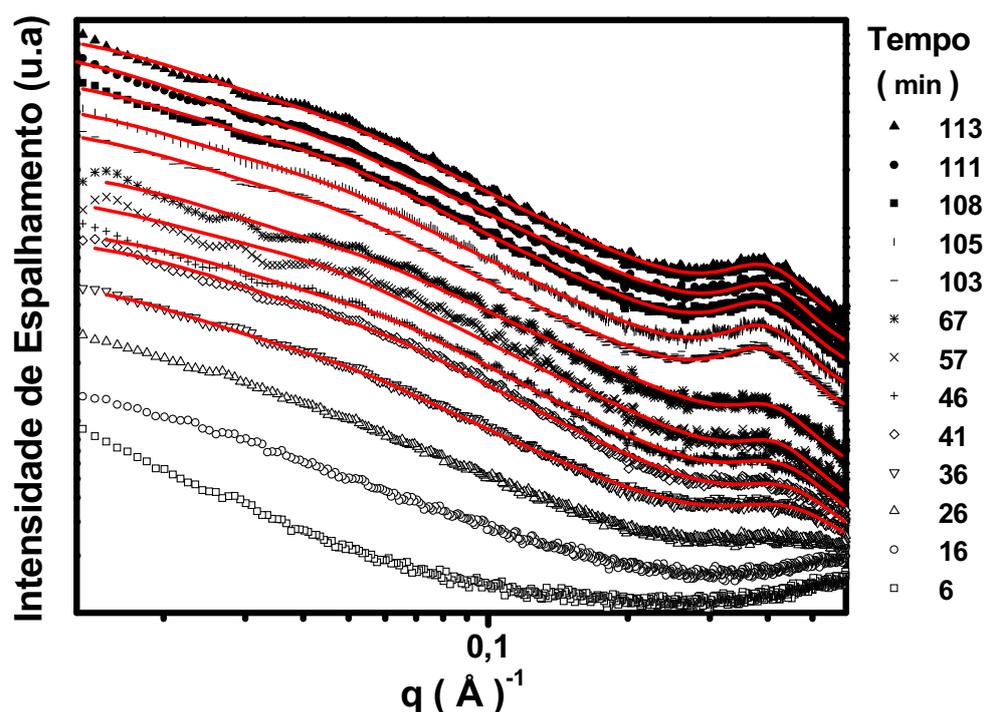


Figura 3.18. Curvas bilogárítmicas de SAXS em função do tempo para um sol híbrido preparado sem MMA e com maior quantidade de água ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 3. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Devido à ausência do pico de correlação nas curvas iniciais, os parâmetros estruturais foram calculados pela equação de Beaucage (linhas contínuas) somente para os dados obtidos após 36 minutos do início da reação. A evolução do raio de giro R_{g1} , da distância média de correlação d e o fator de empacotamento k com o tempo é apresentado na figura 3.19. Nota-se que com o avanço da reação, a distância média de correlação e o fator de empacotamento aumentam, enquanto o raio de giro das partículas primárias permanece invariante em torno 1,2 Å, apesar dos valores de R_g serem semelhantes aos dos sóis híbridos preparados com adição de MMA (fig. 3.16 (b)), o valor do fator de empacotamento das amostras preparadas sem MMA é quase o dobro das preparadas com MMA. Estes resultados revelam que a adição de MMA ocasiona uma diminuição da fração de volume ocupado pelas

partículas presentes em cada região de correlação. Isto é consistente com o papel de diluente proposto para o MMA.

Quanto ao segundo nível estrutural, a evolução do raio de giro dos agregados formados pelas partículas primárias de siloxano (R_{g2}) com o tempo de reação é apresentado na figura 3.19. Os resultados mostram o aumento dos agregados nos tempos iniciais de reação, como o MMA está ausente no meio reacional, as reações de hidrólise e condensação não são inibidas e os agregados crescem normalmente.

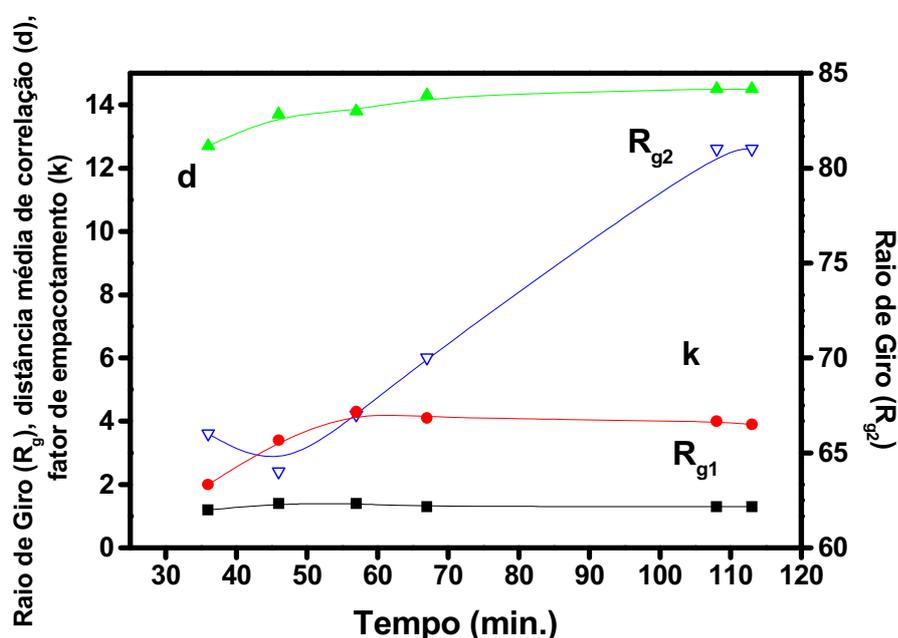


Figura 3.19. Parâmetros estruturais do primeiro nível: R_{g1} (raio de giro), d (distância média de correlação) e k (fator de empacotamento) e do segundo nível estrutural: R_{g2} (raio de giro), em função do tempo para sóis híbridos preparados sem MMA e água ($[H_2O]/[TMSM] = 5,0$) a pH 3.

3.6 MODELO ESTRUTURAL

A partir dos resultados obtidos pelos estudos nanoestruturais, foi possível concluir que o sistema formado após a adição de solução aquosa ácida pode ser descrito por um modelo de suspensão concentrada de partículas formadas pelas reações de hidrólise e condensação dos grupos alcóxi existentes no TMSM, que se correlacionam e originam um pico na região de valores de $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$. A diluição do

sistema seja com MMA ou metanol, aumenta a distância média entre as partículas e conseqüentemente o pico desaparece.

Um modelo estrutural para descrever este sistema é proposto na figura 3.20, que consiste de agregados de aproximadamente 16 Å de raio formado por partículas primárias de siloxano com raio de 1,5 a 2,5 Å dependendo do pH e distantes entre si de 8 a 15 Å. Uma vez que as reações de polimerização não ocorreram, os grupos metacrilato permanecem pendentes.

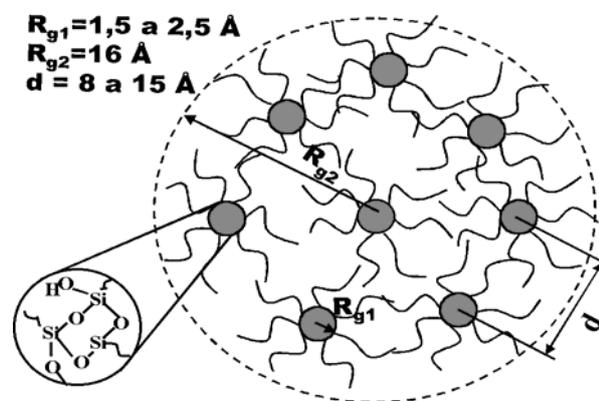


Figura 3.20. Modelo morfológico geral para os sóis híbridos

O aumento do teor de MMA ou metanol dilui o sistema, provocando o distanciamento entre as partículas de siloxano, diminuindo o empacotamento entre elas e conseqüentemente o tamanho do agregado aumenta conforme mostra a figura 3.21.

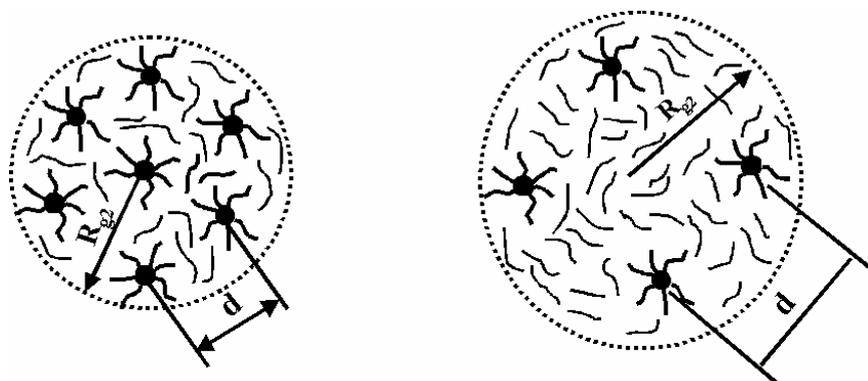


Figura 3.21. Modelo que representa a diluição (perda de correlação espacial) das partículas pela adição de MMA ou metanol

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Reações de Polimerização dos Grupos Metacrilato

4.1 INTRODUÇÃO

A adição do peróxido de benzoíla (BPO) ao sistema MMA/TMSM permite iniciar as reações de polimerização radicalar dos grupos metacrilato existentes no TMSM e no próprio MMA. Quando isto é feito sem a adição de água não deve ocorrer a hidrólise dos grupos $\text{Si}(\text{OMe})_3$ existentes no TMSM. Medidas de RMN de ^{29}Si no estado sólido utilizando a técnica de rotação no ângulo mágico MAS (*Magic Angle Spinning*) foram efetuadas em uma amostra seca ($[\text{MMA}]/[\text{TMSM}]=1,0$ e $[\text{BPO}]/[\text{MMA}]=0,03$) para analisar o grau de condensação dos grupos $\text{Si}(\text{OMe})_3$. A figura 4.1. apresenta o espectro de ^{29}Si que mostra um pico localizado a -43 ppm atribuído à unidade T^0 confirmando a conservação dos grupos metóxi ligado ao Si durante a polimerização orgânica⁶⁹.

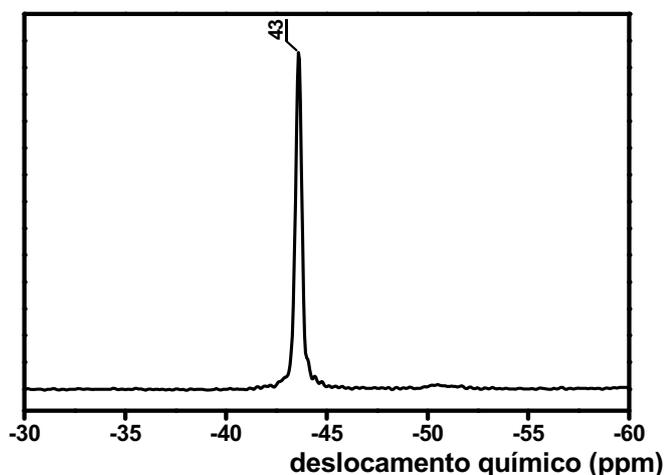


Figura 4.1. Espectro de RMN de ^{29}Si de amostra polimerizada ($[\text{MMA}]/[\text{TMSM}]=1,0$) pela adição de peróxido de benzoíla (BPO).

Foram realizados estudos das propriedades nanoestruturais e reológicas em amostras preparadas com diferentes proporções entre o iniciador BPO e em função da razão MMA ($[\text{BPO}]/[\text{MMA}]$) e da razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}]$. Os principais resultados desse estudo são mostrados neste capítulo.

4.2 EFEITO DO TEOR DE BPO

A evolução temporal dos módulos de armazenagem (G') e de perda (G''), da viscosidade (η^*) e do ângulo de fase (δ) para o sistema MMA/TMSM com razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$ e diferentes razões $[BPO]/[MMA]$ são apresentadas na figura 4.2. A evolução das propriedades reológicas com o tempo permite definir três períodos distintos: indução (1), polimerização (2) e pós-polimerização (3).

No período de indução (1), o módulo de perda (G'') é constante, enquanto o módulo de armazenagem (G') possui valores tão baixos que não podem ser medidos pelo reômetro. Apesar de nada ser registrado em termos de variação da componente elástica (G'), as reações de propagação que levam ao crescimento dos oligômeros provavelmente estão ocorrendo. O comportamento reológico nesse período é semelhante ao de um fluido viscoso no qual o movimento de cada cadeia polimérica não interfere com o das cadeias vizinhas. Nestas condições, a viscosidade é função do volume excluído por cada partícula ou cadeia polimérica. Portanto, o valor constante da viscosidade (η^*) indica que as reações de polimerização dos grupos metacrilato não levam ao crescimento apreciável do tamanho das cadeias no período de indução.

No período de polimerização (2) observa-se a variação com o tempo da componente elástica e a formação de conexões entre as cadeias poliméricas, evidenciada pelo aumento de G' , G'' e η^* . Neste período, a curva de G' ultrapassa a de G'' , enquanto δ diminui atingindo valores próximos a zero. O aumento mais acentuado de G' em relação a G'' caracteriza a estruturação do sistema devido ao aumento da conectividade entre as cadeias poliméricas. Esta evolução é característica da transformação de um fluido viscoso (cadeias sem conectividade entre elas) em um sólido elástico (formação de uma rede). Neste tipo de

transformação, o cruzamento das curvas de G' e G'' pode ser usado para definir o ponto de gel no caso de géis estequiométricos⁷¹.

O período de pós-polimerização (3) é caracterizado pelo aumento nos valores de G' , enquanto G'' mantém-se quase constante. Isto revela que as reações de polimerização continuam a ocorrer mesmo após o ponto de gel. Neste período de envelhecimento do gel, o sistema apresenta um caráter elástico predominante indicando a formação de uma rede tridimensional de cadeias de polímero interconectadas.

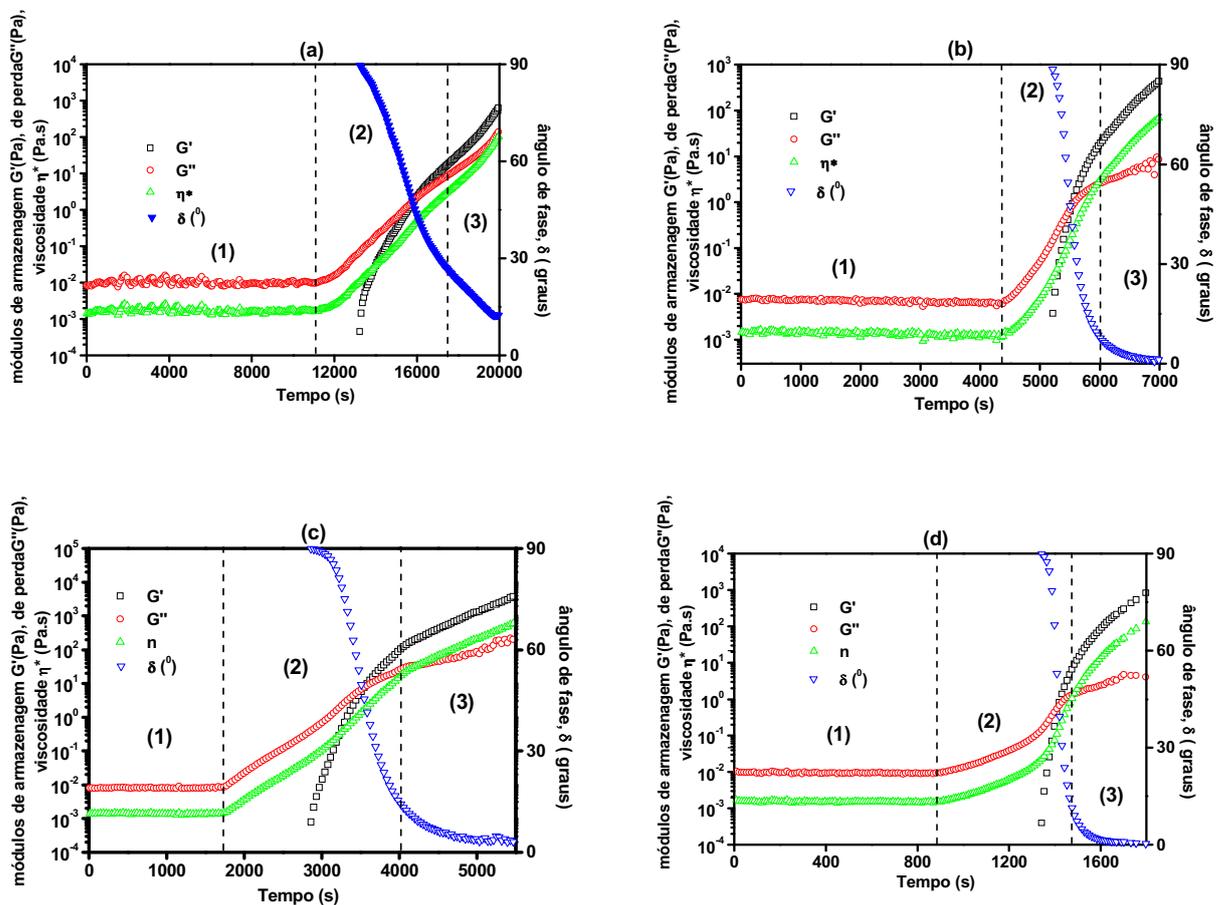


Figura 4.2. Evolução temporal das propriedades reológicas durante a polimerização do híbrido MMA/TMSM (razão $[MMA]/[TMSM]=1,0$) para várias razões: (a) $[BPO]/[MMA]=0,015$; (b) 0,03; (c) 0,06 e (d) 0,12.

A forma geral das curvas apresentadas na figura 4.2 é idêntica. No entanto, o principal efeito ocasionado pelo aumento da quantidade de BPO é a redução do período de indução e, portanto, do tempo de gel (t_{gel}) estimado pelo cruzamento das curvas de G' e G'' . A dependência de t_{gel} com o teor de iniciador no sol MMA/TMSM é apresentado na figura 4.3.

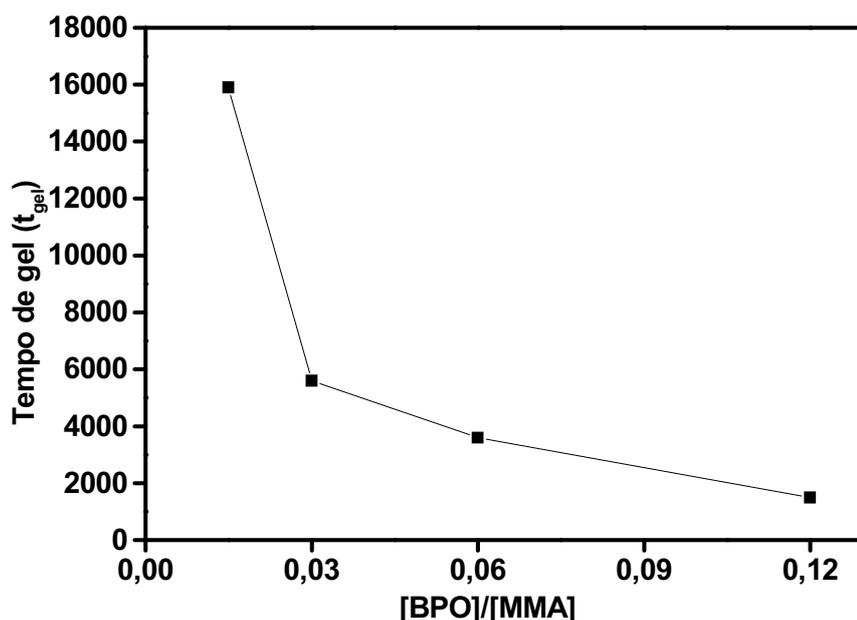
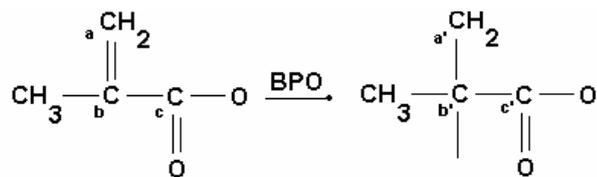


Figura 4.3. Tempo de gelatinização (t_{gel}) aproximado em função do teor de iniciador na polimerização do sol MMA/TMSM (razão $[MMA]/[TMSM]=1,0$)

As reações de polimerização dos grupos metacrilato em função do teor de BPO foram analisadas por medidas de RMN no estado sólido do ^{13}C utilizando a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS). É importante lembrar que a polimerização radicalar do MMA leva ao desaparecimento do pico dos átomos de carbono vinílicos (a) e (b), e o surgimento de um pico de carbono quaternário (b'), grupos alifáticos $-CH_2-$ (a') e a carbonila ligada a estes grupos (c'). Estas mudanças esquematizadas a seguir podem ser monitoradas pela RMN do ^{13}C :



A figura 4.4 mostra os espectros de RMN do ^{13}C de amostras secas obtidas após a polimerização da mistura MMA/TMSM para razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 1$ (A) e 2 (B) em função do teor de BPO. Os átomos de carbono vinílico são caracterizados por picos em 137 ppm (b) e 126 ppm (a) e os grupos $\text{C}=\text{O}$ ligados a estes átomos tem uma ressonância em 168 ppm (c). Quando o BPO é adicionado, a polimerização é iniciada e com isso, há uma diminuição na intensidade dos picos dos grupos vinílicos, enquanto surgem ressonâncias em 45 e 177 ppm atribuídas ao carbono quaternário (b') e ao grupo carbonílico ligado a carbono alifático (c')⁵⁰, respectivamente.

Variando o teor de BPO na amostra, observa-se a presença de picos intensos a 45 ppm (carbono quaternário) (b') e 177 ppm (grupo $\text{C}=\text{O}$ ligado a átomos de carbono alifático) (c'). A intensidade do pico a 45 ppm aumenta com aumento do teor de BPO, enquanto o pico a 177 ppm é praticamente invariante, indicando que nestas condições de síntese, há um avanço das reações de polimerização conforme mais BPO é adicionado. O aumento da intensidade do pico correspondente ao carbono quaternário (b') é mais evidente nas amostras com razão de $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 2,0$, provavelmente devido ao número maior de grupos metacrilato disponíveis para serem polimerizados. Este comportamento é consistente com a redução do período de indução e do tempo de gel (t_{gel}) observadas pelas medidas reológicas (Fig. 4.3). Estes resultados já eram esperados, uma vez que a função do BPO como iniciador térmico é produzir radicais para a polimerização, diminuindo os efeitos de inibição e retardação³⁷.

A presença do pico a 51 ppm (d) é atribuída ao carbono pertencente a grupos metóxi não condensados existentes no TMSM⁷². A intensidade deste pico é praticamente invariante com o teor de BPO, confirmando mais uma vez a conservação destes grupos durante a polimerização orgânica.

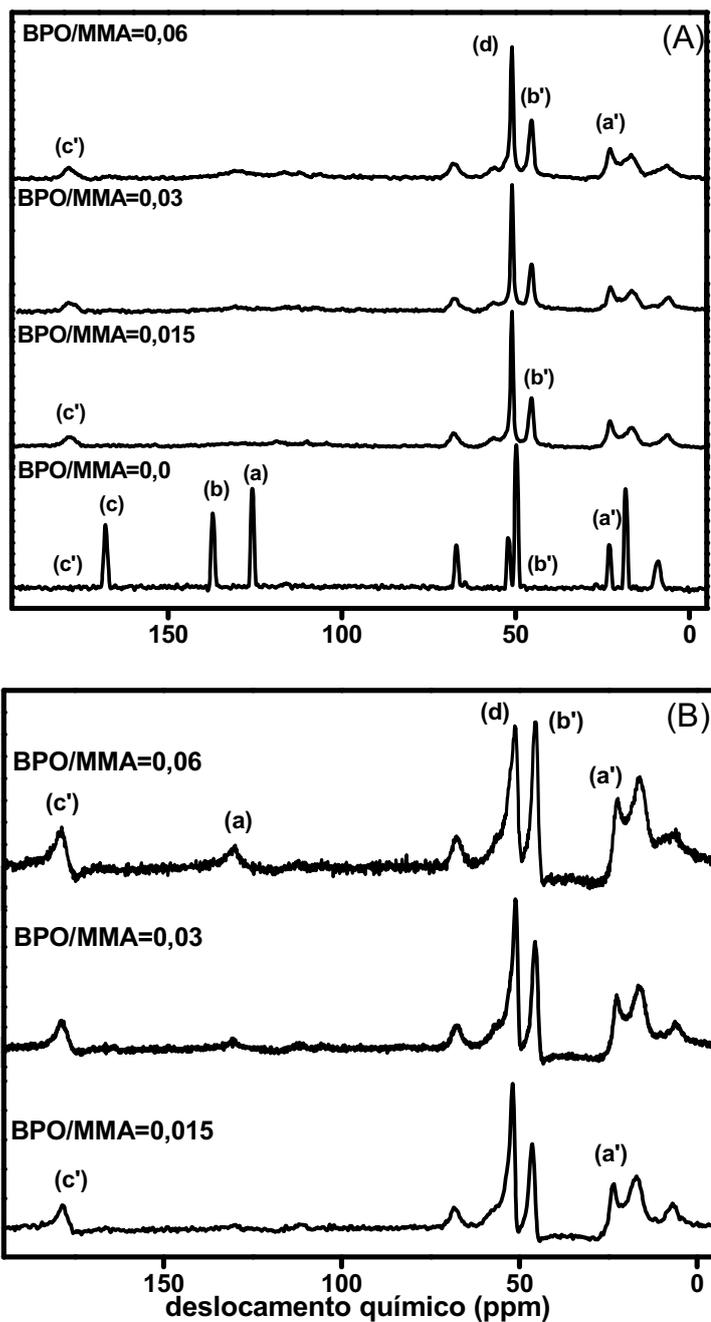


Figura 4.4. Espectro de RMN do ^{13}C de amostras secas polimerizadas do híbrido MMA/TMSM para razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 1$ (A) e 2 (B) em função do teor de BPO. Um sol híbrido (MMA/TMSM) sem adição de BPO ($[\text{BPO}]/[\text{MMA}] = 0$) é apresentado como referência (A).

É importante notar que a reação de polimerização não é completa, pois se observa a presença de grupos metacrilato livres ou não polimerizados (pico a 126 ppm (a)), o que foi confirmado por medidas de DSC. As curvas DSC apresentadas na figura 4.5 (a) mostram a presença de picos exotérmicos a $\sim 147^{\circ}\text{C}$, atribuídos a polimerização dos carbonos vinílicos dos grupos metacrilato quando as amostras híbridas secas ($[\text{MMA}]/[\text{TMSM}]=1,0$) são aquecidas pela primeira vez. O pico de polimerização é menos intenso nas amostras híbridas preparadas com pouca quantidade de BPO ($[\text{BPO}]/[\text{MMA}]=0,015$). Este resultado é consistente com o espectro de RMN do ^{13}C para a mesma amostra, a qual não se observa a presença do pico a 126 ppm (fig.4.4). Ao efetuar uma segunda corrida, o mesmo pico de polimerização não é observado (fig. 4.5 (b)), confirmando o caráter irreversível esperado para a polimerização. Além disto, as curvas sugerem que a polimerização só pode ser completada quando as amostras forem submetidas a um tratamento térmico com temperaturas superiores a 147°C .

Por outro lado, a análise térmica por DSC possui baixa sensibilidade em relação a técnicas como a análise termo-mecânica, o que impossibilitou determinar com precisão a temperatura de transição vítrea (T_g) de algumas amostras híbridas. Entretanto, uma mudança da linha base em aproximadamente 155°C para amostra com razão $[\text{BPO}]/[\text{MMA}]= 0,03$ é observada. Esta mudança caracteriza a T_g que está associada à mobilidade das cadeias poliméricas no híbrido. Devido as interações fortes entre as fases orgânica e inorgânica na razão de $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}]=1,0$, a mobilidade do PMMA é seriamente restringida pelas espécies siloxano que promovem a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de PMMA.

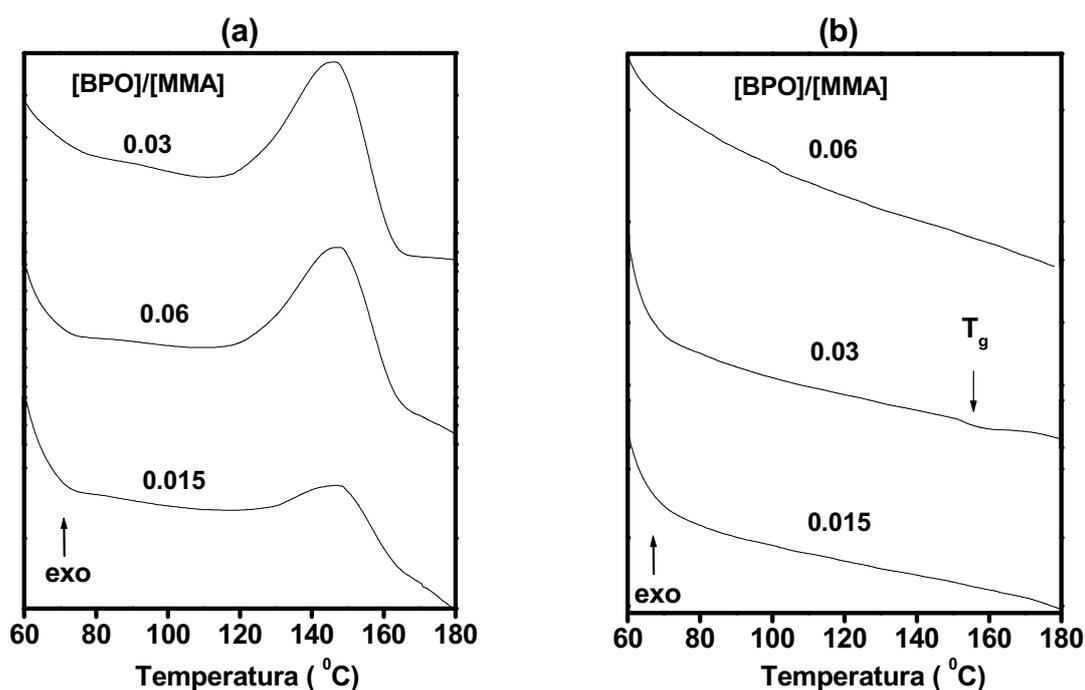


Figura 4.5. Curvas de DSC de materiais híbridos $[MMA]/[TMSM]= 1,0$ na primeira (a) e segunda (b) corridas em função do teor de BPO.

A partir destas informações, as amostras híbridas foram tratadas a 160 °C por 3 h na tentativa de completar a polimerização dos grupos metacrilato. De fato, estudos anteriores com filmes a base de TMOS e TMSM⁷³ mostraram que o tratamento térmico a 160 °C por 3 h leva à polimerização radicalar livre das ligações C=C existentes no TMSM. A figura 4.6 mostra a curva de DSC para uma amostra tratada termicamente ($[MMA]/[TMSM]= 1,0$ e $[BPO]/[MMA]= 0,06$) onde se nota a inexistência do pico exotérmico atribuído à polimerização dos carbonos vinílicos. Medidas de RMN do ¹³C confirmaram o aumento do grau de polimerização pelo aumento da intensidade do pico a 45 ppm (b') (gráfico inserido).

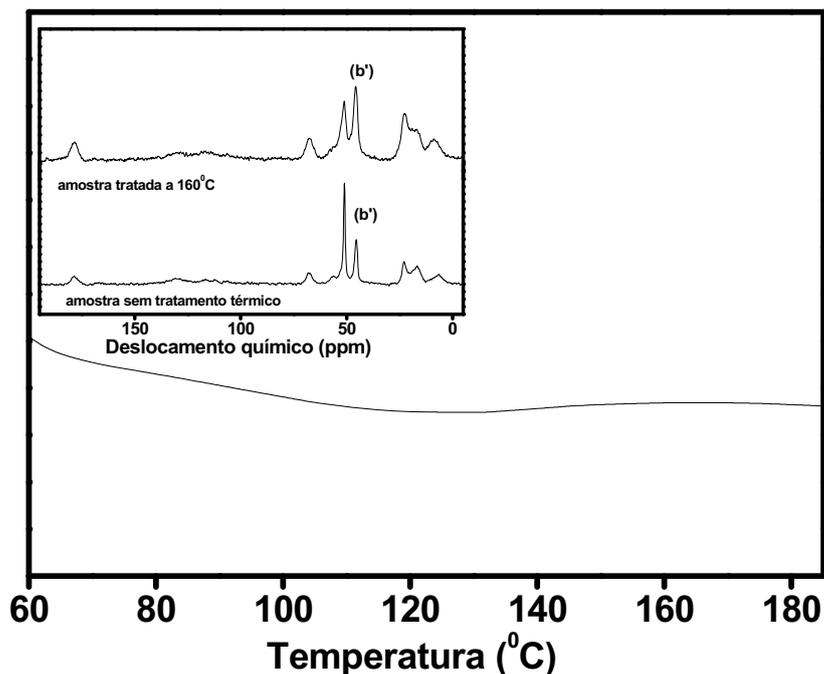


Figura 4.6. Curva de DSC para uma amostra híbrida tratada termicamente a 160 °C por 3 h ([MMA]/[TMSM]= 1,0 e [BPO]/[MMA]=0,06). O gráfico inserido mostra espectros de RMN do ^{13}C para a mesma amostra antes e após do tratamento a 160 °C.

4.3 EFEITO DO TEOR DO MMA

A figura 4.7 mostra a evolução dos módulos de armazenagem G' e de perda G'' , da viscosidade (η^*) e do ângulo de fase δ , para o híbrido MMA/TMSM com razão [BPO]/[MMA]=0,06 em função do teor de MMA. Independente da quantidade de MMA, a forma dos reogramas é semelhante às descritas no início deste capítulo (Fig. 4.2). Com o aumento do teor de MMA, observa-se uma maior dispersão nos pontos experimentais, isto é devido à geometria de medida utilizada (cone-placa), que impossibilita o controle eficiente das perdas por evaporação de um fluido de alta pressão de vapor e de baixa viscosidade como o MMA, influenciando conseqüentemente na resolução das curvas obtidas.

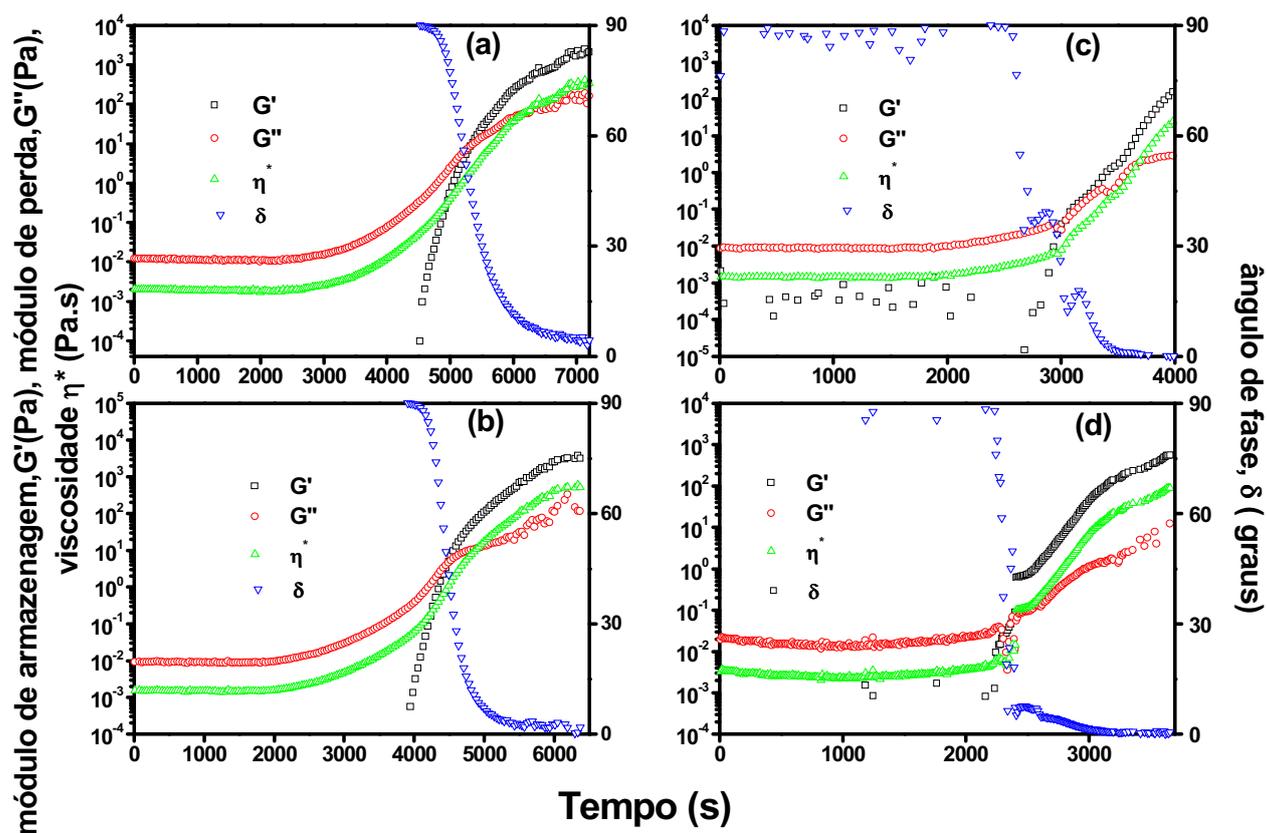


Figura 4.7. Evolução temporal das propriedades reológicas durante a polimerização do híbrido MMA/TMSM com razão $[BPO]/[MMA] = 0,06$ em função do teor de MMA: (a) sem MMA; (b) $[MMA]/[TMSM] = 0,5$; (c) = 1,0 e (d) = 2,0.

O principal efeito observado com o aumento de MMA foi a diminuição do tempo de gel (t_{gel}) (Fig. 4.8), indicando que a taxa de polimerização aumenta com a adição de monômeros (MMA) ao sol inicial. Este comportamento é consistente com a cinética de primeira ordem esperada para a polimerização de radicais vinílicos em soluções diluídas³⁷.

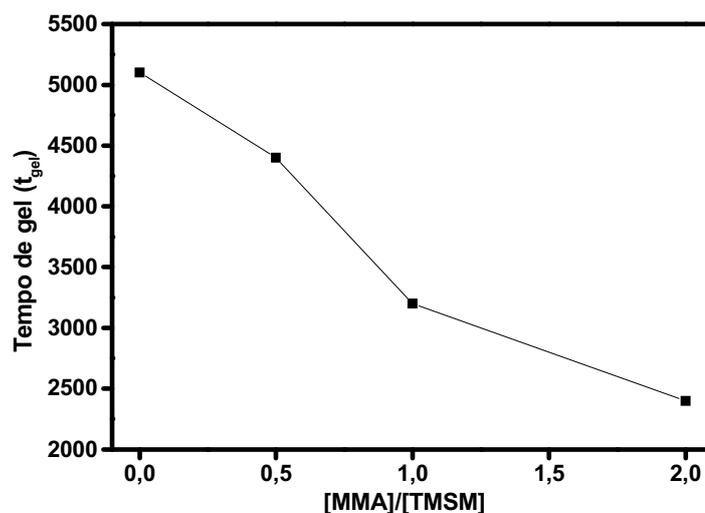


Figura 4.8. Tempo de gelatinização (t_{gel}) em função do teor de MMA na polimerização do híbrido MMA/TMSM (razão $[BPO]/[MMA]=0,06$)

A figura 4.9 mostra os espectros de RMN do ^{13}C de polímeros secos obtidos a partir do híbrido MMA/TMSM com BPO na razão $[BPO]/[MMA]=0,06$, em função do teor de MMA. Como já foi mencionado, observa-se a presença de picos intensos a 45 e a 177 ppm atribuídos ao carbono quaternário (b') e a carbonila ligada a átomos de carbono alifático (c'), respectivamente. A intensidade dos picos a 45 ppm aumenta com o teor de MMA, enquanto o pico a 177 ppm é praticamente invariante, indicando o avanço das reações de polimerização a medida que mais monômeros MMA é adicionada a mistura MMA/TMSM. Estes resultados são consistentes com a evolução das propriedades reológicas (Fig. 4.7) que revelou uma redução do período de indução e do tempo de gel (t_{gel}) (Fig. 4.8) com aumento do teor de MMA.

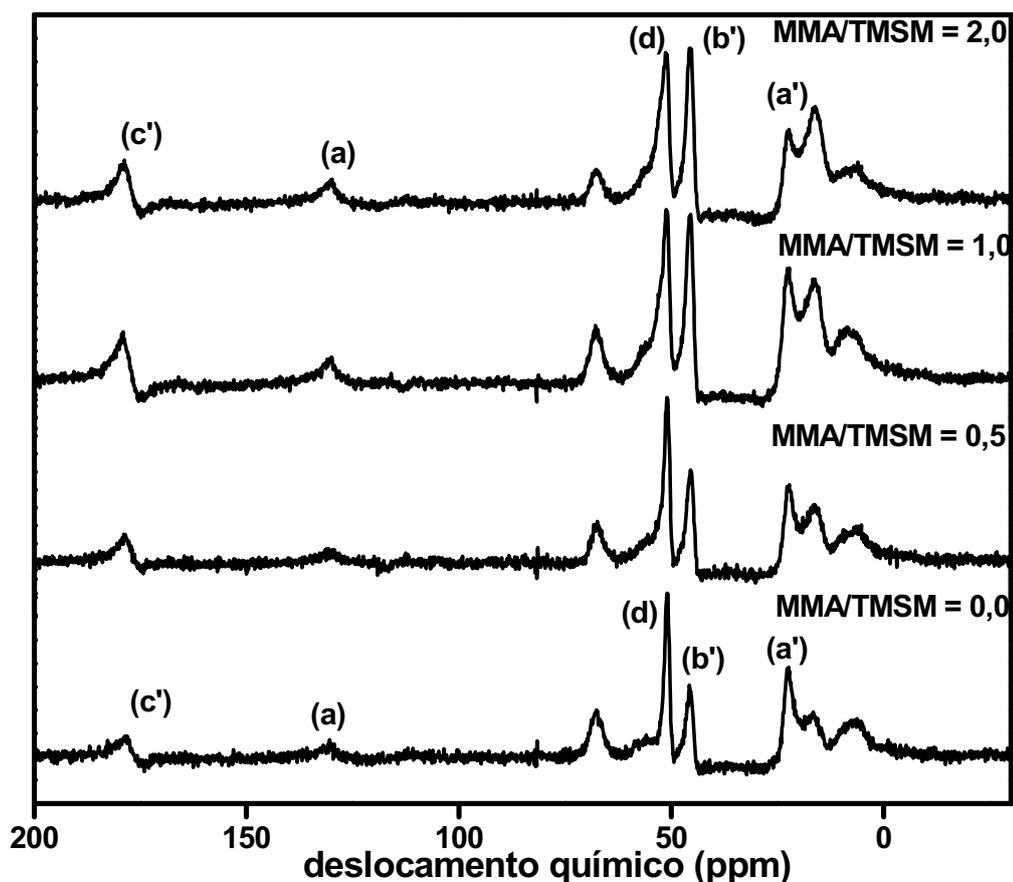


Figura 4.9. Espectros de RMN do ^{13}C dos polímeros secos resultantes da polimerização da mistura MMA/ TMSM, em função do teor de MMA.

O avanço das reações de polimerização foi seguido por medidas de SAXS. A figura 4.10 mostra as curvas de SAXS medidas durante a reação de polimerização dos grupos metacrilato, em amostras com diferentes teores de MMA ($[\text{BPO}]/[\text{MMA}]=0,06$). Todas as curvas na região de q estudada não apresentam picos de correlação atribuídos a presença de nanopartículas de siloxano, este resultado é consistente com as medidas de RMN de ^{29}Si (fig.4.1) e ^{13}C onde se observa, respectivamente, a presença de T^0 e a invariação da intensidade do pico a 51 ppm (d) atribuído ao carbono dos grupos metóxi ligados ao silício. Uma vez que água não foi adicionada ao sistema, não há hidrólise e condensação desses grupos metóxi. O espalhamento provavelmente se dá pelo contraste entre a densidade

eletrônica do monômero (metacrilato de metila) e do polímero. Conforme os monômeros são polimerizados, a intensidade aumenta até a fase polimérica ser majoritária, então há uma perda de contraste e a intensidade diminui. Nota-se que o tempo de máxima intensidade diminui com a adição de MMA ao sistema, ou seja, a formação do polímero aumenta com o teor de monômero existente no meio reacional, corroborando com as medidas reológicas, que indicaram que a taxa de polimerização aumenta com a adição de monômeros (MMA) ao sol inicial, causando a diminuição do t_{gel} (Fig.4.8).

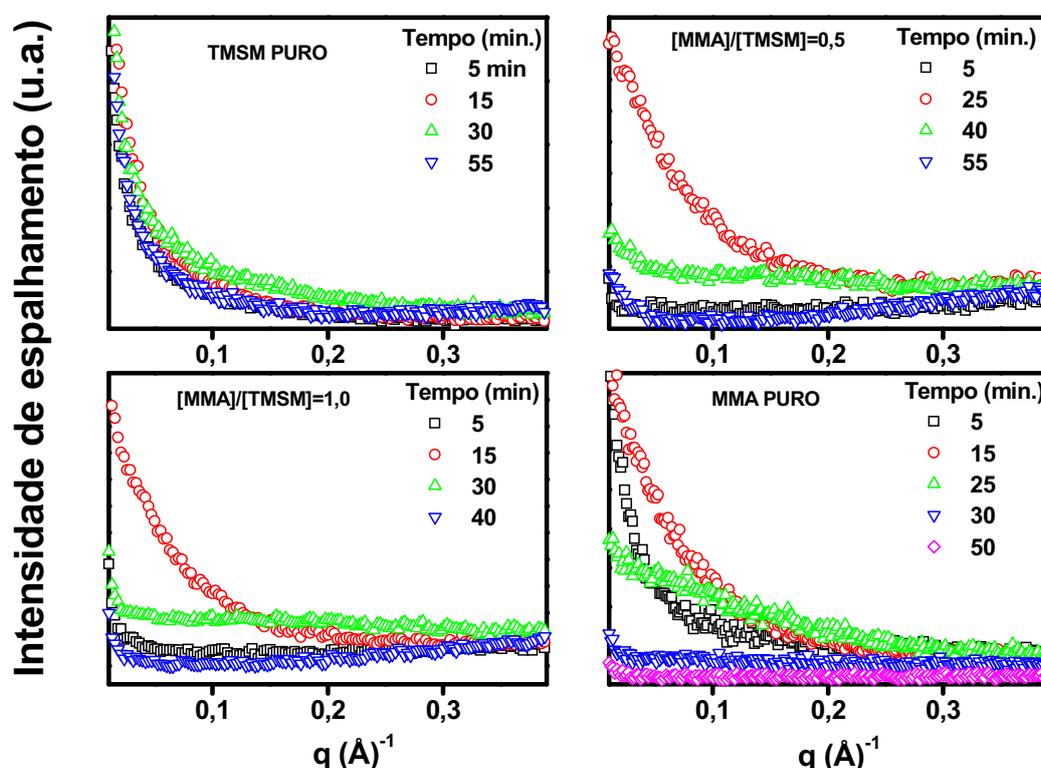


Figura 4.10. Intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) durante a polimerização de amostras com diferentes teores de MMA.

Assim como visto para o estudo do teor de BPO, a polimerização das amostras híbridas com aumento do teor de MMA adicional também não é completa, pois ainda nota-se a presença de grupos metacrilato livres ou não polimerizados (pico a 126 ppm (a)) que aumentam conforme mais MMA é adicionado ao sistema.

As curvas de DSC mostradas na figura 4.11 confirmaram a presença de grupos metacrilato não polimerizados nas amostras estudadas. As formas das curvas são essencialmente as mesmas das curvas da figura 4.5 (a) (estudo do teor de BPO), com a presença de um pico exotérmico irreversível a $\sim 147^{\circ}\text{C}$. O pico não é mais observado quando aquecido pela segunda vez (Fig. 4.11 (b)), indicando que a polimerização do gel seco não é completa, sendo necessário submeter as amostras híbridas secas a temperaturas superiores a 147°C para que isto ocorra.

A temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras também foi determinada, sendo apresentada na figura 4.11 (b). Os resultados mostram uma diminuição da T_g com aumento do teor de MMA. A T_g , como já discutido, está relacionada à mobilidade das cadeias de PMMA. Híbridos com razões $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] < 1,0$ apresentam interações fortes entre as fases (formação de ligações cruzadas), com isso, as espécies siloxano dificultam a mobilidade das cadeias, refletindo no aumento da temperatura de transição vítrea para estes híbridos. Limitações do equipamento de DSC, como baixa sensibilidade, impossibilitaram a obtenção da T_g para a amostra sem MMA, uma vez que nestas condições, os grupos metacrilato estão ligados diretamente às espécies siloxano tendo seu movimento muito mais restringido e, portanto, tende a um valor maior de T_g que não foi possível medir com o equipamento disponível.

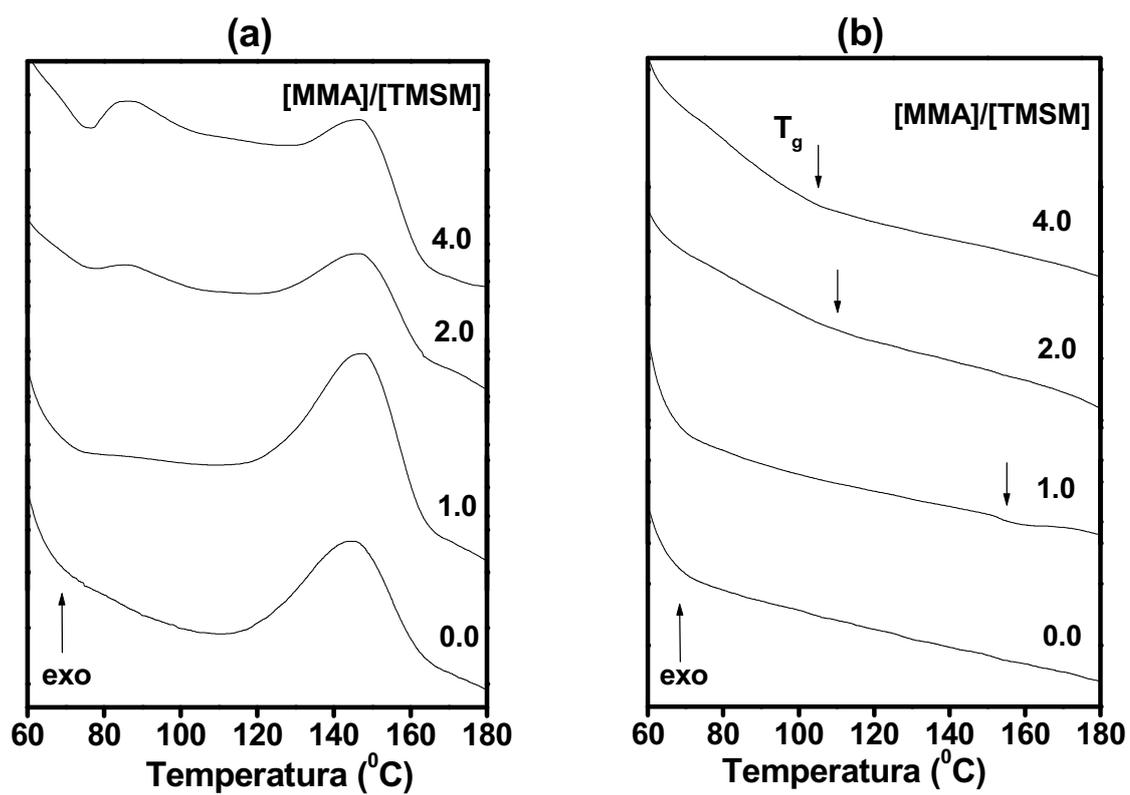


Figura 4.11. Curvas de DSC dos xerogéis preparados com diferentes razões [MMA]/[TMSM]. (a) primeira e (b) segunda corridas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estudo de formação de materiais híbridos siloxano-PMMA

5.1 INTRODUÇÃO

As características físico-químicas dos materiais híbridos siloxano-poli(metacrilato de metila) (PMMA) podem ser modificadas de acordo com as condições de síntese. Nos capítulos precedentes foram discutidos os resultados do estudo sistemático das reações de polimerização orgânica e de hidrólise e condensação da parte inorgânica objetivando o entendimento da contribuição de cada uma destas reações na estrutura do material final. Este capítulo enfoca o estudo da formação do material híbrido, onde as reações acima citadas ocorrem concomitantemente. Técnicas como espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), RMN e medidas reológicas foram utilizadas para elucidar os aspectos estruturais desses materiais.

5.2 ESTUDO REOLÓGICO DA TRANSIÇÃO SOL-GEL

A evolução das propriedades reológicas durante a transição sol-gel dos híbridos siloxano-PMMA foi monitorada para uma amostra contendo o iniciador de polimerização radicalar do MMA (BPO) e solução aquosa ácida (pH 3) para catalisar a hidrólise do TMSM. As proporções utilizadas foram: $[MMA]/[TMSM]=1,0$, $[BPO]/[MMA]=0,03$ e $[H_2O]/[TMSM]=3,5$. Para simplificação, a amostra será nomeada como M1P3.

A figura 5.1 apresenta a evolução temporal dos módulos de armazenagem (G') e de perda (G''), da viscosidade (η^*) e do ângulo de fase (δ) para o material híbrido siloxano-PMMA M1P3. A forma do reograma é semelhante às descritas no capítulo anterior (estudo do teor de BPO e MMA), onde os períodos de indução, polimerização e pós-polimerização são observados. Este resultado revela que as reações de polimerização dos grupos metacrilato existentes no híbrido são

responsáveis pela estruturação do material, uma vez que as reações de hidrólise e condensação do TMSM não levam a evolução temporal das propriedades reológicas.

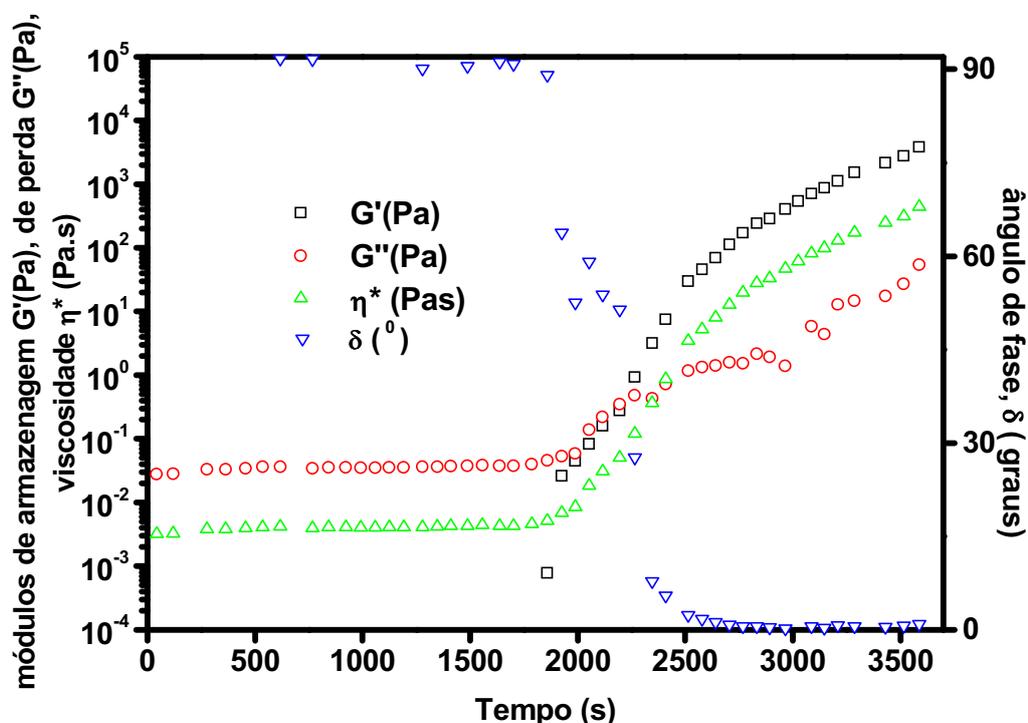


Figura 5.1. Evolução temporal dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), da viscosidade (η^*) e do ângulo de fase (δ) para o híbrido siloxano-PMMA M1P3.

O crescimento pronunciado do módulo de armazenamento (G') e a diminuição do ângulo de fase de 90° para 0° observada durante o período compreendido entre 2000 e 2500 s é característico de uma transição sol - gel. O tempo de gel (t_{gel}) observado nesta região é de importância decisiva para o processamento dos materiais e para a aplicação de modelos cinéticos de agregação e crescimento, sendo a sua definição um assunto de intensas discussões. O critério mais aceito foi proposto por Winter *et al.*⁷⁴, em que o t_{gel} é definido como sendo o tempo na qual o valor de $\tan \delta$ é independente da freqüência de solitação oscilatória. Assim sendo, as curvas de $\tan \delta$ em função do tempo medidas a várias freqüências, tem uma intersecção comum no t_{gel} .

A evolução temporal de $\tan \delta$ em diferentes frequências durante a transição sol-gel dos híbridos siloxano-PMMA é mostrada na figura 5.2. As curvas experimentais apresentam uma dispersão no ponto de intersecção. Neste caso, o desvio padrão (s) da média de $\tan \delta$ ($\langle \tan \delta \rangle$) a diferentes frequências de oscilação pode ser usado como uma ferramenta estatística para determinar t_{gel} . O tempo de gel, t_{gel} , é definido como o tempo correspondente ao mínimo da curva $\log (s/\langle \tan \delta \rangle)$ em função do tempo⁷⁵. O gráfico inserido na figura 5.2 mostra a aplicação deste método na determinação do t_{gel} . O mínimo observado encontra-se em 2370 s para o híbrido siloxano-PMMA.

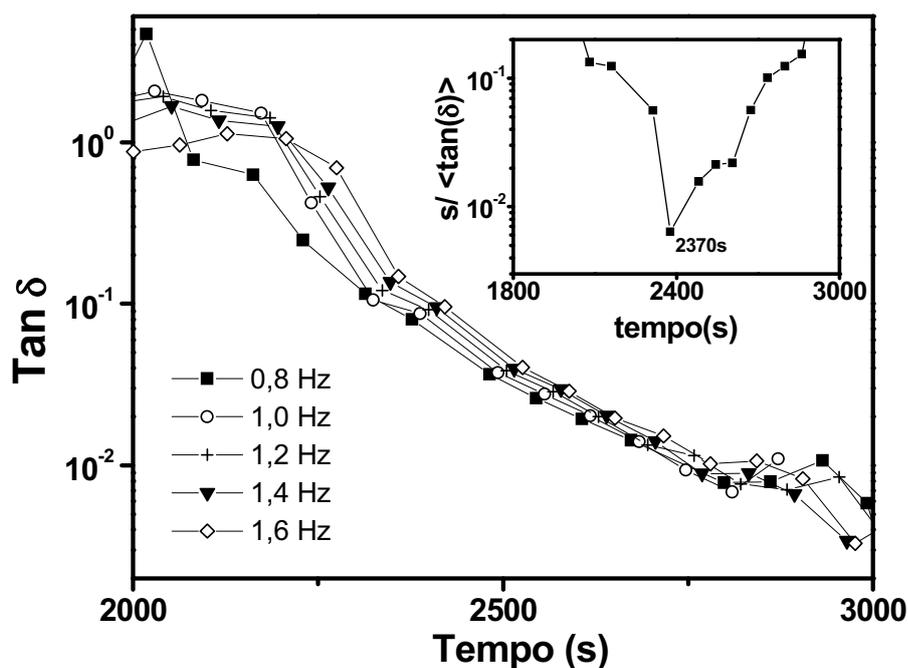


Figura 5.2. Determinação do tempo de gelatinização (t_{gel}) a partir da variação de $\tan \delta$ versus o tempo. O gráfico inserido mostra o método estatístico.

5.2.1 MECANISMO DE CRESCIMENTO E AGREGAÇÃO

Para conhecer os mecanismos de crescimento das espécies polimerizadas nos géis híbridos foram aplicados dois modelos propostos por Pope e Mackenzie⁷⁶ para descrever a evolução temporal da viscosidade durante a transição sol-gel: o

modelo de crescimento quase linear (MCQL) de macromoléculas e o modelo de crescimento fractal (MCF). No primeiro modelo, o grau de ramificação e de ligações cruzadas deve ser desprezível, o que não é o caso do modelo de crescimento de estruturas fractais. Ambos os modelos podem fornecer informações sobre a evolução estrutural através do monitoramento da viscosidade em função do tempo. Outro modelo que pode ser aplicado é o da teoria de percolação escalar, proposto por De Gennes⁷⁷ que descreve a divergência de muitas propriedades próximo ao ponto de gel.

O modelo de crescimento quase linear (MCQL) combina a equação cinética de gelatinização proposta por Bertchold⁷⁸ e a equação de Flory⁷⁹ para a viscosidade de polímeros lineares:

$$\ln(\eta) = [\ln(A) + m \cdot \ln(\Omega)] + m \cdot \ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (5.1)$$

onde A e m são constantes, α é o tempo reduzido de gelatinização ($\alpha = t/t_{\text{gel}}$) e Ω está relacionado com a massa molecular inicial do precursor híbrido (M_0) e com a funcionalidade (f) das espécies. Note que o termo $[\ln(A) + m \cdot \ln(\Omega)]$ é o valor de viscosidade para $\alpha = 0,5$, desta forma, através da medida da evolução temporal da viscosidade, os valores de A, m e Ω podem ser obtidos. A funcionalidade pode ser determinada por:

$$f = \frac{2M_0}{\Omega} + 2 \quad (5.2)$$

A figura 5.3 mostra a evolução temporal da viscosidade em função de $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ para o híbrido siloxano-PMMA M1P3, empregando as coordenadas bilogarátmicas da equação linearizada proposta por Pope e Mackenzie (Eq. 5.1). A curva pode ser aproximada por duas porções lineares. Para a região 1, o ajuste por regressão linear (linha contínua) e o valor do intercepto em $\alpha = 0,5$, levam a uma

funcionalidade de 2,0. Este resultado, indica a ocorrência de um crescimento linear durante o primeiro estágio da transição sol-gel, que pode ser consequência tanto da formação de cadeias de PMMA individuais como do crescimento de macromoléculas híbridas. Se a última hipótese for verdadeira, espera-se observar a presença de espécies siloxano com baixo grau de condensação para estes materiais híbridos.

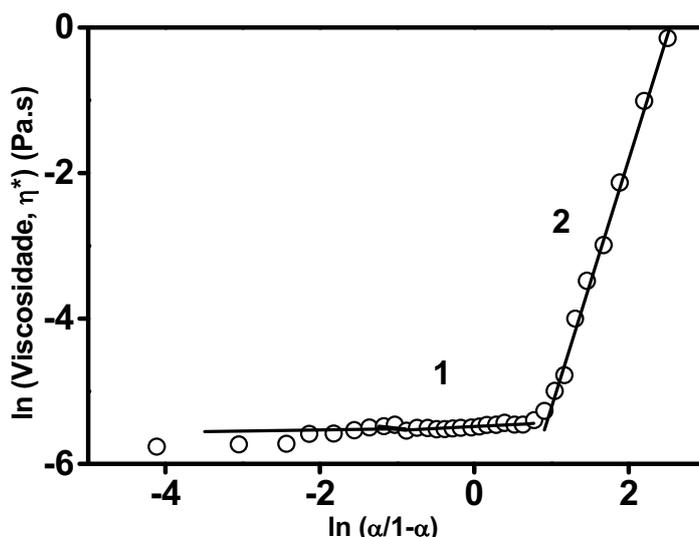


Figura 5.3. Viscosidade (η^*) graficada na coordenada do modelo de crescimento quase linear. A linha contínua mostra o ajuste por regressão linear

Dessa maneira, um gel seco da amostra M1P3 foi obtido para determinar o grau de condensação das espécies siliciosas a partir de medidas de RMN do ^{29}Si . A figura 5.4 mostra o espectro de RMN do estado sólido do ^{29}Si do xerogel. O espectro apresenta três picos associados a presença de espécies T^1 , T^2 e T^3 . As proporções de cada espécie foram obtidas a partir da área integrada dos picos, resultando em 29, 60 e 11% de T^1 , T^2 e T^3 , respectivamente. O grau médio de condensação obtido é 61%. Este baixo grau de condensação e a maior proporção de unidades T^2 , indicam que o híbrido seco é formado principalmente por estruturas híbridas lineares, o que é concordante com a ocorrência do crescimento linear durante a

primeira etapa da transição sol-gel. A menor proporção de unidades T³ indicam uma pequena população de estruturas híbridas ramificadas.

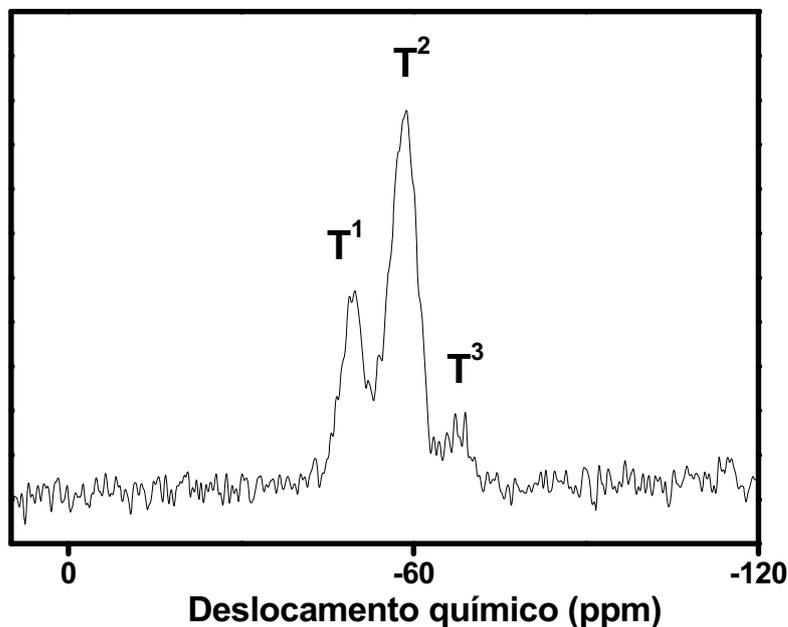


Figura 5.4. Espectros de RMN de ²⁹Si de amostra seca do híbrido siloxano-PMMA M1P3.

O segundo regime linear (região 2 na figura 5.3) permite igualmente o uso do modelo de crescimento linear para estimar a funcionalidade da polimerização. Esta abordagem resulta em um valor absurdo ($f > 500$), indicando que o crescimento não é de natureza linear. Na realidade este valor de funcionalidade indica a existência de interconexões entre macromoléculas para formar uma estrutura emaranhada. Este crescimento pode ser analisado usando o modelo de Pope e Mackenzie que descreve o aumento da viscosidade específica (η_{sp}) durante a formação de estruturas fractais com dimensão D:

$$\ln(\eta_{sp}) = \ln(QL/\rho_0) + (3 - D)r\alpha \quad (5.3)$$

onde $\eta_{sp} = (\eta^* - \eta_0)/\eta_0$ é a viscosidade específica, η_0 a viscosidade do solvente, L uma constante de forma geométrica, ρ_0 a densidade das partículas primárias ou

monômeros que constituem a estrutura fractal, Q a concentração em massa do monômero e r a constante de crescimento.

O logaritmo da viscosidade específica em função do tempo reduzido ($\alpha = t/t_{gel}$) para a amostra M1P3 é apresentado na figura 5.5. A curva apresenta uma região linear consistente com a dependência prevista pela Eq. 5.3. Essa dependência linear é observada para valores de $\alpha > 0,76$, sugerindo que neste estágio da transformação sol-gel ocorre o crescimento de estrutura do tipo fractal. A formação de estruturas ramificadas implica na existência de espécies contendo mais de dois grupos reativos que participam desta etapa de polimerização. Isto é consistente com a presença das unidades T^2 revelada no espectro de RMN (fig. 5.4). O crescimento de cadeias ramificadas pode levar à formação de uma rede tridimensional e na variação marcante das propriedades viscoelásticas associadas à formação do gel.

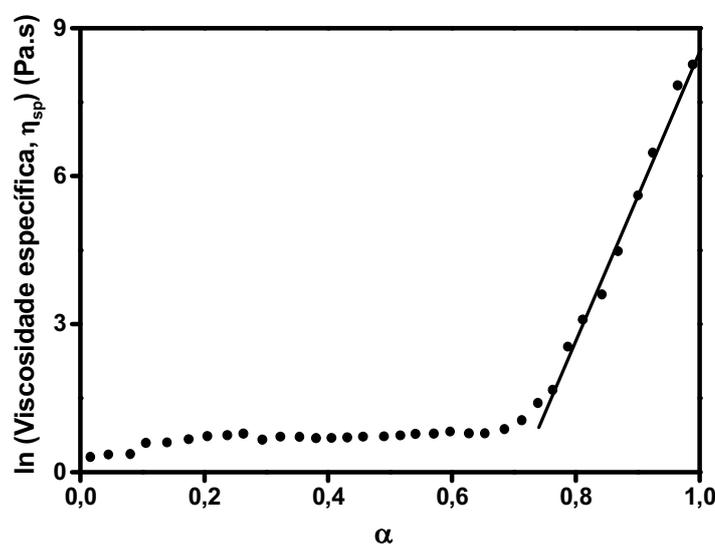


Figura 5.5. Viscosidade específica (η_{sp}) em função do tempo reduzido $\alpha = t/t_{gel}$. A linha contínua obtida por regressão linear mostra a validade da Eq. 5.3.

A evolução das propriedades dinâmicas dos híbridos durante o período do regime de crescimento fractal ($\alpha > 0,9$) pode ser descrito pela teoria da percolação. A teoria de percolação⁷⁷ descreve a divergência de muitas propriedades do sistema

próximas da transição sol-gel. Leis escalares universais estabelecem a divergência dos módulos de perda, G'' e de armazenagem, G' próximo do ponto de gel:

$$G''(p) \approx \left(\frac{p_c - p}{p_c} \right)^{-\kappa} \quad \text{para } p < p_c \quad (5.4)$$

$$G'(p) \approx \left(\frac{p - p_c}{p_c} \right)^{\mu} \quad \text{para } p > p_c \quad (5.5)$$

onde o parâmetro de controle, p , é proporcional à fração de reagentes consumidos ou a fração de ligações formadas e p_c é o parâmetro crítico correspondente ao valor limite, no qual a primeira macromolécula infinita aparece. Os expoentes críticos κ e μ , são universais e independem da natureza do sistema. Na prática, medidas viscoelásticas de géis mostram que os valores κ e μ , dependem do sistema⁷⁷. Para géis químicos, onde a reação avança regularmente com o tempo, a razão $(p-p_c)/p_c$ é geralmente substituída por $(t-t_{gel} / t_{gel})$ próximo ao tempo de gel (t_{gel})⁸⁰.

A validade do modelo de percolação para descrever a evolução do sistema próximo a t_{gel} foi testada. A figura 5.6 apresenta o gráfico bilogarítmico de G' e G'' em função de $(t - t_{gel})/t_{gel}$ e $(t_{gel} - t)/t_{gel}$ para a amostra M1P3. Os expoentes críticos μ e κ foram determinados pelos coeficientes angulares dos segmentos de retas aplicando as Eq. 5.4 e 5.5, obtendo-se $\mu = 1.91$ e $\kappa = 0.76$. Estes valores estão de acordo com os expoentes previstos pela teoria de percolação proposta por De Gennes ($\mu = 1.94$ e $\kappa = 0.75$)⁷⁷. A incerteza nos valores desses expoentes deve-se principalmente, à imprecisão do valor de t_{gel} e à dificuldade na escolha do melhor intervalo para o ajuste da regressão linear. Estes resultados mostram que a teoria de percolação pode descrever a evolução das propriedades reológicas do híbrido siloxano-PMMA M1P3 no último estágio da transição sol-gel.

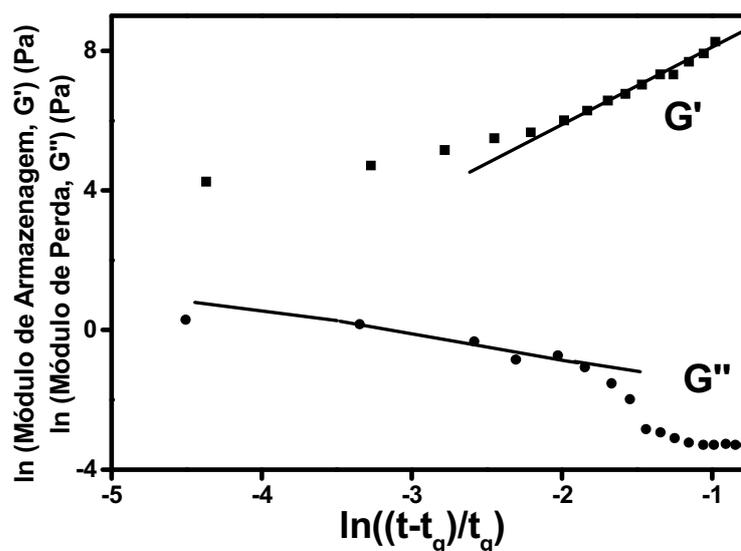


Figura 5.6. Evolução temporal do módulo de armazenamento (G') e de perda (G'') apresentado em gráfico bilogarítmico. As linhas contínuas mostram os ajustes por regressão linear que evidencia a validade do modelo de percolação (Eq. 5.4).

A partir da aplicação dos modelos de crescimento baseados na evolução da viscosidade e na teoria de percolação, foi possível descrever o crescimento das cadeias híbridas até a formação de uma rede percolada durante a gelatinização do híbrido siloxano-PMMA M1P3. A figura 5.7 apresenta um esquema das etapas de crescimento. Inicialmente as moléculas híbridas estão dispersas na solução (a), a polimerização envolve espécies com funcionalidade 2 levando ao crescimento de cadeias com poucas ramificações e grande quantidade de espécies siliciosas pouco condensadas (T^2) (b), após o período inicial, ocorre a formação de cadeias ramificadas favorecendo a interconexão entre as macromoléculas (c) e a formação de uma rede percolada (d).

As curvas apresentadas representam os estágios nas quais variações mais importantes foram detectadas.

5.3.1 EFEITO DO pH

A figura 5.8 apresenta a evolução das curvas de SAXS em função do tempo decorrido após a adição de BPO ao sol híbrido pré-hidrolisado com solução aquosa ácida ($[H_2O]/[TMSM] = 3,5$) sem MMA adicional e pH 1. Dois regimes podem ser observados nas curvas: a presença desde do início da reação de um pico a $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ associado a correlação entre partículas primárias produzidas pelas reações de hidrólise e condensação (já discutido no cap. 3) e outro pico a $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ que se forma após 10 min da adição de BPO, podendo estar associado a correlação entre agregados maiores. A evolução temporal da forma da curva de SAXS revela a evolução complexa da nanoestrutura quando a hidrólise e a polimerização são promovidas em conjunto.

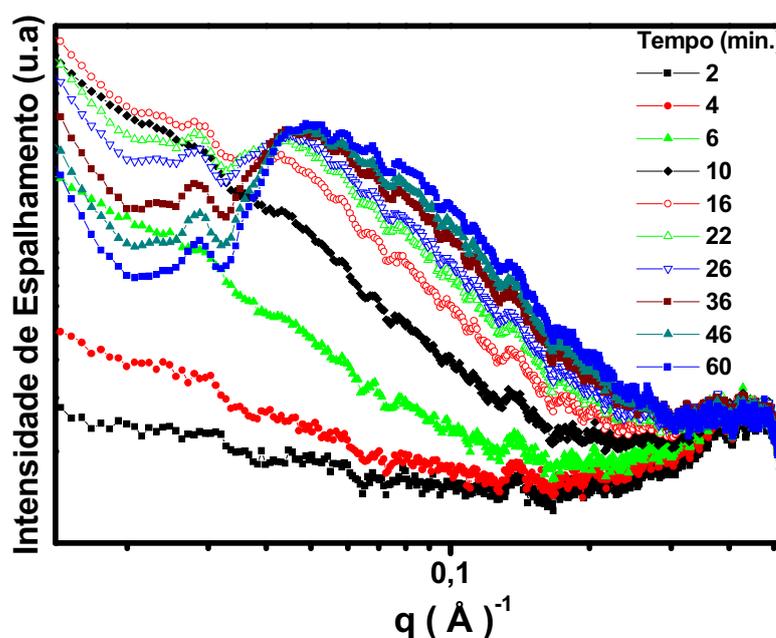


Figura 5.8. Curvas de SAXS (bilogarítmicas) em função do tempo decorrido da adição de BPO ao híbrido siloxano-PMMA sem MMA adicional preparado com água na razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$ e $[BPO]/[MMA] = 0,06$ a pH 1.

Para elucidar esta evolução complexa e permitir a aplicação do modelo estrutural, o estudo desta amostra foi dividido em duas etapas: na primeira, as transformações estruturais durante a formação das partículas de siloxano (oriundas das reações de hidrólise e condensação), sem adição do iniciador térmico foram estudadas *in situ* por SAXS. A segunda etapa consistiu na adição de BPO ao sol híbrido envelhecido e a evolução estrutural acompanhada *in situ* por SAXS. Esta etapa tem como objetivo principal, a obtenção de uma resolução melhor do pico de correlação a $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ (Fig. 5.8). Com isso, a evolução das curvas de SAXS e as informações nanoestruturais foram obtidas e comparadas.

A figura 5.9 apresenta a evolução das curvas de SAXS em função do tempo decorrido após a adição de solução aquosa ácida a pH 1 ao sol híbrido com $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}] = 3,5$, sem MMA adicional. Nota-se a presença do pico de correlação a $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ nos tempos iniciais de reação cuja posição se mantém constante durante todo o acompanhamento cinético. Contudo, o pico localizado a $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ não aparece, fortalecendo a hipótese de que sua presença está associada às reações de polimerização do MMA.

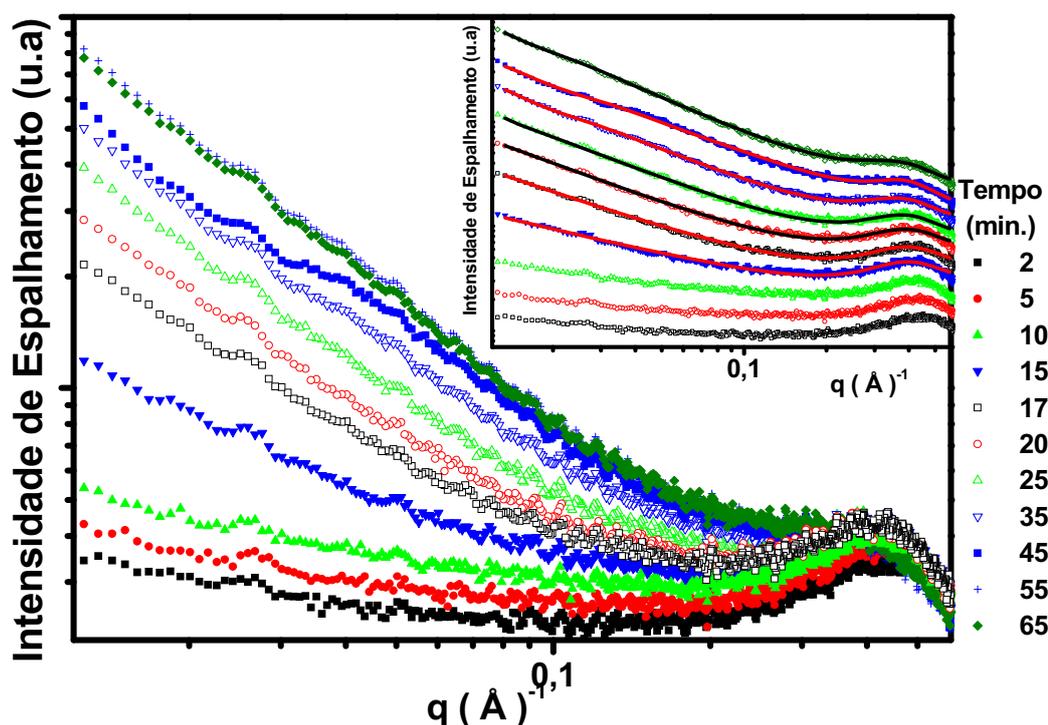


Figura 5.9. Curvas de SAXS (bilogármiticas) em função do tempo decorrido após a adição de solução aquosa ácida a pH 1 para um sol híbrido preparado com água na razão $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$, sem MMA adicional. O gráfico inserido na figura apresenta as mesmas curvas com as linhas contínuas que representam o ajuste do modelo de Beaucage. Para uma verificação melhor as curvas foram deslocadas na vertical.

O ajuste das curvas pelo modelo de Beaucage (gráfico inserido na figura) foi efetuado e mostra que a estrutura do sistema é hierárquica, formada por 2 níveis estruturais. Os parâmetros estruturais obtidos para o primeiro nível são apresentados na figura 5.10. O primeiro nível consiste de partículas com raio de giro médio próximo de 2,5 Å. A distância média de correlação entre as partículas aumenta nos primeiros 20 min após a adição de solução aquosa ácida de 11 a 13 Å.

O segundo nível estrutural é caracterizado pela dependência linear da intensidade com o vetor de espalhamento na região de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. O coeficiente angular das retas aumenta com o tempo até próximo de 1,0. Estes resultados revelam que os agregados formados pelas partículas primárias crescem linearmente

com o tempo de reação. Este crescimento afeta de alguma maneira as partículas primárias, pois conforme a contribuição do segundo nível aumenta (Fig. 5.9), o pico de correlação perde definição tendendo a ficar menos intenso a partir de 20 min. Esse fenômeno afeta o empacotamento das partículas, levando a diminuição do valor de k após 20 min de reação. Por outro lado, nos 20 min iniciais, tanto a distância média de correlação entre as partículas quanto o fator de empacotamento aumenta, o que não é de fácil entendimento, uma vez que o arranjo mais compacto das partículas tende a diminuir a distância entre elas. Esta inconsistência pode indicar uma mudança na forma geométrica das partículas, considerada esferoidal pelo modelo empregado.

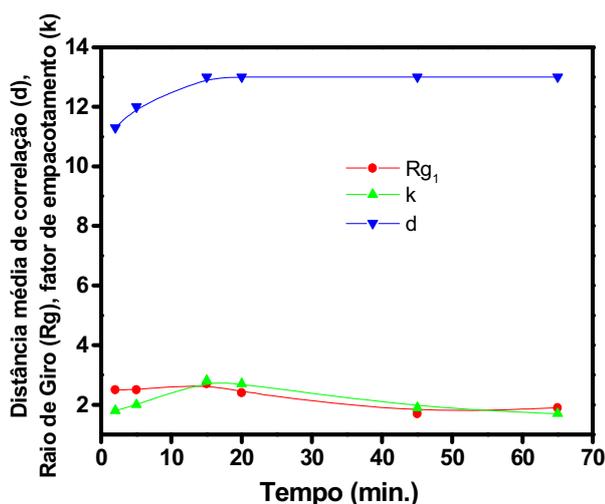


Figura 5.10. Evolução com o tempo dos parâmetros estruturais referentes ao primeiro nível para o sol híbrido preparado sem MMA a pH 1.

Após 12 h do início das reações de hidrólise e condensação, adicionou-se BPO à mesma amostra. Com a adição de BPO ao sistema, inicia-se a polimerização dos grupos metacrilato e conseqüentemente ocorrerá a estruturação do sistema. As mudanças estruturais foram acompanhadas *in situ* por medidas de SAXS, cujos resultados são apresentados na figura 5.11.

Durante a reação de polimerização do híbrido siloxano-PMMA, o pico de correlação observado na região de $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ não sofre mudanças significativas na posição e forma. Na região de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, as curvas obtidas no período inicial de reação ($t < 20 \text{ min}$) apresentam um patamar bem definido na região de q próximo a origem, o que caracteriza o espalhamento por um conjunto diluído de partículas ou agregados. Após 26 min de reação, nota-se mudanças consideráveis nas curvas de SAXS com o aparecimento de um pequeno máximo em torno de $0,04 \text{ \AA}^{-1}$. Este máximo pode ter origem na correlação espacial entre os agregados de partículas primárias de siloxano. A polimerização dos grupos metacrilato que no início estavam pendentes, pode impor uma aproximação entre os agregados que passam a ocupar uma distância média entre eles definida pelo tamanho das cadeias de PMMA.

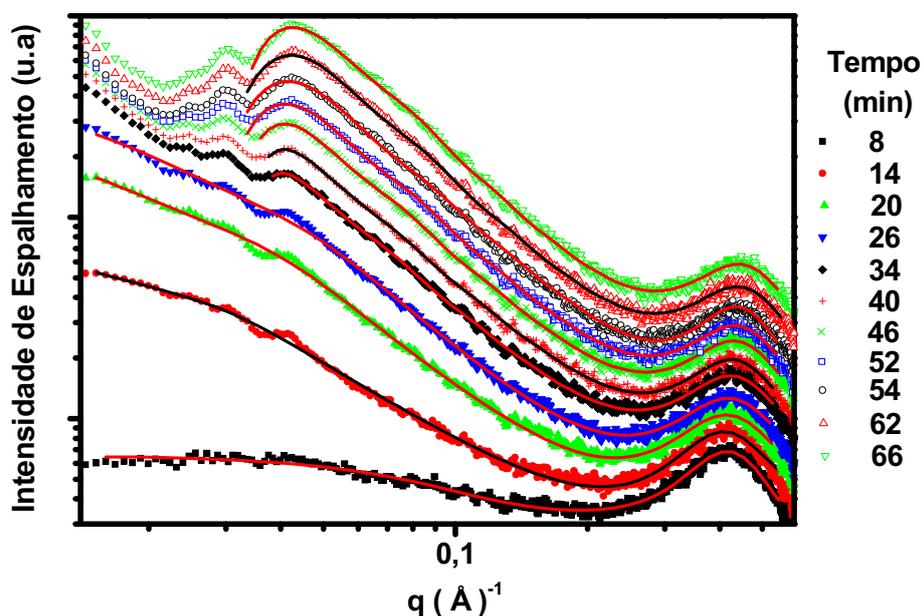


Figura 5.11. Curvas de SAXS (bilogarítmicas) em função do tempo decorrido da adição de BPO ao híbrido siloxano-PMMA sem MMA adicional preparado a pH 1. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Para analisar o efeito do pH, um sol híbrido foi preparado a pH 3 nas mesmas condições de síntese da amostra anterior ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMSM}]=3,5$ sem MMA). Neste pH,

as reações de hidrólise e polimerização foram promovidas em conjunto, adicionando o iniciador BPO ao sol híbrido pré-hidrolisado. A figura 5.12 apresenta a evolução das curvas de SAXS em função do tempo decorrido após a adição de BPO ao sol híbrido. As curvas experimentais apresentam as mesmas características do híbrido preparado a pH 1: um pico localizado na região de $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ e outro na região de q próximo a $0,04 \text{ \AA}^{-1}$, indicando que independentemente do pH, a polimerização dos grupos metacrilato promove uma aproximação dos agregados formados pelas partículas primárias de siloxano. Entretanto, a pH 3, nota-se o deslocamento do pico localizado a $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ para valores menores de q , indicando que a distância entre as partículas primárias de siloxano aumenta com o tempo no híbrido preparado a pH 3.

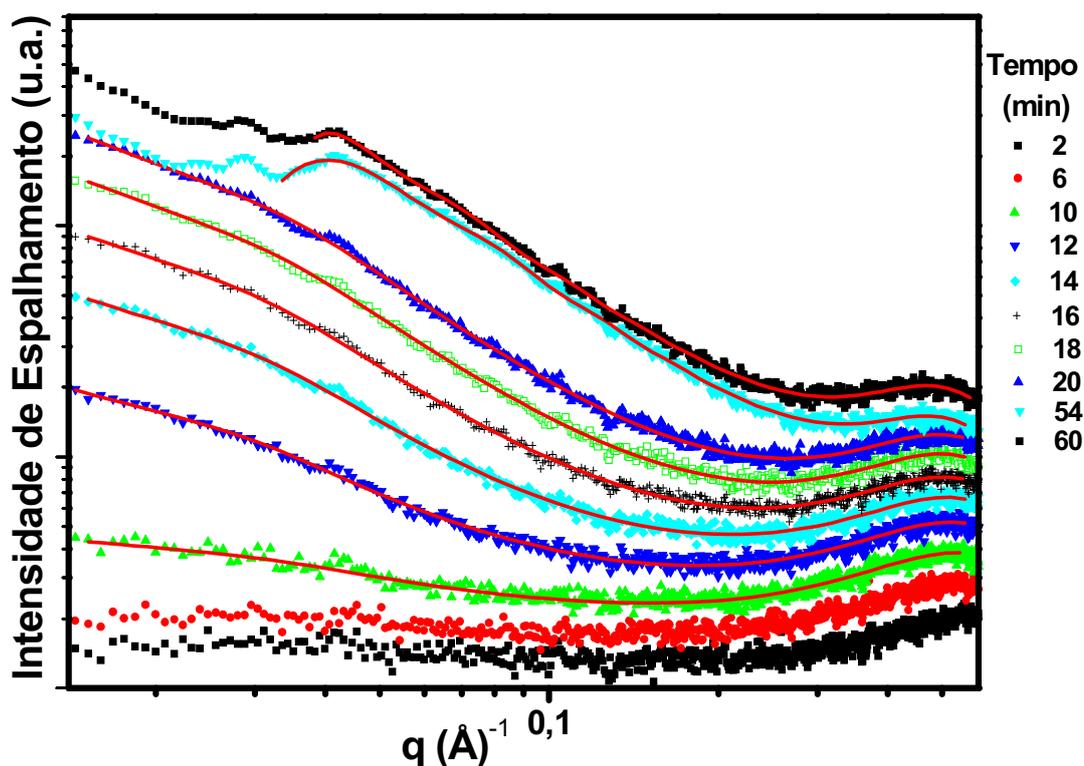


Figura 5.12. Curvas de SAXS (bilogárfmicas) em função do tempo decorrido da adição de BPO ao híbrido siloxano-PMMA sem MMA adicional preparado a pH 3. As linhas contínuas representam o ajuste pelo modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Para determinação dos parâmetros estruturais, as curvas de SAXS foram ajustadas usando a equação proposta por Beaucage considerando-se dois níveis em correlação espacial, ou seja, a correlação entre as partículas primárias e entre os agregados. O bom acordo entre este modelo e os resultados experimentais é evidente pelas linhas contínuas apresentadas nas figuras 5.11 e 5.12. O bom ajuste, inclusive do pico a valores de $q \sim 0,04 \text{ \AA}^{-1}$, confirma a existência de uma estrutura hierárquica constituindo de 2 níveis estruturais formados de partículas primárias e pelos agregados dessas partículas. Os agregados se correlacionam gerando o pico em $q \sim 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ para ambos os valores de pH.

A figura 5.13 apresenta a evolução com o tempo de polimerização dos parâmetros correspondentes aos dois níveis estruturais, ou seja: raio de giro R_{g1} , distância média de correlação d_n e o fator de empacotamento k_n , sendo $n=1$ relativo ao primeiro nível (partículas primárias) e $n=2$ corresponde ao segundo nível (agregados) estrutural do híbrido siloxano-PMMA preparado a pH 1 e 3 sem MMA adicional.

As informações estruturais obtidas pelo ajuste no primeiro nível revelam para o híbrido preparado a pH 1, uma invariância do fator de empacotamento, do tamanho do raio de giro das partículas e da distância de correlação com o avanço de reação após 20 min. Os valores dos parâmetros estruturais obtidos neste estágio estão próximos aos valores determinados após o término do acompanhamento das reações de condensação (Fig. 5.9), exceto o fator de empacotamento que apresenta valores superiores, isto pode resultar da existência de um número maior de partículas de siloxano no momento em que o BPO foi adicionado ao sistema, com isso a polimerização iniciou com um número maior de partículas formadas. Por outro lado, durante os 20 min iniciais, o fator de empacotamento e o raio de giro das

partículas primárias sofre uma pequena diminuição com o tempo de reação. Este comportamento sugere que novas partículas de menor tamanho estão sendo formadas, o que contribui para a diminuição dos valores médios de R_{g1} .

Para o híbrido preparado a pH 3 nota-se um aumento inicial da distância média, do raio de giro e do fator de empacotamento das partículas primárias indicando que neste pH, a velocidade de crescimento das partículas é mais lenta em relação ao híbrido preparado em pH 1. Estes resultados estão consistentes com os obtidos pelo acompanhamento por SAXS das reações de hidrólise e condensação neste pH (cap. 3), onde o mesmo comportamento foi observado.

Quanto ao segundo nível estrutural, para o híbrido preparado a pH 1, a correlação entre os agregados se inicia após 30 min de reação, mostrando que antes deste período, os agregados estão crescendo em número e tamanho, uma vez que o aumento do raio de giro é observado neste período. O avanço da reação após os primeiros 30 min leva à diminuição do raio de giro dos agregados R_{g2} e da distância média de correlação entre eles, enquanto o fator de empacotamento permanece constante. Isto sugere que os novos agregados formados neste estágio avançado são menores em tamanho resultando em diminuição dos valores médios de R_{g2} e d_2 .

Na amostra preparada a pH 3, o pico de correlação do segundo nível ($q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$) é observado somente após 50 min de reação, o que impossibilitou determinar uma evolução dos parâmetros mais abrangente. Entretanto, o ajuste das curvas nos tempos finais indicou uma distância média de correlação entre os agregados de 160 \AA^{-1} . Este valor é semelhante ao obtido a pH 1, indicando que os agregados se correlacionam entre si na mesma distância independente do pH. Quanto ao fator de empacotamento, a amostra a pH 3 apresentou valores próximos de 0,7, bem inferior

a mesma amostra preparada a pH 1, comprovando a formação de híbridos com um número menor de agregados a pH 3.

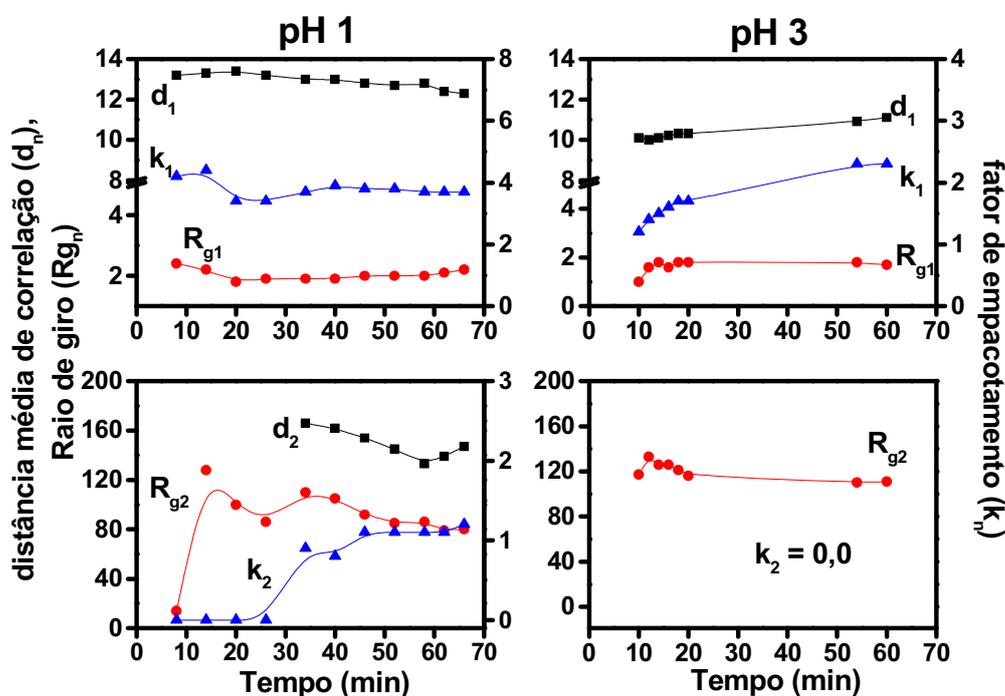


Figura 5.13. Evolução com o tempo de polimerização dos parâmetros (raio de giro das partículas primárias R_{gn} , distância média de correlação d_n e o fator de empacotamento k_n) correspondentes aos dois níveis estruturais, sendo $n=1$ relativo ao primeiro e $n=2$ corresponde ao segundo nível estrutural do híbrido siloxano-PMMA preparado a pH 1 e 3 sem MMA adicional.

5.3.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE MMA

Adicionando MMA ao sistema na razão $[MMA]/[TMSM]=0,5$, o pico verificado na região de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ tem sua intensidade diminuída tendendo a desaparecer para o híbrido preparado a pH 1 (Fig. 5.14), enquanto a pH 3 este pico está ausente. Estes resultados obtidos a pH 3 revelam que com a adição de MMA ao sistema, pode existir, além da polimerização entre os monômeros livres, a polimerização com os grupos metacrilato do TMSM, com isso, o aumento da cadeia polimérica causará um maior distanciamento entre os agregados, e conseqüentemente, provoca o deslocamento do pico para valores de q muito pequenos (indetectáveis no intervalo de q estudado) ou o seu desaparecimento pela perda de correlação. A evolução do pico

de correlação na região de $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ indica que as partículas estão em formação devido à velocidade lenta das reações envolvidas neste pH. Conseqüentemente, o número de agregados deve ser inferior ao necessário para o aparecimento de uma correlação espacial o que justifica a ausência do pico na região de $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Por outro lado, na amostra diluída com MMA a pH 1, o número de partículas primárias e de agregados é suficientemente grande para causar o aparecimento dos picos de correlação correspondentes aos dois níveis estruturais. Estes resultados revelam a forte influência que o pH exerce sobre a estrutura de formação dos materiais híbridos siloxano-PMMA.

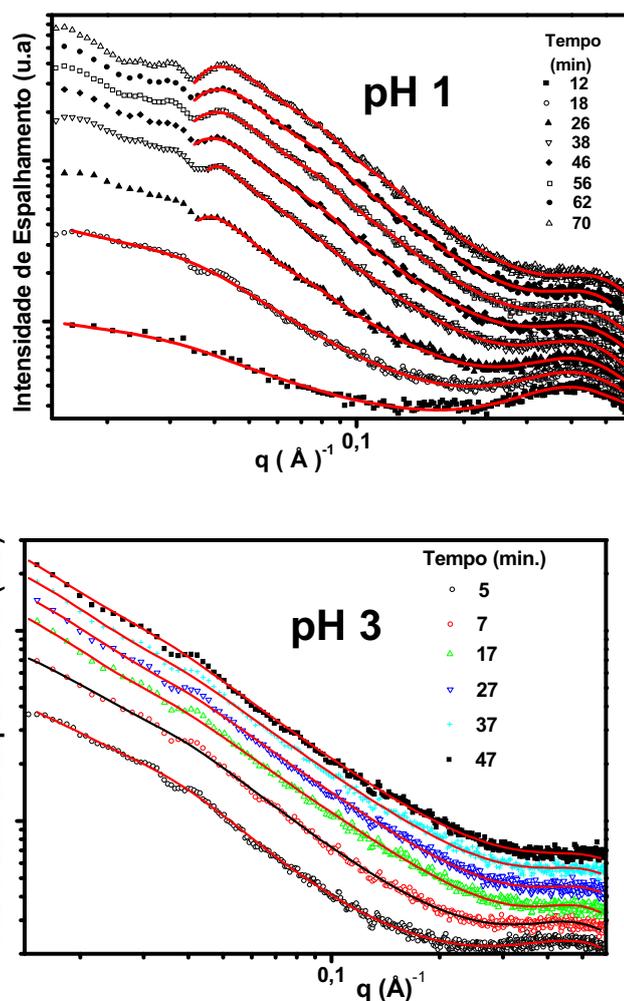


Figura 5.14. Curvas de SAXS em função do tempo decorrido da adição de BPO ao híbrido siloxano-PMMA com MMA na razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 0,5$ a pH 1 e 3. As linhas contínuas representam o ajuste pelo modelo de Beaucage. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

A figura 5.15 apresenta os parâmetros estruturais: raio de giro das partículas primárias R_g , distância de correlação entre partículas d e o fator de empacotamento k , correspondente ao primeiro nível (a) e ao segundo nível (b) do híbrido siloxano-PMMA preparados a pH 1 e 3 com razão $[MMA]/[TMSM] = 0,5$.

Os resultados correspondentes ao primeiro nível estrutural da amostra a pH 1 mostram uma diminuição da distância de correlação, um aumento do fator de empacotamento e a invariação do raio de giro durante toda a cinética. Este comportamento sugere uma ocorrência de um rearranjo estrutural dos domínios de correlação que adquirem um empilhamento mais compacto. Os valores desses parâmetros são próximos aos do híbrido siloxano-PMMA preparados sem MMA, indicando que esta quantidade de MMA adicionada não é suficiente para alterar a estrutura das partículas e do primeiro nível estrutural. A pH 3, como já observado, as partículas se formam lentamente com o tempo de polimerização, o que acarreta mudanças insignificantes nos parâmetros nanoestruturais relacionados as partículas primárias. Com relação ao segundo nível, observado nas amostras preparadas a pH 1, observa-se um fator de empacotamento (k_2) bem inferior ao híbrido preparado sem adição de MMA, contudo, os valores de d_2 são semelhantes ao da amostra híbrida sem MMA. Isto revela que o número de agregados presentes nos domínios onde há correlação espacial diminui com a adição de MMA. Além disto, a distância de correlação entre os agregados (d_2) é praticamente invariante, enquanto o raio de giro R_{g2} diminui e o fator de empacotamento aumenta com o tempo de reação. Este comportamento indica novamente que os novos agregados formados ao longo do período do monitoramento são menores que os formados nos instantes iniciais, resultando em diminuição do valor médio. É interessante notar que o valor de R_{g2} ($\sim 80 \text{ \AA}$) após 50 min de reação é muito próximo da metade do valor da distância de

correlação ($d_1 \sim 150 \text{ \AA}$). Esta condição não foi observada no início do processo onde $R_{g2} > d_2/2$. Esta aparente violação do modelo de esferas rígidas pode indicar uma distribuição larga do tamanho dos agregados onde somente a população com tamanho muito inferior ao valor médio de R_{g2} está em correlação.

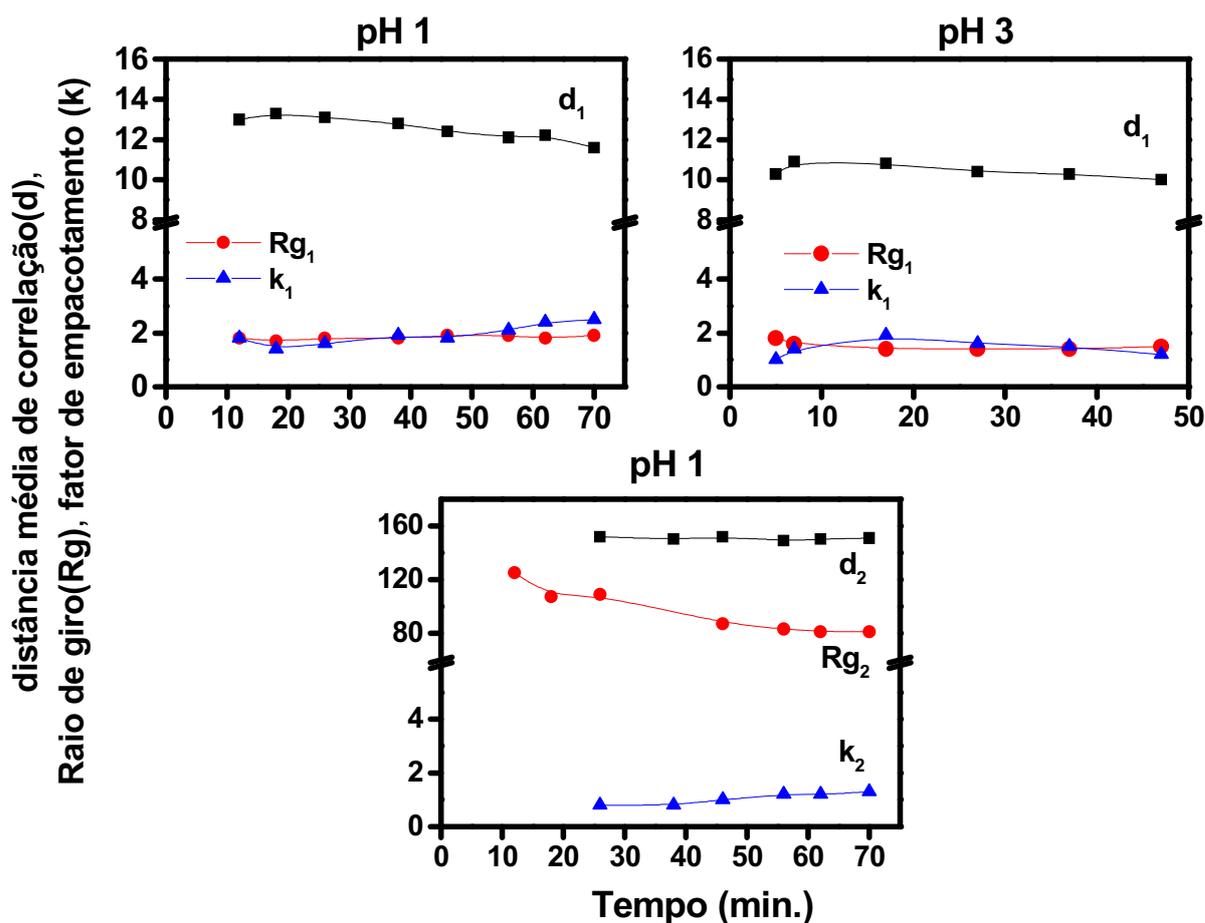


Figura 5.15. Evolução com o tempo de polimerização dos parâmetros (raio de giro das partículas primárias R_{gn} , distância média de correlação d_n e o fator de empacotamento k_n) correspondentes aos dois níveis estruturais, sendo $n=1$ relativo ao primeiro e $n=2$ corresponde ao segundo nível estrutural do híbrido siloxano-PMMA preparado a pH 1 e 3 com $[MMA]/[TMSM]=0,5$.

Aumentando ainda mais a fonte de monômeros, o pico de correlação localizado em torno de $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ desaparece totalmente em ambos os valores de pH. Este fato é evidente na figura 5.16 que apresenta as curvas de SAXS em função do tempo decorrido da adição do BPO para o híbrido preparado com MMA na razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 4,0$ a pH 1 e 3.

Inicialmente, para ambos valores de pH, a curva experimental de SAXS apresenta o pico de correlação a $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ alargado resultante dos efeitos de diluição do sistema, conforme discutido na seção 3.2.1 do capítulo 3. Com o passar do tempo, este pico tende a desaparecer, mostrando a ocorrência da polimerização dos grupos metacrilato livres existentes entre as partículas primárias e os grupos pendentes do TMSM, promovendo a perda de correlação do primeiro nível estrutural.

O pico na região de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ não é observado, o que pode confirmar a hipótese de que o MMA é um possível espaçador dos agregados. Com a evolução das reações verifica-se uma dependência linear da intensidade com o vetor de espalhamento para $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. A intensidade do espalhamento nesta região chega em um máximo (com coeficiente angular de 1,0). Após isto, a intensidade começa a diminuir. Estes resultados revelam o crescimento linear esperado para a polimerização do MMA.

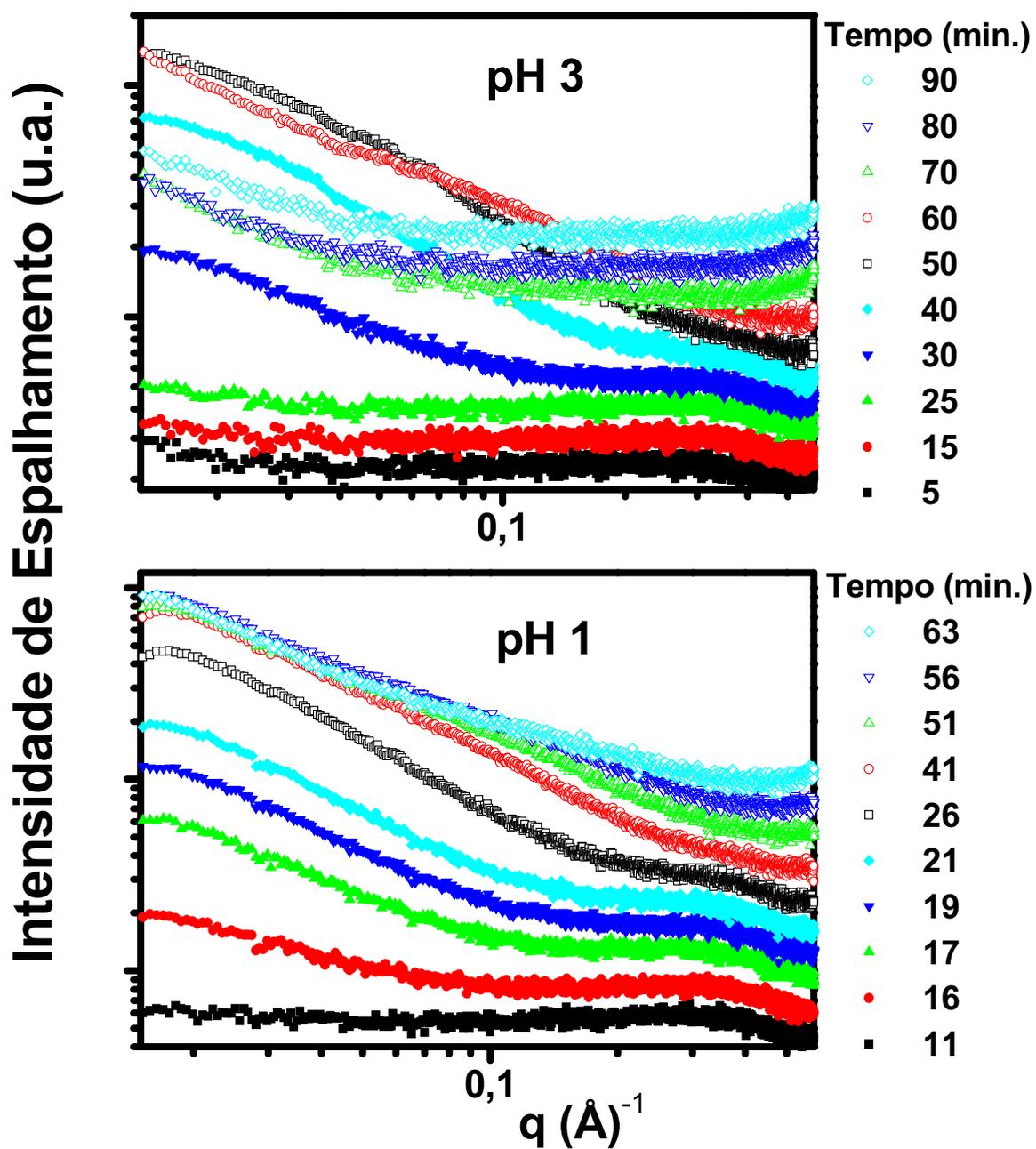


Figura 5.16. Curvas de SAXS (bilogárítmicas) em função do tempo decorrido da adição de BPO para o híbrido siloxano-PMMA com MMA na razão $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 4,0$ a pH 1 e 3.

5.3.3 MODELO ESTRUTURAL

A partir da análise dos resultados de SAXS, um modelo estrutural hierárquico é proposto no esquema apresentado na figura 5.17. O modelo consiste de agregados lineares de partículas de siloxano formadas pelas reações de hidrólise e condensação correlacionadas pelas ligações originadas da polimerização de grupos metacrilato existentes no TMSM. A adição de MMA promove o aumento da cadeia polimérica o que acarreta a perda de correlação entre estes agregados.

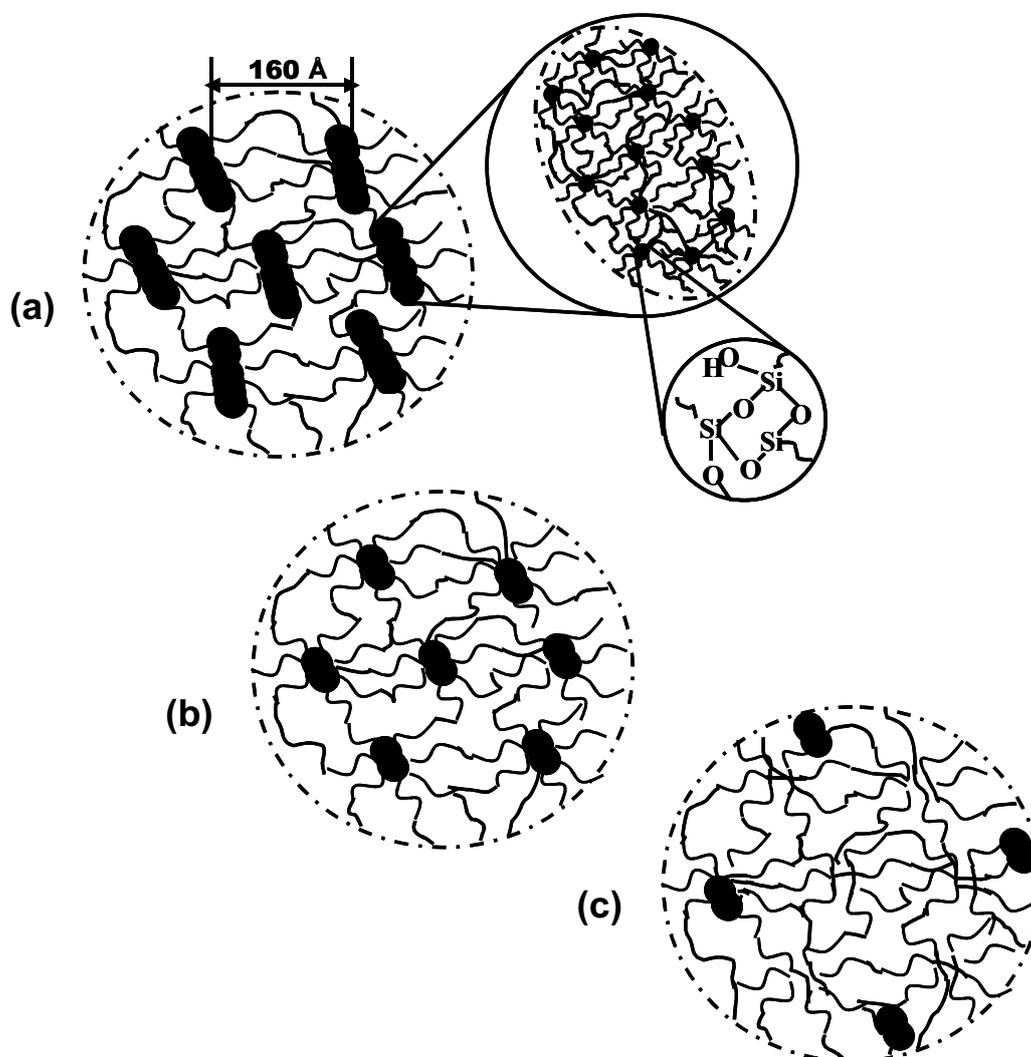


Figura 5.17. Modelo estrutural de formação do híbrido siloxano-PMMA em função do teor de MMA: (a) sem MMA adicional, (b) $[MMA]/[TMSM] = 0,5$ e (c) $[MMA]/[TMSM] = 4,0$. O aumento do teor de MMA promove o aumento da cadeia polimérica o que acarreta na perda de correlação entre estes agregados.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ESTUDO DOS HÍBRIDOS SÓLIDOS

6.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo é dedicado a avaliação das características dos xerogéis de siloxano-PMMA. Na primeira parte, a influência das condições de síntese sobre a nanoestrutura, propriedades térmicas e a textura porosa de amostras preparadas com diferentes teores de MMA a partir de sóis a pH 1 e 3 foram investigadas por SAXS, DSC e isotermas de adsorção-dessorção de N₂, respectivamente. Na segunda parte, o híbrido siloxano-PMMA é sintetizado com TMOS. Os efeitos do teor da fase inorgânica, do pH do sol inicial e da quantidade de iniciador da polimerização orgânica sobre a nanoestrutura do xerogél são discutidas.

6.2 HÍBRIDOS SILOXANO-PMMA PREPARADOS COM TMSM E MMA

Os xerogéis foram obtidos a partir da secagem de híbridos siloxano-PMMA preparados nas seguintes razões: $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$ e $[BPO]/[MMA] = 0,03$, seguindo o procedimento experimental (seção 2.1.4.1 do cap. 2). A razão $[MMA]/[TMSM]$ foi variada, os valores de pH utilizados foram 1 e 3. Para simplificação, as amostras foram codificadas utilizando a seguinte notação: MxPy, sendo x igual a razão $[MMA]/[TMSM]$ e y o valor de pH (1 ou 3).

A textura porosa dos xerogéis híbridos foi analisada a partir de medidas de isoterma de adsorção-dessorção de N₂ e os principais resultados obtidos são apresentados na figura 6.1.

O formato das curvas correspondentes para as amostras sem MMA (M0P1 e M0P3) é típico de isotermas do tipo IV caracterizada pelo patamar na região de p/p_0 próximo de 1. Isto indica a presença de mesoporos nessas amostras. A comparação das amostras preparadas a pH 1 (M0P1) e 3 (M0P3) revela que o volume de gás nitrogênio adsorvido (Fig. 6.1 (a)) e a área superficial (figura inserida na Fig. 6.1(b))

são maiores para a amostra M0P1. Assim sendo, xerogéis híbridos mais porosos são obtidos a pH 1. A distribuição de tamanho de poros das amostras M0P1 e M0P3 é estreita e monomodal (Fig. 6.1 (b)), localizado na região de fronteira entre micro e mesoporos.

Interessante notar que com a adição de MMA a forma das isotermas transforma-se em isotermas do tipo II (Fig. 6.1 (a)). A ausência de patamar na região de p/p_0 próximo de 1 é característico de material macroporoso. Estas amostras apresentam um pequeno laço de histerese, indicando a presença de pequena quantidade de mesoporos com distribuição larga do tamanho. Estes resultados revelam que a adição de MMA promoveu o desaparecimento dos mesoporos, substituindo-os por de macroporos com distribuição larga de tamanho, indicando que provavelmente o MMA aumentou a porosidade. Entretanto, nos xerogéis obtidos a pH 1 com razão $[MMA]/[TMSM] > 1,0$ e nos obtidos a pH 3 quando MMA é adicionado, não foi possível medir as curvas de adsorção-dessorção de N_2 , provavelmente por não apresentarem poros abertos permeáveis ao gás. Além disso, a diminuição da área superficial com a quantidade de MMA (figura inserida na Fig. 6.1 (b)) revela que há uma redução da porosidade ou a formação de poros fechados.

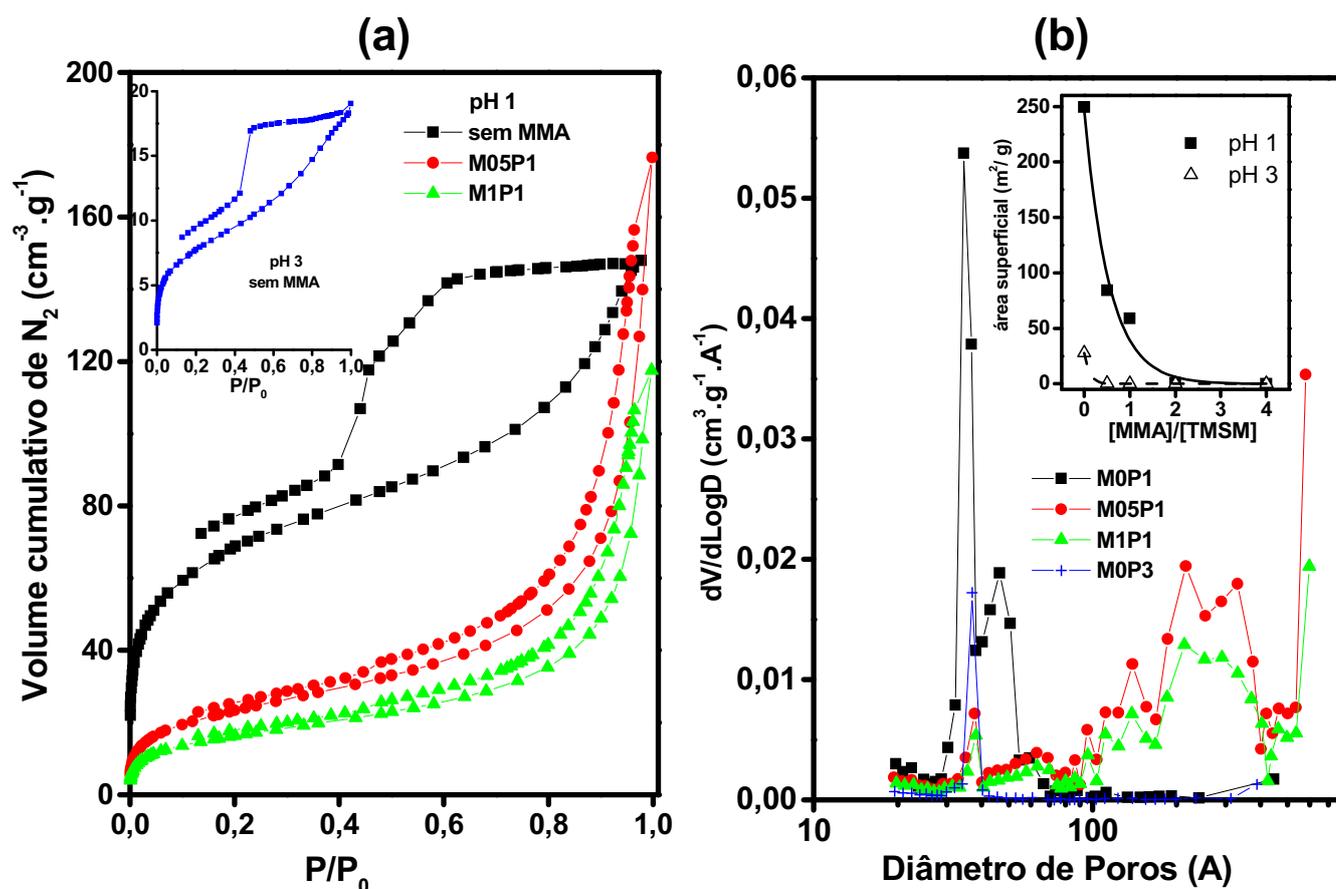


Figura 6.1. Adsorção-dessorção de N_2 (a) e distribuição do tamanho de poro (b) para xerogéis de híbridos siloxano-PMMA.

Para saber como a adição de MMA influencia realmente na porosidade dos xerogéis, foram realizados experimentos de SAXS, pois esta técnica é sensível tanto para sistemas que apresentam poros abertos quanto fechados. A figura 6.2 apresenta a intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento (q) para amostras híbridas em função do teor de MMA a pH 1 e 3.

Para os xerogéis obtidos sem a adição de MMA, as curvas de SAXS apresentam um pequeno decaimento até $q < 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ seguido de uma região linear. Admitindo que o espalhamento de raios X é devido aos poros, as curvas de SAXS foram ajustadas utilizando a equação proposta por Beaucage, para obter

informações sobre o tamanho aproximado dos poros. Valores de raio de giro (R_g) de ~30 e 20 Å foram obtidos para as amostras M0P1 e M0P3, respectivamente. Estes resultados mostram a mesma tendência que a observada na análise feita por adsorção de N_2 , na qual os xerogéis obtidos a pH 1 apresentam maior porosidade em relação às aquelas preparadas a pH 3.

Com a adição de MMA a pH 1 (M05P1), o perfil da curva é diferente das amostras anteriores, pois a presença de um pico de correlação é observada, além de apresentar uma região linear bem maior. Estes resultados revelam que a amostra M05P1 deve ter além de tamanho de poros muito diferente (na ordem de centenas de Å), um número de poros bem maior, o que leva à existência de uma correlação espacial entre esses poros (pico de SAXS). Utilizando a eq. $d = 2\pi/q_{max}$ foi possível estimar uma distância média entre os poros na ordem de 300 Å, o que é consistente com um diâmetro médio em volta de 250 Å obtido por adsorção de N_2 (a distância média entre os centros dos poros deve ser maior que o diâmetro médio dos poros), indicando que a adição de MMA na razão $[MMA]/[TMSM] = 0,5$ realmente promoveu o aumento da porosidade.

As amostras M2P1 e M4P1, devido à quantidade grande de MMA adicionada, apresentaram pouca porosidade, com isso as curvas de SAXS possuem o perfil semelhante à M0P1. Como discutido anteriormente, não foi possível medir a porosidade por adsorção de N_2 destas amostras, pois provavelmente não apresentaram poros abertos permeáveis ao gás.

Uma observação interessante é que a medida que se aumenta a quantidade de MMA nessas amostras pouco porosas (MOP1, M2P1 e M4P1) há um aumento da extensão da região linear para altos ângulos de q , indicando a presença de heterogeneidades grandes nas amostras quando aumenta o teor de MMA. Isto pode

ser devido à existência de “domínios” do polímero PMMA. Na região de valores de q menor, o espalhamento seria devido ao contraste entre a sílica e esses domínios, enquanto para valores de q maior o contraste seria entre a fase sólida (mistura de sílica e PMMA) e os poros.

No xerogel preparado a pH 3 com razão $[MMA]/[TMSM]= 0,5$ (amostra M05P3), diferentemente de M05P1, não apresentou pico de correlação, indicando que não há poros com arranjo periódico nesta amostra. Entretanto apresenta uma curva semelhante à M4P1, indicando que a pH 3, domínios relativamente grandes de PMMA estão presentes mesmo em quantidades pequenas de monômero, diminuindo a porosidade e impossibilitando as medidas de adsorção de N_2 . Estes resultados revelam que as reações de polimerização são menos inibidas a pH 3, levando a formação de um número de domínios de polímero relativamente maior do que os híbridos preparados a pH 1.

Com o aumento da quantidade de MMA (amostras M2P3 e M4P3), as curvas de SAXS apresentam apenas uma região linear para valores de $q > 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ (baixo ângulo) confirmando que o espalhamento de raios X é devido à presença de heterogeneidades grandes que podem ser atribuídos aos domínios de polímero (PMMA) existentes na estrutura. Comparando com as amostras similares preparadas a pH 1 (M2P1, M4P1), os resultados mostram que a região linear apresenta uma maior extensão a pH 3, confirmando a hipótese que neste pH há um favorecimento das reações de polimerização o que favorece a diminuição da porosidade.

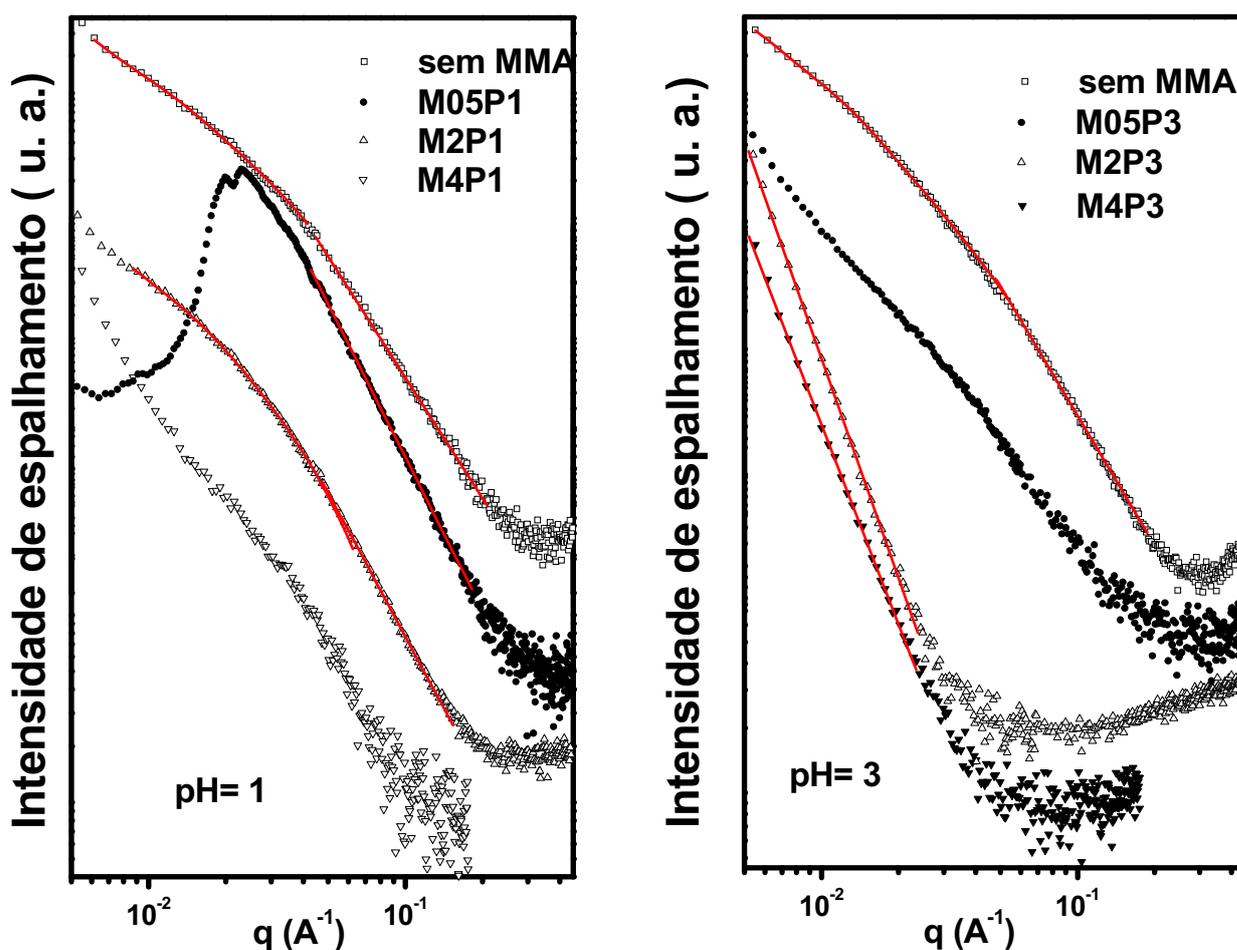


Figura 6.2. Intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento q (em escala log-log) para os xerogéis em função do teor de MMA obtidos a pH 1 e 3. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Maiores informações sobre a estrutura dos xerogéis foram obtidas a partir da análise térmica. Como já discutido no cap.4, o tratamento térmico a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3h aumenta o grau de polimerização do híbrido, com isso, esse tratamento foi efetuado nos xerogéis antes de serem analisadas por DSC. A figura 6.3 apresenta as curvas DSC para xerogéis preparados a pH 1 (a) e 3 (b).

A figura mostra a ausência do pico exotérmico, indicando que a polimerização do PMMA foi otimizada. Entretanto nota-se um pico endotérmico a $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ nas amostras com $[\text{MMA}]/[\text{TMSM}] = 0$ e 0,5 para ambos valores de pH, atribuído à perda

de água. Estes resultados revelam que nestas razões o híbrido tem um caráter hidrofílico favorecendo a absorção de água, mesmo após um pré-tratamento térmico de 160 °C, enquanto razões com fase orgânica majoritária não apresentam esta característica. Isto pode ser explicado pela competitividade entre as reações de hidrólise e condensação da fase inorgânica e a reação de polimerização da fase orgânica que geram uma separação entre as fases. A formação de subprodutos como a água nas reações de hidrólise e condensação propicia um meio inibidor para a polimerização do PMMA (um polímero conhecido como hidrófobo), a consequência disto é a separação de fases que irá refletir na estrutura do material final com a obtenção de xerogéis com alta porosidade, opacos e frágeis. Esta separação ocorre até quando a concentração entre as fases for igual, ou seja, até a razão $[MMA]/[TMSM] = 1,0$, acima disto as reações de polimerização do PMMA, ocorrem mais rapidamente devido à presença de uma fonte substancial de monômeros e que, quando polimerizados contribuem para a diminuição da porosidade.

As amostras preparadas a pH 1 apresentam maior tendência à separação de fases, pois formam espécies siloxano mais condensadas (como visto no cap. 3) e com isso a formação de H₂O é mais rápida em relação ao pH 3, por este motivo que os xerogéis obtidos a pH 3, apresentam baixa porosidade mesmo nas razões $[MMA]/[TMSM] < 1,0$ o que também impossibilitou a determinação de seu diagrama de adsorção-dessorção de N₂ (Fig. 6.1).

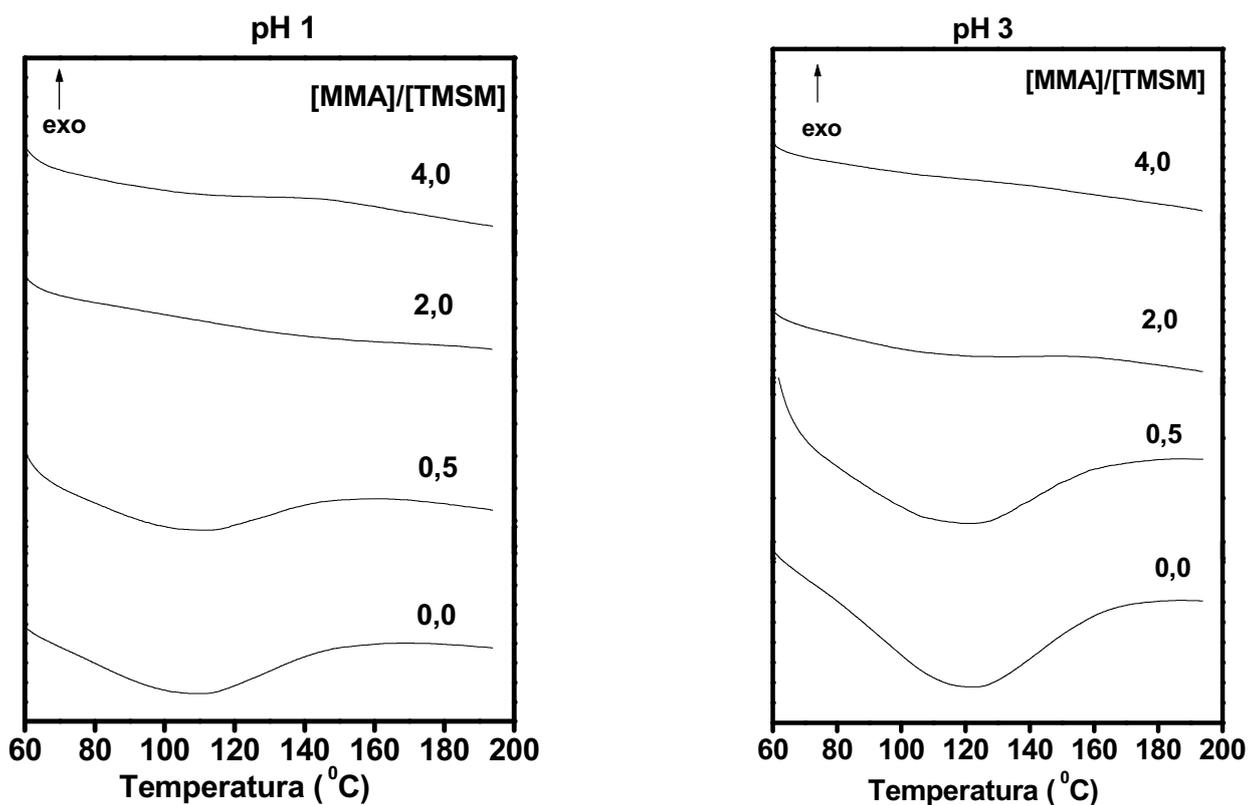


Figura 6.3. Curvas DSC de híbridos siloxano-PMMA em função do teor de MMA preparados a (a) pH 1 e (3).

Uma segunda corrida por DSC foi efetuada para confirmar se o pico endotérmico é realmente devido à perda de água e obter a temperatura de transição vítrea (T_g). A figura 6.4 apresenta curvas DSC para xerogéis obtidos a pH 1 e 3.

A partir da figura, pode-se observar que o pico endotérmico não está presente, confirmando esta hipótese. Quanto a obtenção da T_g , a análise térmica por DSC não se mostrou uma boa técnica para a caracterização dessas amostras, visto o grau de dificuldade em determiná-la. Entretanto para a amostra com razão $[MMA]/[TMSM] = 2,0$, obteve-se uma T_g de aproximadamente $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, muito próxima ao valor de PMMA que é de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Outras técnicas de análise térmica serão necessárias para determinar com precisão a T_g .

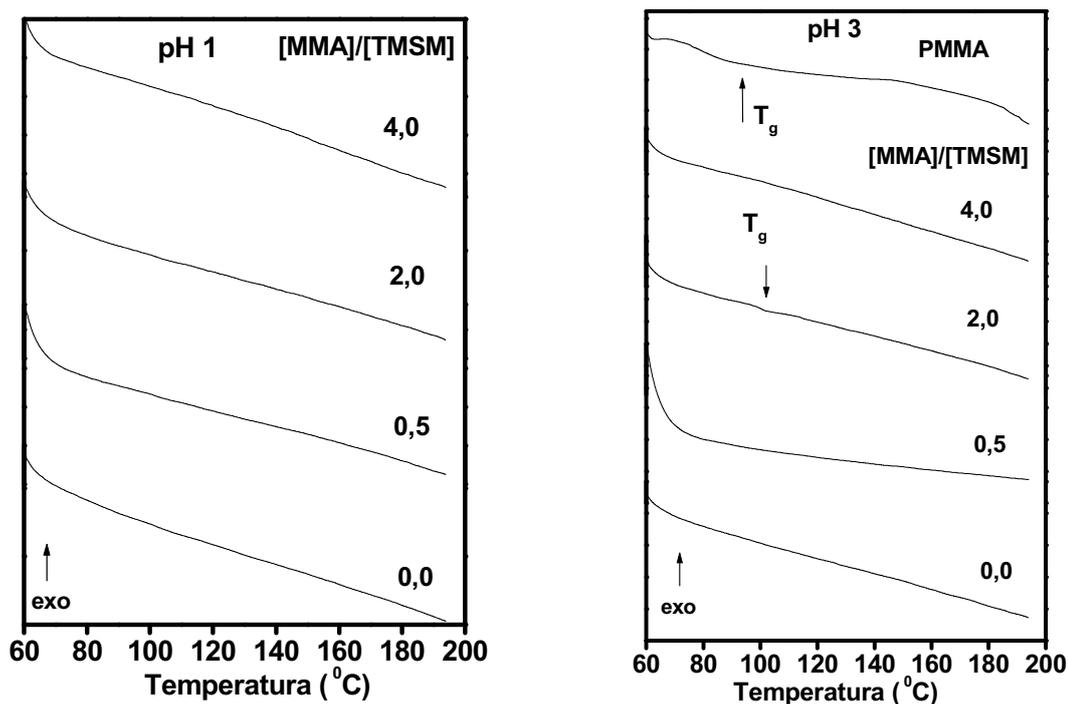


Figura 6.4. Curvas DSC de materiais híbridos siloxano-PMMA em função do teor de MMA para (a) pH 1 e (3).

6.3 HÍBRIDOS PREPARADOS COM TMOS, TMSM E MMA

Até agora, não foi mostrada a influência que a adição de outros precursores da fase inorgânica exercem sobre a nanoestrutura do material híbrido final. Com o objetivo de estudar estes aspectos morfológicos, híbridos siloxano-PMMA foram sintetizados com a adição de TMOS (tetrametoxi-silano). A função do TMOS é aumentar o teor dos grupos silanóis, o que possibilita o controle do teor de fase inorgânica (siloxano).

A figura 6.5 mostra as curvas de SAXS correspondentes aos xerogéis do híbrido siloxano-PMMA preparados com diversas frações em massa de siloxano (representado por w para simplificação) (Fig. 6.5(a)), variando a razão [BPO]/[MMA] (Fig. 6.5(b)) e o pH (Fig. 6.5(c)). Todas as curvas apresentam um pico localizado em diferentes valores de q_{\max} dependendo da composição do teor de siloxano e dos valores do pH (Fig. 6.5(a) e (c) respectivamente). Os valores da posição do máximo

do pico (q_{\max}) são essencialmente independentes da quantidade de iniciador (BPO) (Fig. 6.5 (c)).

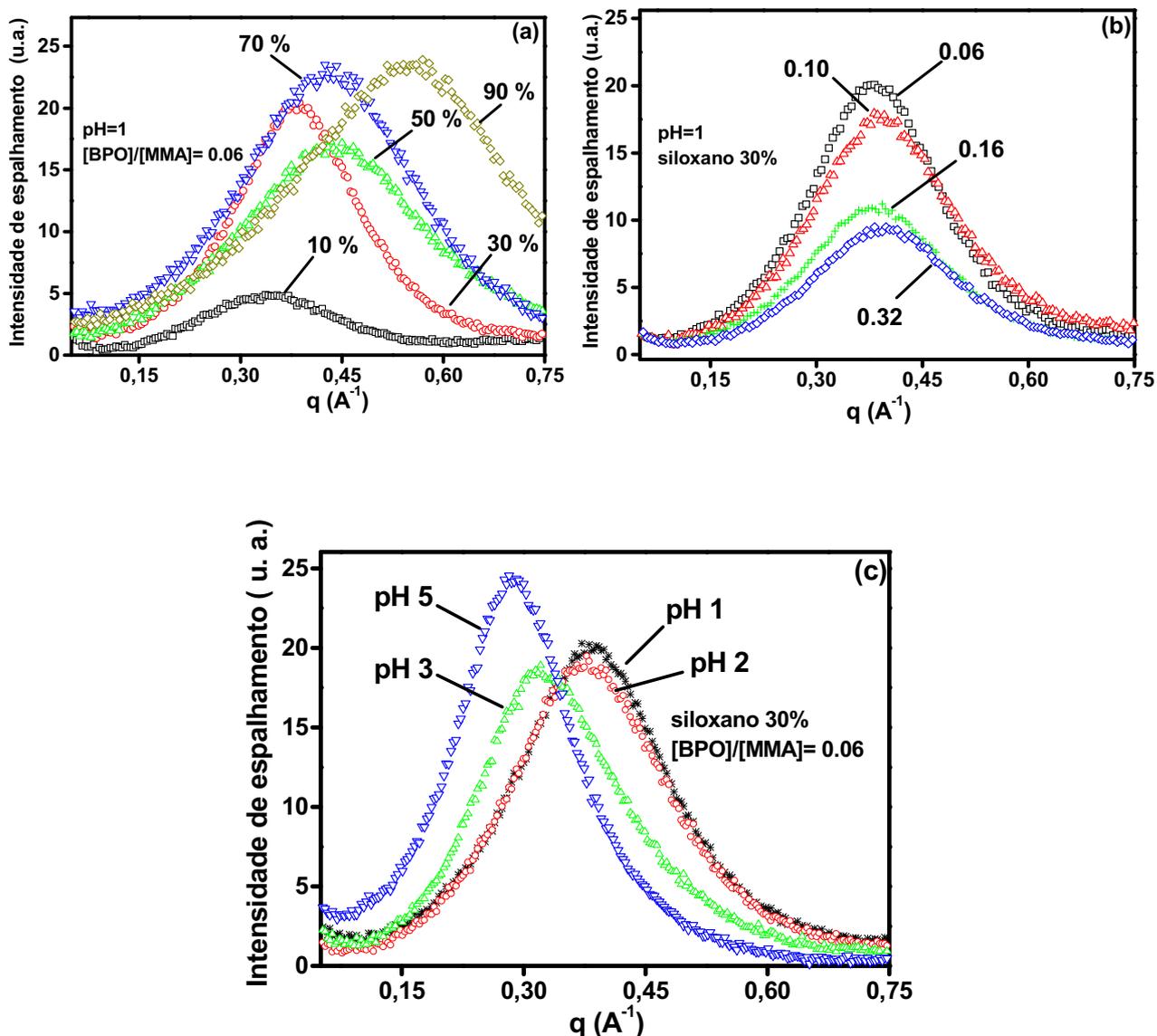


Figura 6.5. Curvas de SAXS (bilogarítmica) da amostra de siloxano-PMMA em função do (a) teor de siloxano (w) (b) razão de $[\text{BPO}]/[\text{MMA}]$ e (c) valores de pH.

Na análise dos resultados de SAXS, considerou-se um modelo de duas densidades eletrônicas correspondentes a presença da fase siloxano e da fase polimérica (PMMA). Esse modelo deve ser considerado em uma primeira aproximação, visto que nesses híbridos, uma certa fração em volume pode ser ocupada por nanoporos abertos ou fechados e uma fração de grupos siloxano

isolados podem estar dissolvidos na matriz polimérica com base nos resultados apresentados no início. Admitimos que os nanoporos e grupos siloxano dissolvido não apresentam correlação espacial, não contribuindo significativamente ao pico observado nos espectros, e apenas exercem uma influência na diferença de densidade eletrônica entre as fases. Isto implica que o pico é consequência da correlação espacial entre as partículas de siloxano. Esta interpretação já foi justificada na investigação de outros materiais híbridos similares obtidos pelo processo sol-gel e posteriormente aplicados por diversos autores^{67,81}.

Para frações em massa de siloxano menores ($w < 50\%$), consideramos que os híbridos são compostos por partículas de siloxano isolados dissolvidos na matriz polimérica. Para teores elevados de siloxano ($w = 90\%$), as partículas isoladas são constituídas pelo polímero enquanto a matriz é uma fase rica em siloxano. Para composições intermediárias, a estrutura ainda é bifásica, mas não necessariamente composta de partículas isoladas embebidas numa matriz continua.

Para o modelo de partículas isoladas numa matriz continua, a distância média entre elas, d , pode ser estimada utilizando a Eq. 6.1.

$$d = 2\pi/q_{\text{máx.}} \quad (6.1)$$

O tamanho médio das partículas é determinado admitindo um formato esférico, com um raio R , formando um arranjo compacto. Neste caso, a seguinte relação pode ser empregada⁸¹.

$$R = (3\phi_m/8\pi)^{1/3}(d_{\text{máx.}}/2) \quad (6.2)$$

onde ϕ_m é a fração em volume correspondente a fase minoritária.

Similarmente a determinação do tamanho de cristalitos em materiais policristalinos, uma estimativa do tamanho médio dos domínios de correlação, L_c ,

associado a distribuição espacial dos partículas, pode ser feita aplicando a equação de Scherrer:

$$L_c = 4\pi/\Delta q \quad (6.3)$$

onde Δq é a largura a meia-altura (FWHM) do pico de correlação.

Informações adicionais sobre estruturas bifásicas podem ser obtidas pela integral Q, denominada “invariante”. Para o modelo de duas densidades eletrônicas, o invariante é dado por⁸¹:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = 2\pi^2(\rho_s - \rho_p)^2 V\phi(1-\phi) \quad (6.4)$$

onde V é o volume irradiado, ρ_s e ρ_p são a densidades eletrônicas da fase siloxano e da fase polimérica, respectivamente, e ϕ e $(1-\phi)$ a fração volumétrica de cada fase. O invariante Q pode ser calculado para qualquer sistema bifásico composto de partículas isoladas dissolvidas em uma fase contínua ou consistindo de uma estrutura bicontínua de duas fases. Portanto, esta equação pode ser aplicada a amostras com qualquer quantidade de siloxano. Se a diferença nas densidades eletrônicas é a mesma para todos os teores de siloxano, o “invariante” Q para valores de w distintos é somente proporcional à $[\phi(1-\phi)]$.

A fração em volume ϕ foi determinada a partir de medidas de densidade (ρ_{He}) por picnometria de hélio (Fig. 6.6), assumindo que cada uma das fases é constituída por sílica pura e PMMA puro.

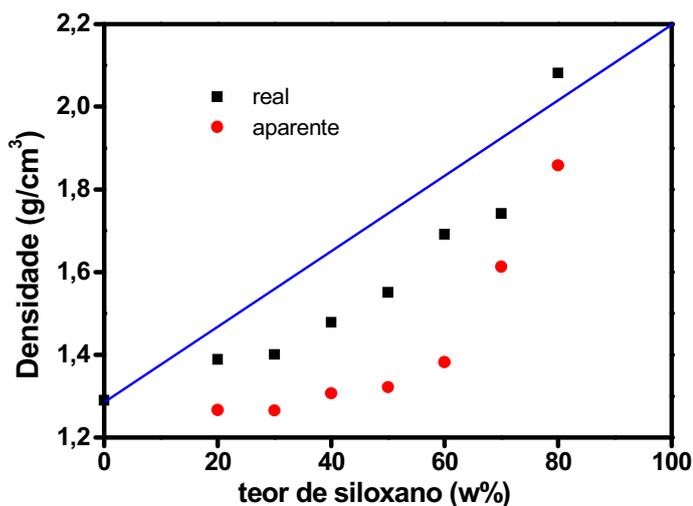


Figura 6.6. Evolução da densidade real e aparente com o teor de siloxano.

Os valores de densidade real aumentam com o teor de siloxano no híbrido. Isso se deve à maior densidade da fase siloxano ($2,2 \text{ g.cm}^{-3}$) quando comparada com a do PMMA ($1,2 \text{ g.cm}^{-3}$). Os valores de densidade do material sofrem um pequeno desvio do comportamento previsto para uma mistura ideal, o que deve resultar das interações químicas e ou físicas entre as fases siloxano e o polímero ou a existência de uma porosidade fechada na fase sólida. Observa-se ainda um aumento da densidade aparente do híbrido com a concentração da fase siloxano no material. Os valores de densidade aparente são inferiores aos da densidade real em razão da contribuição do volume dos poros ou vazios internos no híbrido.

6.3.1 MUDANÇAS ESTRUTURAIS INDUZIDAS PELA VARIAÇÃO DO TEOR DE SILOXANO

Os efeitos do teor de siloxano foram analisados para híbridos siloxano-PMMA preparados com razão $[\text{BPO}]/[\text{MMA}] = 0,06$ e pH 1. A figura 6.7 (a) mostra uma diminuição na distância média entre as partículas, d , e no tamanho médio dos domínios de correlação, L_c , com o aumento da quantidade de siloxano. Inicialmente

focalizaremos a discussão das amostras híbridas com $w < 50\%$, que são supostamente compostas por partículas de siloxano isoladas embebidas na matriz polimérica.

A diminuição na distância média, d , com o teor de siloxano indica um aumento no número de partículas. Além disso, o raio R das partículas determinado a partir da Eq. 6.2 aumenta continuamente de $1,8 \text{ \AA}$ para $2,6 \text{ \AA}$ com o aumento da fração de siloxano de 10 para 50 %. O aumento do número e do tamanho das partículas é um comportamento esperado que pode ser explicado pelo maior número de grupos siloxano a medida que se aumenta progressivamente o teor da fase inorgânica. Além da variação da posição do pico de correlação, um alargamento progressivo do pico é observado com o aumento da quantidade de siloxano (Fig. 6.5(a)). Isto indica que o tamanho médio de correlação L_c é menor para teores elevados de fase inorgânica, como pode ser visto na figura 6.7 (a).

A figura 6.7 (b) mostra os valores da integral Q (Eq. 4) para diferentes teores de siloxano, juntamente com os valores do produto $\phi(1-\phi)$ determinado a partir da fração em massa e dos valores de densidade real. Observa-se um comportamento similar de Q e $\phi(1-\phi)$ com o aumento do teor de fase inorgânica abaixo de $w = 50\%$. Isto confirma que a variação na integral Q deve-se principalmente ao aumento da fração volumétrica da fase inorgânica, enquanto o contraste da densidade eletrônica $(\Delta\rho)^2$ permanece essencialmente constante. Para $w > 70 \%$, nota-se um forte desvio da curva de Q em relação aos valores de $\phi(1-\phi)$. Isto indica que para amostras contendo teores elevados de siloxano, nas quais previam-se pequenas partículas poliméricas embebidas numa matriz contínua de siloxano, o modelo de dupla densidade não se aplica.

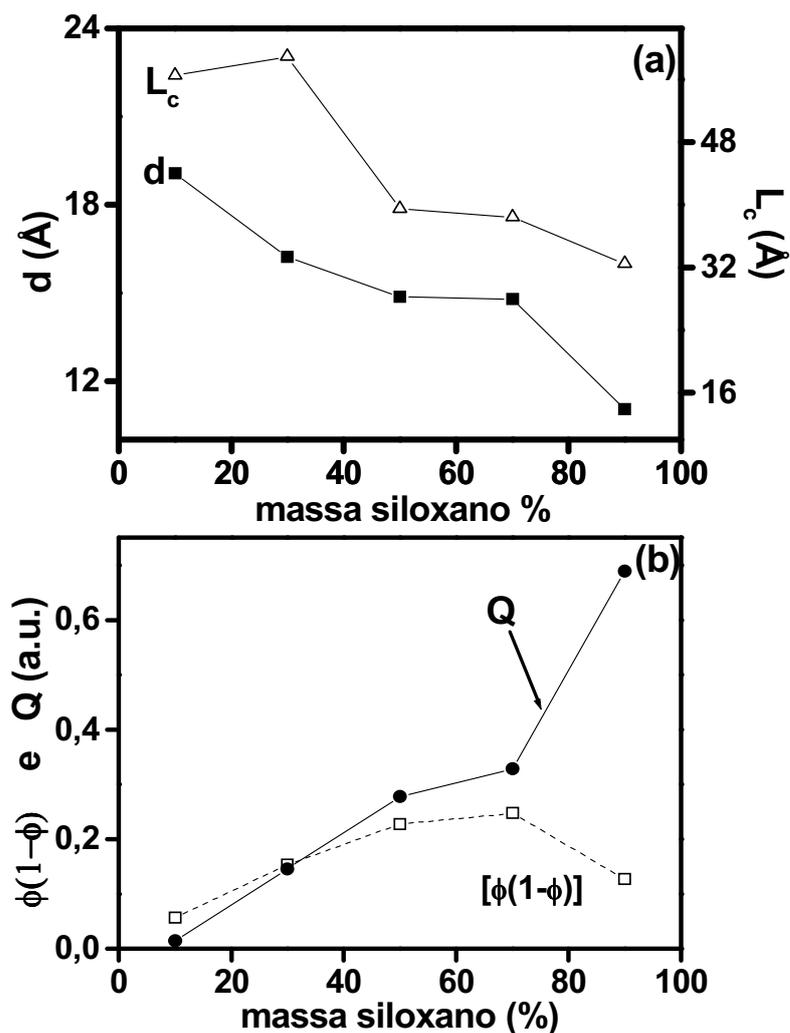


Figura 6.7. Parâmetros calculados a partir dos resultados de SAXS para amostras com diferentes teores de siloxano, com uma razão $[BPO]/[MMA] = 0.06$ e pH 1. (a) Distância média entre partículas, d , e tamanho de volume de correlação, L_c . (b) Integral Q e $\phi(1-\phi)$ (Eq. 6.4).

Além disso, a determinação da porosidade nas mesmas amostras revela um aumento da fração volumétrica de poros no material de 8 para 20 % com o aumento da fração em massa de siloxano de 20 a 90% (Fig. 6.9). Isto indica que, para híbridos contendo teores altos de siloxano, a fase inorgânica majoritária contém uma nanoporosidade importante que provavelmente contribui significativamente no espalhamento. O valor elevado da integral Q para $w = 90\%$ pode ser explicado pelo alto contraste de densidade eletrônica produzido pela presença de nanoporos na

fase siloxano. A porosidade da amostra, P , foi calculada a partir das medidas de densidade aparente (ρ_a) pela relação: $P = 1 - \rho_a / \rho_{He}$

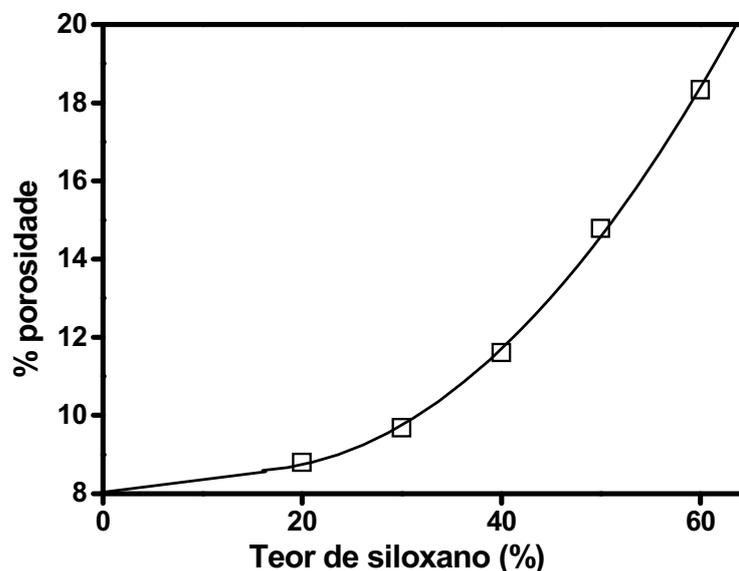


Figura 6.8. Evolução da porosidade das amostras com o teor de siloxano.

O aumento da porosidade com a concentração da fase siloxano é consistente com a estrutura porosa dos materiais inorgânicos preparados pelo processo sol gel²⁵.

6.3.2 MUDANÇAS NA ESTRUTURA INDUZIDAS PELA VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE BPO

Os efeitos da quantidade de BPO foram estudados para híbridos com $w = 30\%$ preparados a pH 1. A posição do pico de correlação, e conseqüentemente a distância média entre as partículas de siloxano, permanece praticamente invariável nas amostras com diferentes quantidades de BPO (Fig. 6.5(b)). Além disso, observa-se que a largura do pico e conseqüentemente o tamanho médio dos domínios de correlação (Fig. 6.5 (a)) permanecem também constante. Estes resultados indicam

que a estrutura constituída pelo arranjo das partículas na matriz polimérica do híbrido não depende da quantidade de BPO.

Na figura 6.9 (b) é mostrada a integral Q (Eq. 6.4) em função da quantidade do iniciador térmico BPO. Observa-se que o aumento de teor de BPO leva à diminuição no valor de Q. Como o arranjo das partículas permanece constante, esta variação da integral Q não pode ser explicada a partir do modelo de dupla densidade eletrônica. Para explicar estes resultados, estudos adicionais de outras propriedades físicas relacionadas a estrutura e o uso de modelos estruturais mais complexos são necessários.

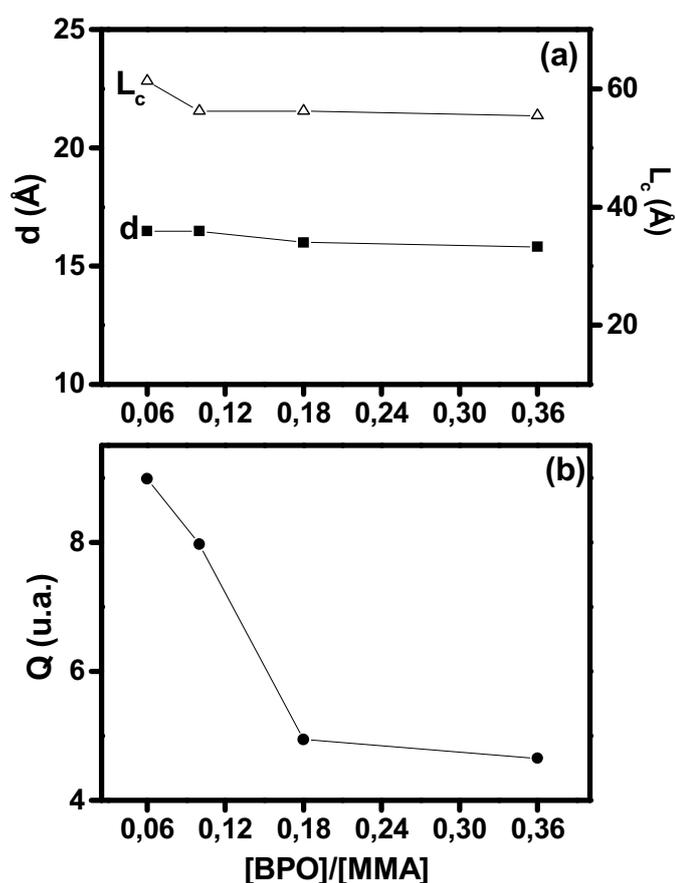


Figura 6.9. Parâmetros calculados a partir das curvas de SAXS para amostras com diferentes quantidades de BPO, com o teor de siloxano $w=30\%$ e pH 1. (a) Distância média entre partículas, d , e tamanho de volume de correlação, L_c . (b) Integral Q.

6.3.3 MUDANÇAS ESTRUTURAIS INDUZIDAS PELA VARIAÇÃO DO pH DO SOL INICIAL

Os efeitos da variação do pH foram investigados para amostras híbridas com $w = 30\%$ e razão $[BPO]/[MMA] = 0.06$. A figura 6.5(c) mostra um deslocamento na posição do máximo do pico para valores menores de q com o aumento do pH, revelando um aumento na distância média entre as partículas, d , (Fig. 6.10 (a)). Além disso, o tamanho médio dos domínios de correlação também apresenta um aumento como o pH. O raio médio R das partículas de siloxano, calculado usando a Eq. 6.2, apresenta um crescimento de 2.3 para 3.0 Å com o aumento dos valores de pH de 1 para 5. Este comportamento revela que o aumento do pH favorece a condensação entre espécies siloxano hidrolisadas, resultando em partículas maiores e mais densas. A condensação de alcóxidos de silício não é favorecida para valores de pH menores, levando a formação de pequenas partículas ramificadas de siloxano ou de sílica²⁵.

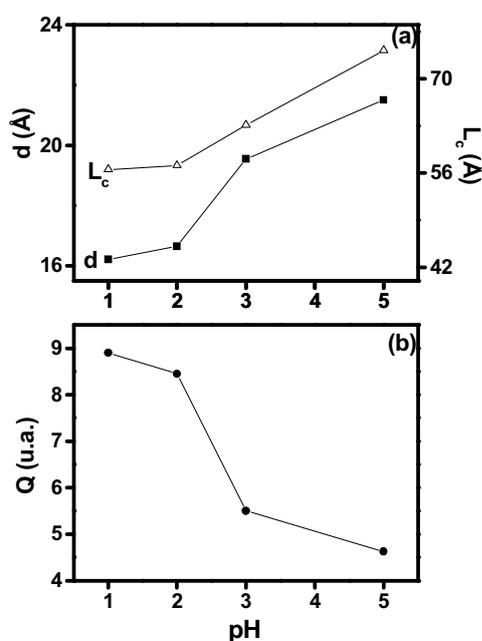


Figura 6.10. Parâmetros calculados a partir dos resultados de SAXS para amostras preparadas em diferentes pH, com uma razão $[BPO]/[MMA]$ e teor de siloxano $w=30\%$. (a) Distância média entre partículas, d , e tamanho de volume de correlação, L_c . (b) Integral Q e $\phi(1-\phi)$ (Eq. 6.4).

Esta interpretação é consistente com resultados de RMN do ^{29}Si mostrados na figura 6.11. O aumento da abundância relativa das espécies T^3 com o aumento do pH revela um aumento no grau de policondensação e a formação de partículas de siloxano mais ramificadas. Além disso, a fração de espécies siliciosas Q^n diminui com o aumento do pH, e quase desaparece a pH 5. Isto indica que a diminuição da acidez promove reações de condensação entre espécies siliciosas hidrolisadas provenientes do TMOS (tipo Q^n) e do TMSM (tipo T^n). Este processo heterolítico resulta, a pH 5, numa estrutura híbrida na qual todas as partículas de siloxano estão ligados nas cadeias de PMMA ou aos grupos de MMA. Como consequência, o raio médio das partículas de siloxano presentes no fim das cadeias de PMMA e, portanto a distância média entre as partículas aumenta com o pH. A mudança do mecanismo de condensação de uma catálise ácida para uma catálise básica envolvendo espécies siliciosas ocorre em pH 2,2 que corresponde ao ponto isoelétrico da sílica²⁵. Conseqüentemente, partículas mais ou menos ramificadas são formadas acima ou abaixo deste valor de pH, respectivamente.

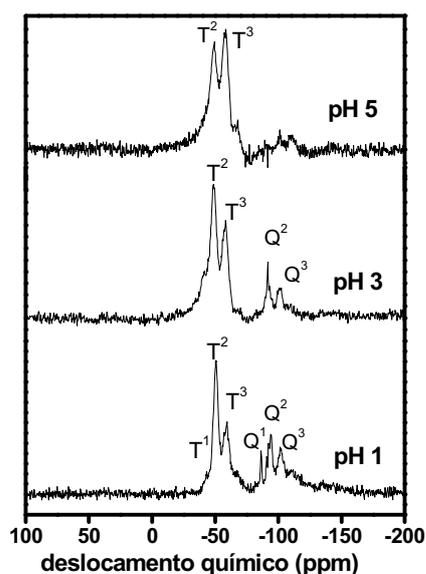


Figura 6.11. Espectros de RMN do ^{29}Si dos híbridos secos de siloxano-PMMA preparados a partir de sílica em diferentes valores de pH ($w=30\%$ e $[\text{BPO}]/[\text{MMA}] = 0,06$).

A formação de partículas mais densas para altos valores de pH deveria induzir um maior contraste de densidade eletrônica $(\Delta\rho)^2$, o que deveria resultar num aumento progressivo na integral Q, ao contrário do que foi observado experimentalmente (Fig. 6.11 (b)). Para explicar esta inconsistência, estudos adicionais e o uso de modelos estruturais mais complexos são necessários.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1 CONCLUSÕES FINAIS

Primeiramente estudou-se a hidrólise e condensação dos grupos alcóxi existentes no TMSM visando definir as melhores condições de síntese para a formação do material híbrido siloxano-PMMA.

Os resultados indicaram que independentemente do pH do sol inicial, a adição crescente de água até a razão $[H_2O]/[TMSM] = 2,0$, favorece a formação de um número crescente de partículas de siloxano, sem afetar de maneira significativa o tamanho médio. Para razões superiores a 2,0, os parâmetros estruturais são constantes, revelando que não há um aumento significativo do número de partículas siloxano formadas pelas reações de condensação.

Em todas as razões $[H_2O]/[TMSM]$, as amostras preparadas a pH 1 apresentaram maior grau de condensação e conseqüentemente, valores superiores de raio de giro das partículas primárias de siloxano. Esta hipótese foi confirmada por medidas reológicas e de SAXS, onde se observou que neste pH, a viscosidade e a capacidade de espalhamento aumenta com a proporção $[H_2O]/[TMSM]$. Com isso, evidenciou-se o interesse em preparar híbridos com teor de água inferior a $[H_2O]/[TMSM] = 3,5$, uma vez que acima desta razão, não há aumento significativo de partículas formadas, além da maior probabilidade de ocorrer separação de fases.

A adição de MMA e metanol promove a diluição do sistema, ou seja, um aumento da separação entre as partículas e compromete a eficiência das reações de hidrólise e condensação. Portanto, foi possível concluir que o sistema pode ser descrito por um modelo de suspensão concentrada de partículas resultantes das reações de hidrólise e condensação dos grupos alcóxi existentes no TMSM.

A polimerização radicalar do MMA no sistema híbrido siloxano-poli (metacrilato de metila) depende da proporção dos monômeros orgânicos

([MMA]/[TMSM]) e da razão do iniciador da polimerização. O tempo de gel (t_{gel}) diminui com a quantidade de BPO e de MMA adicional.

A síntese do material híbrido MMA/TMSM ativando apenas a reação de polimerização do MMA pela adição de iniciador térmico BPO não permite eliminar todos os grupos metacrilato livres e não polimerizados. O tratamento térmico a 160 °C por 3 h é indicado para aumentar o grau de polimerização das amostras.

No estudo da formação de híbridos siloxano-PMMA por SAXS, os resultados mostram que esses híbridos apresentam uma hierarquia estrutural constituída por agregados lineares de partículas primárias de siloxano (formadas pelas reações de hidrólise e condensação) correlacionados pelas ligações originadas da polimerização de grupos metacrilato existentes no TMSM. Na formação do híbrido siloxano-PMMA, constatou-se a existência de um segundo pico na região de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, atribuído à correlação espacial entre agregados alongados. A intensidade do pico diminui com a adição de MMA, mostrando que o polímero orgânico funciona como um espaçador destes agregados, pois o MMA promove o aumento da cadeia polimérica, levando a separação entre as partículas, o que acarreta na perda de correlação entre os agregados. Dessa maneira, a agregação hierárquica das regiões ricas em partículas de silício pode ser controlada pela proporção entre as fases orgânicas e inorgânicas.

O aumento de MMA promove a diminuição da porosidade dos xerogéis contribuindo para uma otimização das propriedades ópticas e mecânicas do material final, sobretudo quando preparados a pH 3, onde há menor tendência à separação de fases. Amostras preparadas a pH 1 e principalmente com razões $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{MMA}] < 1,0$ são opacas, frágeis e porosas, o que limita sua aplicação.

Vários estágios de crescimento são observados durante a formação do híbrido siloxano-PMMA pelo processo sol-gel: A etapa inicial de polimerização consiste de espécies com baixa funcionalidade que leva ao crescimento de cadeias híbridas com poucas ramificações. Com o tempo, ocorre a ramificação destas cadeias favorecendo a interconexão entre elas e a formação de uma rede estruturada percolada.

Dois modelos de crescimento baseados na evolução da viscosidade e na teoria de percolação foram utilizados para descrever o crescimento da cadeia híbrida e a formação de uma rede durante a gelatinização de materiais híbridos siloxano-PMMA. A etapa inicial da polimerização envolve espécies com funcionalidade 2 levando ao crescimento de cadeias híbridas com poucas ramificações e grande quantidade de espécies siloxano pouco condensadas (T^2). Após o período inicial, a formação de cadeias ramificadas ocorre, favorecendo a interconexão entre as macromoléculas e a formação de uma rede percolada. A evolução das propriedades dinâmicas neste estágio segue a teoria da percolação escalar.

Os estudos de SAXS indicam que a estrutura do nanocompósito híbrido siloxano-PMMA de classe II preparados com adição de TMOS (fase inorgânica) consiste de partículas de siloxano embebidos em uma matriz de PMMA e estão correlacionados espacialmente devido à sua localização no final das cadeias de PMMA. Neste caso, a maioria dos resultados experimentais foi explicada utilizando um modelo estrutural de duas fases (duas densidades eletrônicas), entretanto, estudos adicionais e o uso de modelos estruturais mais complexos são necessários para um melhor entendimento.

O tamanho das partículas de siloxano e a distância média entre eles pode ser controlado variando o teor da fase inorgânica e o pH de preparação.

7.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

1. Síntese de géis híbridos dopados com corantes orgânicos heterocíclicos e estudo de suas propriedades de luminescência para utilização em alta tecnologia como geração de laser.
2. Estudo sistemático dos xerogéis por análise termomecânica e térmica, para determinar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica destes materiais em função das condições de síntese.
3. Avaliar sistematicamente, o efeito do tratamento térmico no grau de polimerização das amostras.
4. Avaliar o grau de polimerização das amostras induzidas por irradiação U.V. utilizando um fotocalorímetro acoplado a um DSC.
5. Sintetizar materiais híbridos siloxano-PMMA adicionando precursores de fase inorgânica como TMOS ou TEOS e correlacionar a estrutura com as propriedades obtidas.
6. Utilização de modelos estruturais mais sofisticados que levem em conta a presença de poros.

REFERÊNCIAS

1 CAHN, R. W. Materials science - nanostructures come of age. **Nature**, v. 359, n. 6396, p. 591-592, 1992.

2 RAO, C. N. R.; CHEETHAM, A. K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 2887-2894, 2001.

3 SANCHEZ, C.; SOLER-ILLIA, G. J. de A. A.; RIBOT, F.; LALOT, T.; MAYER, C. R.; CABUIL, V. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3061-3083, 2001.

4 SOLOUKHIN, V. A.; POSTHUMUS, W.; BROKKEN-ZIJP, J. C. M.; LOOS, J.; de WITH, G. Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate. **Polymer**, v. 43, n. 23, p. 6169-6181, 2002.

5 YANG, F.; NELSON, G. L. PMMA/silica nanocomposite studies: synthesis and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 6, p. 3844-3850, 2004.

6 LIU, Y. L.; HSU, C. Y.; HSU, K. Y. Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. **Polymer**, v. 46, n. 6, p. 1851-1856, 2005.

7 CORNU, J. F. **Synthèse et étude de la relation microstructure-propriétés de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base TMSM et application au renforcement des verres**. 1993. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Institute National des Sciences, Lyon – França, 1993.

8 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

9 MAMMERI, F.; Le BOURHIS, E.; ROZES, L.; SANCHEZ, C. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35/36, p. 3787-3811, 2005.

10 INNOCENZI, P.; LEBEAU, B. Organic-inorganic hybrid materials for non-linear optics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35/36, p. 3821-3831, 2005.

-
- 11 TRABELSI, S.; JANKE, A.; HASSLER, R.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; FORNASIERI, G.; BOCCHINI, S.; ROZES, L.; STAMM, M.; GÉRARD, J. F.; SANCHEZ, C. Novel organo-functional titanium-oxo-cluster-based hybrid materials with enhanced thermomechanical and thermal properties. **Macromolecules**, v. 38, p. 6068-6078, 2005.
- 12 MANDAL, S.; NATARAJAN, S. Inorganic-organic hybrid structure: synthesis, structure and magnetic properties of a cobalt phosphite-oxalate, $[C_4N_2H_{12}][Co-4(HPO_3)_2(C_2O_4)_3]$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 7, p. 2376-2382, 2005.
- 13 CORONADO, E.; GIMENEZ-SAIZ, C.; GOMEZ-GARCIA, C. J. Recent advances in polyoxometalate-containing molecular conductors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 17/18, p. 1776-1796, 2005.
- 14 SCHOTTNER, G. Hybrid sol-gel derived polymers: applications of multifunctional materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3422-3435, 2001.
- 15 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Sol-gel process - physicochemical aspects. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 16 SCHMIDT, H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, n. 1/3, p. 681-691, 1985.
- 17 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multi-disciplinarity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- 18 SANCHEZ, C.; RIBOT, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New Journal of Chemistry**, v. 18, p. 1007-1047, 1994.
- 19 VENTON, D. L.; GUDIPATI, E. Entrapment of enzymes using organo-functionalized polysiloxanecopolymers. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1250, n. 2, p. 117-125, 1995.
- 20 HAAG, M. C.; DUPONT, J.; STEDILE, F. C.; dos SANTOS, J. H. Z. Metallocene catalyst supported on chemically modified silica for production of ethylene-propylene copolymers. **Journal of Molecular Catalysis A – Chemical**, v. 197, n. 1/2, p. 223-232, 2003.

21 PARDO, R.; ZAYAT, M.; LEVY, D. The influence of sol-gel processing parameters on the photochromic spectral and dynamic behaviour of a naphthopyran dye in an ormosil coating. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 703-708, 2005.

22 INNOCENZI, P.; KIDCHOB, T.; YOKO, T. Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 225-235, 2005.

23 CHEN, Y.; IROH, J. O. Synthesis and characterization of polyimide silica hybrid composites. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 5, p. 1218-1222, 1999.

24 CHAKER, J. A. **Correlações entre estrutura e propriedades de condução iônica em materiais híbridos siloxano-poli(propileno óxido), dopados com sais de sódio e potássio**. 2004. 160 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

25 BRINKER, J. C.; SCHERER, G. Hydrolysis and condensation II: silicates. In: _____. **Sol gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1989. cap. 3, p. 140-152.

26 SOLOMONS, T. W. G. Reações iônicas – reações de substituição e de eliminação nucleofílicas dos haletos de alquila. In: _____. **Química Orgânica**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. cap. 6, p. 231-285.

27 WILKES, G. L.; WEN, J. Organic-inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1667-1681, 1996.

28 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.

29 MEAKIN, P. Models for colloidal aggregation. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 39, p. 237-267, 1988.

30 MEAKIN, P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. **Physical Review Letters**, v. 51, n. 13, p. 1119-1122, 1983.

31 WEITZ, D. A.; OLIVERIA, M. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 16, p. 1433-1436, 1984.

32 AUBERT, C.; CANNELL, D. S. Restructuring of colloidal silica aggregates. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 7, p. 738-741, 1986.

33 DU, W.; WANG, H.; ZHONG, W.; SHEN, L.; DU, Q. High refractive index films prepared from titanium chloride and methyl methacrylate via a non aqueous sol gel route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 34, p. 227-231, 2005.

34 LEE, L. H.; CHEN, W. C. High-refractive index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 1137-1142, 2001.

35 FARRAR, D. F.; ROSE, J. Rheological properties of PMMA bone cements during curing. **Biomaterials**, v. 22, p. 3005-3013, 2001.

36 GILMOUR, D.; TAGURI, A.; BENNETT, H. G. B. Delayed opacification of a PMMA intraocular lens. **Journal of Cataract And Refractive Surgery**, v. 29, n. 2, p. 413-414, 2003.

37 BILLMEYER JR., F. W. Radical chain (addition) polymerization. In: _____. **Textbook of polymer science**. 3rd ed. Singapore: Wiley-Interscience, 1984. cap. 3, p. 49-77.

38 COLOMBANI, D. Chain-growth control in free radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 8, p. 1649-1720, 1997.

39 CANGIALOSI, D.; MCGRAIL, P. T.; EMMERSON, G.; VALENZA, A.; CALDERARO, E.; SPADARO, G. Properties and morphology of PMMA/ABN blends obtained via MMA in situ polymerisation through γ -rays. **Nucler Instruments & Methods in Physics Research B**, v. 185, p. 262-266, 2001.

40 SHIEH, Y. T.; LIU, K. H.; LIN, T. L. Effect of supercritical CO₂ on morphology of compatible crystalline/amorphous PEO/PMMA blends. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 28, p. 101-112, 2004.

41 SARMENTO, V. H. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Small- angle X-ray and nuclear-magnetic resonance study of siloxane-PMMA hybrids prepared by the sol gel process. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, p. 473-477, 2003.

42 MAMMERI, F.; ROZES, L.; SANCHEZ, C.; LE BOURHIS, E. Mechanical properties of SiO₂-PMMA based hybrid organic-inorganic thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 413-417, 2003.

43 XIONG, M.; ZHOU, S.; WU, L.; WANG, B.; YANG, L. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid from trialkoxysilane-capped acrylic resin and titania: effects of preparation conditions on the structure and properties. **Polymer**, v. 45, n. 24, p. 8127-8138, 2004.

44 XIONG, M.; YOU, B.; ZHOU, S.; WU, L. Study on acrylic resin/titania organic-inorganic hybrid materials prepared by the sol-gel process. **Polymer**, v. 45, p. 2967-2976, 2004.

45 MESSADDEQ, S. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; GUASTALDI, A. C.; MESSADDEQ, Y. Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic (ZrO₂-PMMA) hybrid coating on stainless steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 164-170, 1999.

46 CHAN, C. K.; PENG, S. L.; CHU, I.; NI, S. C. Effects of heat treatment on the properties of poly(methyl methacrylate)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process. **Polymer**, v. 42, n. 9, p. 4189-4196, 2001.

47 DIAZ-FLORES, L. L.; PÉREZ-ROBLES, J. F.; VOROBIEV, P.; HORLEY, P. P.; ZAKHARCHENKO, R. V.; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J.; VOROBIEV, Y. V. Structure and optical properties of nanocomposites prepared by the incorporation of organic dyes into a SiO₂ and SiO₂-PMMA glassy matrix. **Inorganic Materials**, v. 39, n. 6, p. 631-639, 2003.

48 COLTRAIN, B. K.; LANDRY, C. J. T.; O'REILLY, J. M.; CHAMBERLAIN, A. M.; RAKES, G. A.; SEDITA, J. S.; KELTS, L. W.; LANDRY, M. R.; LONG, V. K. Role of trialkoxysilane functionalization in the preparation of organic-inorganic composites. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 10, p. 1445-1455, 1993.

49 PARK, J. U.; KIM, W. S.; BAE, B. S. Photoinduced low refractive index in a photosensitive organic-inorganic hybrid material. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 738-741, 2003.

50 DELATTRE, L.; DUPUY, C.; BABONNEAU, F. Characterization of the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxysilane. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 2, p. 185-188, 1994.

-
- 51 TADANAGA, K.; ELLIS, B.; SEDDON, A. Near and mid-infrared spectroscopy of sol gel derived ormosil films for photonics from tetramethoxysilane and trimethoxysilylpropylmethacrylate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, p. 687-690, 2000.
- 52 SARAVANAMUTTU, K. Photoinduced structural relaxation and densification in sol-gel-derived nanocomposite thin films: implications for integrated optics device fabrication. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1717-1729, 1998.
- 53 ONO, S.; TSUGE, H.; NISHI, Y.; HIRANO, S. I. Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p. 147-153, 2004.
- 54 LANDRY, C. J. T.; COLTRAIN, B. K.; BRADY, B. K. In situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate)-morphology and dynamic mechanical-properties. **Polymer**, v. 33, n. 7, p. 1486-1495, 1992.
- 55 HU, Y. H.; CHEN, C. Y.; WANG, C. C. Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 3, p. 545-553, 2004.
- 56 LAUBE, T.; APEL, H.; KOCH, H. R. Ultraviolet radiation absorption of intraocular lenses. **Ophthalmology**, v. 111, n. 5, p. 880-885, 2004.
- 57 SACCO, A. P.; DAHMOUCHE, K.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Drying study of siloxane-PMMA hybrid materials prepared by the sol-gel process. **Ecletica Química**, v. 27, p. 19-26, 2002.
- 58 KASHIWAGI, T.; MORGAN, A. B.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS, R. H.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 8, p. 2072-2078, 2003.
- 59 JETHMALANI, J. M.; SUNKARA, H. B.; FORD, W. T.; WILLOUGHBY, S. L.; ACKERSON, B. J. Optical diffraction from silica-poly(methyl methacrylate) composite films. **Langmuir**, v. 13, n. 10, p. 2633-2639, 1997.
- 60 WANG, Y. T.; CHANG, T. C.; HONG, Y. S.; CHEN, H. B. Effect of the interfacial structure on the thermal stability of poly(methyl methacrylate)-silica hybrids. *Thermochimica Acta*, v. 397, p. 219-226, 2003.

61 WEI, Y.; JIN, D.; YANG, C.; KELS, M. C.; QIU, K. Y. Organic – inorganic hybrid materials: relations of thermal and mechanical properties with structures. **Materials Science and Engineering C**, v. 6, p. 91-98, 1998.

62 WANG, H.; XU, P.; ZHONG, W.; SHEN, L.; DU, Q. Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 2, p. 319-327, 2005.

63 SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS – TMSM – MMA). **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, p. 251-262, 2002.

64 SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Spectroscopy study of TMOS-TMSM-MMA gels. Previously identification of the networks inside the hybrid material **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, p. 299-318, 2002.

65 BRANAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. The adsorption of gas in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

66 BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume structure and area distribution in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373, 1951.

67 BEAUCAGE, G.; ULIBARRI, T. A.; BLACK, E. P.; SCHAEFER, D. W. Multiple size scale structures in silica-siloxane composites studied by small-angle scattering. In: _____. **Hybrid organic inorganic composites**. Washington: American Chemical Society, 1995. v. 585, cap. 9, p. 97-111.

68 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. Introdução à espectroscopia RMN. In: _____. **Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. 1. ed. Coimbra: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. cap. 1, p. 3-30.

69 HARRELD, J. H.; ESAKI, A.; STUCKY, G. D. Low-shrinkage, high-hardness, and transparent hybrid coatings: poly(methyl methacrylate) cross- linked with silsesquioxane. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 18, p. 3481-3489, 2003.

70 SARMENTO, V. H. V. **Estudo da gelatinização em materiais híbridos siloxano-poliéter**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

71 TUNG, C. Y. M.; DYNES, P. J. Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, n. 2, p. 569-574, 1982.

72 BOURY, B.; CHEVALIER, P.; CORRIU, R. J. P.; DELORD, P.; MOREAU, J. J. E.; CHIMAN, M. W. Hybrid organic-inorganic xerogel access to meso and microporous silica by thermal and chemical treatment. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 281-291, 1999.

73 TADANAGA, K.; ELLIS, B.; SEDDON, A. B. Near and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosil films for photonics from tetramethoxysilane and trimethoxysilylpropylmethacrylate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, p. 687-690, 2000.

74 CHAMBON, F.; WINTER, H. H. Linear viscoelasticity at the gel point of a cross-linking PDMS with imbalanced stoichiometry. **Journal of Rheology**, v. 31, n. 8, p. 683-697, 1987.

75 PONTON, A.; BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature. **Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 162, n. 1/3, p. 177-192, 2000.

76 POPE, E. J. A.; MACKENZIE, J. D. Theoretical modeling of the structural evolution of gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 101, n. 2/3, p. 198-212, 1988.

77 DE GENNES, P.G. Relation between percolation theory and elasticity of gels. **Journal de Physique Lettres**, v. 37, n. 1, p. L1-L2, 1976.

78 BERTCHOLD, M. D.; VEST, R. D.; PLAMBECK JR., L. Silicic acid from tetraethyl silicate hydrolysis, polymerization and properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 17, p. 4590-4598, 1968.

79 FLORY, P. J. Molecular weights and intrinsic viscosities of polyisobutylenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, n. 3, p. 372-382, 1943.

80 MALLIN, D. T.; CHIEN, J. C. W.; WINTER, H. H. Dynamic mechanical measurement of crystallization-induced gelation in thermoplastic elastomeric poly(propylene). **Macromolecules**, v. 24, n. 4, p. 850-854, 1991.

81 DAHMOUCHE, K.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F. Small-angle X-ray scattering study of sol-gel derived siloxane-PEG and siloxane-PPG hybrid materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 4937-4942, 1999.