

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

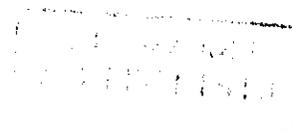
TESE DE DOUTORADO



**"Híbridos Organo-Inorgânicos Derivados de Estireno ou
Divinilbenzeno - Estudo Estrutural e Morfológico"**

RF

Roseli Oliveira de Pinho



Orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida

2000

Dedico esta tese

à professora Valéria, que me deu tanto apoio e incentivo, o que permitiu que este trabalho fosse concluído. Agradeço muito por todos os sábados a mim dedicados. Sei que dei mais trabalho do que deveria, mas reconheço cada minuto.

à Nádia, a amiga que todos sonham encontrar na vida, que faz com que eu queira sempre ser uma pessoa melhor. Pena que você esteja tão longe neste momento tão especial.

aos amigos Silvana, Maurício e Fer, quisera que o período em que estivemos juntos fosse interminável.

aos amigos Simone, Rado, Renata e Luís, que, além da companhia, ajudaram-me tanto neste período em que não estive integralmente dedicada à tese. É impossível avaliar o quanto me ajudaram, está além do profissionalismo, é mesmo pura amizade.

aos também integrantes do grupo de imagem e ação: Nando, Mace, Sandra, Lucila e Val. Que saudades dessa época. Eram momentos do mais puro deleite.

aos amigos do laboratório cujos nomes prefiro não mencionar, pois são muitos e corro o risco de esquecer alguém, mas que neste espaço se reconhecem. É tão duro não participar mais das mesmas atividades.

Enfim, a todos os meus amigos.

Agradecimentos especiais

a todos os funcionários do Instituto de Química.

à equipe de LNLS-Campinas pelas medidas de SAXS e auxílio nos tratamentos de dados.

à profa. Suzana P. Nunes pelas micrografias eletrônicas de varredura em emissão de campo.

ao CNPq pela bolsa concedida.

"Há quem diga que todas as noites são de sonhos.

Mas há também quem diga que nem todas, só as de verão.

Mas no fundo isso não tem importância.

O que interessa mesmo não são as noites em si,

Mas os sonhos. Sonhos que o homem sonha sempre.

Em todos os lugares, em todas as épocas do ano, dormindo ou acordado." (WS)

Tenho sonhado muito em minha vida, graças aos meus pais, que sempre me deram apoio para tanto. Tudo indica que tenho alcançado o sonho deles também.

"Dá-me, ó Deus, forças para tornar o meu amor frutuoso e útil.

Dá-me forças para jamais desprezar o pobre nem curvar o joelho ante o poder insolente.

Dá-me forças para levantar o espírito bem alto, acima das futilidades de todo dia.

Se é teu desejo e teu aprazimento, toma do meu nada, pinta-o de mil cores, irisa-o de ouro, fá-lo flutuar no vento, e espalha-o pelo céu em múltiplas maravilhas.

E depois, se for teu desejo terminar à noite tal recreio, eu desaparecerei, esvaecendo-me em treva, ou talvez em um sorriso de alvorada, na frescura da pureza transparente"

("O homem que calculava" - Malba Tahan)

Ao Valdir, todo o meu carinho.

Resumo

Esta tese tem como objetivo o estudo estrutural e morfológico de híbridos orgânico-inorgânicos, derivados de estireno ou de divinilbenzeno, destacando-se a utilização das técnicas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos, SAXS, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, FESEM, e microscopia de força atômica, AFM, na caracterização destes materiais.

Foram preparados dois tipos de copolímeros híbridos: 1) os derivados de estireno e divinilsiloxano, DVS, ou 1,3,5,7-tetrametiltetravinilciclossiloxano, D4V, a partir de reações de polimerização induzidas por radicais, sendo obtidos materiais de cor branca na forma de pó; 2) os derivados de divinilbenzeno, DVB, e 1,3,5,7-tetrametilciclossiloxano, D4H, a partir de reações de hidrossililação, sendo os produtos obtidos na forma de pó ou de filmes auto-suportados. A estrutura molecular dos copolímeros híbridos foi caracterizada por RMN de ^1H , ^{29}Si ou ^{13}C , e por espectroscopia infravermelho ou Raman. A estabilidade térmica dos materiais foi examinada por análise termogravimétrica e a temperatura de transição vítrea foi determinada por calorimetria diferencial de varredura. Foram também realizados ensaios dinâmico-mecânicos nos híbridos obtidos como filmes.

A análise estrutural a longa distância dos materiais foi efetuada por difração de raios-X e por SAXS. A morfologia dos copolímeros foi examinada por FESEM, enquanto que a topografia dos filmes foi observada por AFM.

Os híbridos derivados de estireno e DVS ou D4V foram solúveis em solventes orgânicos usuais, apresentando uma incorporação máxima de 16% de DVS e 45% de D4V. Espectros de RMN ^1H e ^{29}Si evidenciaram a presença de grupos $=\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ residuais nos materiais obtidos.

Os híbridos derivados de DVB e D4H foram obtidos como pós insolúveis em solventes orgânicos e na forma de filmes auto-suportados, por reação de hidrossililação, com alto rendimento de conversão. Espectros infravermelho ou Raman e RMN MAS ^{13}C e ^{29}Si evidenciaram a presença de traços de $=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$ em alguns híbridos, e de grupos residuais $-\text{CH}=\text{CH}_2$ em quantidades proporcionais à de DVB utilizada nas sínteses.

Os resultados das análises termogravimétricas para os híbridos evidenciaram boa estabilidade térmica para os mesmos, sendo esta característica acentuada nos derivados de DVB.

A incorporação de siloxanos no PS levou a uma diminuição da Tg, em relação ao homopolímero. Nos derivados de DVB, a maior incorporação de siloxanos produziu materiais com valores de Tg relativamente baixos, apesar da alta densidade de reticulação dos mesmos.

Todos os híbridos foram obtidos como materiais amorfos. Nos experimentos realizados por SAXS, observou-se espalhamentos de baixa intensidade. As curvas de espalhamento apresentaram, de um modo geral, o perfil característico de sistemas contendo centros espalhadores de tamanhos polidispersos.

Os híbridos derivados de estireno foram classificados como fractais de superfície, enquanto que os derivados de DVB, obtidos na forma de pó, foram classificados como fractais de massa. O espalhamento observado nos filmes derivados de DVB não apresentaram o perfil característico de fractais.

A análise morfológica dos híbridos derivados de estireno, efetuada por FESEM, evidenciou a presença de partículas com formas variadas, de irregulares a esferas. Os produtos obtidos como pós, derivados de DVB, apresentaram-se na forma de agregados particulados de superfície rugosa. A rugosidade foi proporcional à quantidade de siloxano presente no material. A superfície de fratura dos filmes híbridos apresentou textura homogênea. A topografia da superfície dos filmes, analisada por AFM, também mostrou dependência da rugosidade com a composição do material.

Os filmes híbridos apresentaram, de um modo geral, baixa permeabilidade aos gases H_2 , CH_4 , O_2 e N_2 . Entretanto, foram altamente seletivos ao H_2 . Os filmes 5-D e 6-D, mais ricos em DVB, comportaram-se praticamente como selantes em relação ao CH_4 , O_2 e N_2 , nas condições experimentais em que foram analisados.

Abstract

This thesis focuses on structural and morphological studies of organic-inorganic hybrids, derived from styrene or divinylbenzene, with different techniques. Among these SAXS, FESEM and AFM had a particular interest.

Two kinds of hybrid copolymers were prepared: 1) those derived from styrene and divinylsiloxane, DVS, or 1,3,5,7-tetramethyltetravinylcyclsiloxane, D4V, from radical polymerization reactions, obtained as white powder materials; 2) those derived from divinylbenzene, DVB, and 1,3,5,7-tetramethylcyclsiloxane, D4H, from hydrosilylation reactions, obtained as powder products and selfsupported films. The molecular structure of copolymers was characterized by ^1H , ^{29}Si or ^{13}C NMR and infrared or Raman spectroscopy. The thermal stability of the products was examined by thermogravimetric analysis and the glass transition temperature, T_g , was determined by differential scanning calorimetry. The hybrid films were also submitted to dynamic-mechanical tests.

The structural analysis of the materials at wide distance was carried out by X-rays diffraction and SAXS. The morphology of the hybrid copolymers was examined by FESEM, and the topography of the films was analysed by AFM.

Styrene and DVS or D4V hybrids were obtained as soluble powders, with a DVS or D4V maximum incorporation of 16% and 45%, respectively. ^1H and ^{29}Si NMR showed a residual amount of $=\text{SiCH}=\text{CH}_2$ groups in the products.

Hybrids based on DVB and D4H were obtained as powder materials, insoluble in organic solvents, and as selfsupported films, by hydrosilylation reaction with a high conversion yield. Infrared or Raman and ^{13}C and ^{29}Si MAS NMR spectra showed the presence of $=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$ group traces in some hybrids, and a residual quantity of $\text{CH}=\text{CH}_2$ groups, proportional to the DVB amount used in these synthesis.

Thermogravimetric analysis of the hybrid products evidenced a good thermal stability, particularly of the DVB derived ones. Siloxanes incorporation in PS provided a decrease in T_g value, in relation to the homopolymer. However, in DVB based hybrids, the greatest siloxane incorporation led to materials with relatively low T_g values, spite of their high crosslinking density.

All hybrids were obtained as amorphous materials. In SAXS experiments, low intensity scatterings were observed. Scattering curves presented, in general, the characteristic profile of systems containing polydisperse scattering centers.

Hybrids derived from S were classified as a surface fractal, while DVB based hybrids, obtained as powders, were classified as a mass or volume fractal. The scattering observed in DVB derived films did not show fractal characteristic profile.

FESEM of hybrids showed a particulate morphology, with variable shapes, from irregular particles to beads, in the styrene derivatives. The powder products, derived from DVB, showed a particle morphology with rough surface. The roughness was proportional to the siloxane amount in the material. The fracture surface of hybrids films revealed homogeneous texture. Surface topography of films, analysed by AFM, showed a dependence of roughness on the material composition.

Hybrids films presented in general low permeability to H_2 , CH_4 , O_2 e N_2 gases. However, they were highly selective to H_2 gas. 5-D and 6-D films, the richest in DVB amount, showed a behavior similar to barrier materials, in relation to CH_4 , O_2 and N_2 in the experimental conditions in which they were analysed.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Doutorado: Química – área Inorgânica

Instituto de Química - Unicamp, departamento de Química Inorgânica.

Período: Março de 1995 – Outubro 2000

Orientadora: Inez Valéria P. Yoshida

Tese: "Híbrido Organo-Inorgânico Derivado de Estireno ou Divinilbenzeno –
Estudo Estrutural e Morfológico.

Mestrado: Química – área Orgânica

Instituto de Química - Unicamp, departamento de Química Orgânica.

Período: Março de 1992 – Novembro 1994

Orientador: José Augusto Rosário Rodrigues

Tese: "Crisotila como Suporte para Ácidos de Lewis na Catálise de
Reações de Friedel-Crafts"

Graduação: Bacharelado em Química (1988 – 1991)

Instituto de Química da Unicamp

Experiências Profissionais:

Janssen – Cilag Farmacêutica Ltda. - período: desde Outubro de 1997.

Bolsas de Estudo

Bolsa do CNPq para o programa de Mestrado – período de Março de 1992 a
Agosto de 1994.

Bolsa do CNPq para o programa de Doutorado – período de Março de 1995 a Outubro de 1997.

Cursos

“Curso Básico de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)” - Abril de 1995.

“Curso Básico de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)” – Abril de 1995.

“Planejamento Experimental e Análise dos Dados Químicos” – 2º semestre de 1995.

Participação em Congressos

5th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Unicamp – Setembro 1992.

III Semana de Tecnologia em Plásticos, Colégio Técnico de Campinas – Maio 1996.

I Seminário Brasileiro sobre Avanços em Processamento de Polímeros”, São Carlos – Março de 1997.

Trabalhos Apresentados em Congressos

“Imobilização de Catalisadores de Friedel-Crafts sobre Crisotila” IX Encontro Interno Estudantil de Pesquisa, Unicamp – Outubro de 1992.

“Catalisadores Suportados para Reações de Friedel-Crafts”, Livro de Resumo da 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Caxambu, 1993 (QO 120).

"Alquilação do Benzeno Catalisada por Ácidos de Lewis Suportados" Livro de Resumos 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Caxambu, 1994 (QO 115).

"Highly Crosslinked Organic-Organosiloxane Polymers" – Livro de Resumos do VII International Macromolecular Colloquium, Gramado, 1996.

"Polímeros Híbridos Organo-Siloxanos, Análise via SAXS" 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador – 1997.

"Polímeros Híbridos Organo-Siloxanos, Análise via SAXS", VIII Workshop SAXS, Laboratório Nacional de Luz Síncroton, Campinas, 1997.

"Divinilbenzene-Siloxane Based Hybrid Films", Libro de Resumenes VI Simposio Latinoamericano de Polímeros, SLAP'98, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros, CIP'98 y IV Simposio Chileno de Fisicoquímica de Polímeros, Viña del Mar, Chile – 1998 (v.1, p. 203).

"Divinilbenzene-Siloxane Based Hybrid Films", IX Workshop SAXS, Laboratório Nacional de Luz Síncroton, Campinas, 1999.

Trabalhos Publicados em Periódicos

"Chrysotile-Supported Transition Metal Salts as Friedel-Crafts Catalysts", R.O. Pinho, J.A.R. Rodrigues, P.J. S. Moran and I. Joekes *J. Braz. Chem. Soc.* 6 (1995), 373.

Índice Geral

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1 Espalhamento de raios-X a baixos ângulos, SAXS, na análise a longa distância de sistemas poliméricos | 10 |
| 1.2 Princípios da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) | 17 |
| 1.3 Princípios básicos da técnica de microscopia de força atômica..... | 19 |
| 2. Objetivos..... | 22 |
| 3. Parte Experimental | 23 |
| 3.1. Materiais..... | 23 |
| 3.2. Obtenção dos híbridos através de polimerização induzida por radicais..... | 23 |
| 3.3. Obtenção dos híbridos através de polimerização por reação de hidrossililação | 25 |
| 3.4. Métodos físicos utilizados na caracterização dos híbridos..... | 27 |
| 4. Resultados e Discussão..... | 33 |
| 4.1 Híbridos as série S (S-DVS e S-D4V)..... | 33 |
| 4.1.1. Reação radicalar e caracterização da estrutura molecular..... | 33 |
| 4.1.2. Análise da estabilidade térmica..... | 43 |
| 4.1.3. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos..... | 47 |
| 4.1.4. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura..... | 52 |
| 4.2 Híbridos da série D (DVB-D4H)..... | 55 |
| 4.2.1. Reação de hidrossililação e caracterização da estrutura molecular..... | 55 |
| 4.2.2. Análise da estabilidade térmica. | 60 |
| 4.2.3. Análise dinâmico-mecânica e calorimetria diferencial de varredura..... | 61 |
| 4.2.4. Análise por difração de raios-X e espalhamento de raios-X a baixos ângulos..... | 66 |
| 4.2.5. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e de força atômica..... | 73 |
| 4.2.6. Medidas de densidade e permeabilidade..... | 78 |
| 5. Conclusões..... | 82 |
| 6. Referências Bibliográficas..... | 84 |

Lista de Tabelas

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Influência da natureza do alcoxissilano nas propriedades finais do híbrido derivado de sílica-poli(metacrilato de metila). | 4 |
| Tabela 2: Razão molar inicial de duplas ligações de estireno, S, e siloxano, em tolueno. | 24 |
| Tabela 3: Razão molar inicial de duplas ligações de estireno, S, e siloxano, em suspensão. | 25 |
| Tabela 4: Razão molar inicial de C=C e Si-H, provenientes de DVB e D4H, respectivamente, em solução. | 26 |
| Tabela 5: Razão molar inicial de C=C e de Si-H, provenientes de DVB e D4H, respectivamente, sem solvente. | 26 |
| Tabela 6: Razões molares iniciais e finais de S:siloxano e porcentagem (em massa) de siloxano no produto. | 34 |
| Tabela 7: Massas molares e polidispersão dos híbridos S-Siloxano. | 39 |
| Tabela 8: Atribuições das principais bandas do espectro IV para os híbridos da série S. | 43 |
| Tabela 9: Temperaturas de início (Ti) e de velocidade máxima (Tm) de degradação térmica, porcentagem molar de siloxano na estrutura e porcentagem de resíduo a 600°C. | 45 |
| Tabela 10 : Inclinação da curva $\ln I \times q^2$, a, e valores de Rg para os copolímeros S-siloxano. | 49 |
| Tabela 11: Módulo da inclinação da curva $\log I \times \log q$ e dimensão fractal dos copolímeros S-siloxano. | 51 |
| Tabela 12: Razões molares inicial e final de DVB e D4H e porcentagem em massa de siloxano nos produtos. | 57 |
| Tabela 13: Atribuição dos principais sinais dos espectros de RMN ¹³ C e RMN ²⁹ Si. | 58 |
| Tabela 14: Atribuições das principais bandas dos espectros Raman e IV para os híbridos da série D. | 59 |
| Tabela 15: Temperaturas de início (Ti) e da velocidade máxima (Tm) de degradação. | 61 |
| Tabela 16: Temperatura de transição vítrea (Tg) e entalpia (ΔH) envolvida na cura térmica. | 64 |
| Tabela 17: Módulo de α , dimensão fractal e raio de Giro para os híbridos provenientes da hidrossililação. | 69 |
| Tabela 18: Dados de densidade dos híbridos. | 78 |
| Tabela 19: Diâmetro das moléculas dos gases H ₂ , CH ₄ , O ₂ e N ₂ | 78 |
| Tabela 20: Permeabilidade a gases das membranas constituídas dos filmes 4-D, 5-D, 6-D, PDMS e PS e valores de seletividade de algumas delas. | 80 |

Lista de Figuras

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Figura 1: Curva de Intensidade $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q . | 12 |
| Figura 2: Diagrama esquemático da fonte de emissão de campo. | 18 |
| Figura 3: Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica. | 20 |
| Figura 4: Sistema para medidas de permeação a gases (a) e detalhes da cela de permeação (b). | 31 |
| Figura 5: Espectro RMN ¹ H dos copolímeros derivados de estireno e siloxano. | 40 |
| Figura 6: Espectro RMN ²⁹ Si dos copolímeros derivados de estireno e D4V. | 41 |
| Figura 7: Espectros no infravermelho para os híbridos da série S. | 42 |
| Figura 8: Curvas termogravimétricas para os híbridos estudados da Série S. | 44 |
| Figura 9: Curvas de DSC para os híbridos da Série S. | 46 |
| Figura 10: Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos dos híbridos da série S. | 48 |
| Figura 11: Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos $ n $ em função q^2 , na região de Guinier, para os copolímeros S-siloxano. | 49 |
| Figura 12: Curvas de $\log I$ em função de $\log q$, na região de Potência, para os híbridos da série S. | 50 |
| Figura 13: Curvas de Iq^4 em função q^4 , região de Porod, para os híbridos da série S. | 52 |
| Figura 14: Micrografias eletrônicas de varredura dos híbridos da série S, 1-S equivale ao PS-DVB obtido nas mesmas condições dos híbridos S-siloxano. | 54 |
| Figura 15: Espectro RMN MAS dos produtos em pó derivados de DVB-D4H: a) ¹³ C; b) ²⁹ Si. | 57 |
| Figura 16: a) Espectros infravermelho para os híbridos 1-D, 2-D e 3-D; b) Espectros Raman para os híbridos 4-D, 5-D e 6-D. | 59 |
| Figura 17: Curvas de perda de massa em função da temperatura para os híbridos da série D. | 60 |
| Figura 18: Curvas de $\log E'' \times T$, $\log E' \times T$ e de $\log(\tan \delta) \times T$. | 63 |
| Figura 19: Curvas de DSC para os híbridos: a) 1-D, 2-D e 3-D; b) 4-D, 5-D e 6-D. | 65 |
| Figura 20: Difractogramas de raios-X para os híbridos da série D. | 67 |
| Figura 21: Curvas de intensidade do espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função de q dos híbridos da série D: a) pó; b) filme. | 68 |
| Figura 22: Curvas de $\log I$ em função de $\log q$, na região de Potência, para os híbridos da série D: a) pó; b) filme. | 68 |
| Figura 23: Curvas de $ n $ em função de q^2 , na região de Guinier, para os híbridos da série D: a) pó; b) filme. | 70 |
| Figura 24: Curvas de Iq^4 em função de q^4 , na região de Porod, para os híbridos 1-D, 2-D e 3-D. | 72 |
| Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura dos híbridos da série D. | 74-76 |

Figura 26: Micrografias de força atômica dos filmes da série D: 4-D, 5-D e 6-D.77

Lista de Esquemas

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Esquema 1 - Híbrido do tipo classe 2 obtido a partir de um vinilalcoxissilano em presença de um monômero vinílico. | 3 |
| Esquema 2 - Híbrido do tipo classe 2 obtido a partir de polímero orgânico funcionalizado e tetraetoxissilano, TEOS ⁶ | 3 |
| Esquema 3 - Estruturas de compostos contendo ligações siloxano (Si-O): (I) siliconas, (II) silsesquioxanos e (III) sílica. | 5 |
| Esquema 4 - Modificação de DVB ⁵¹ | 9 |
| Esquema 5 - Estrutura química dos siloxanos a) D4V, R= Vinila; b) DVS..... | 33 |
| Esquema 6 - Proposta de incorporação de DVS na cadeia de PS..... | 36 |
| Esquema 7 - Etapa principal de propagação da polimerização radicalar.. | 36 |
| Esquema 8 - Etapa proposta de incorporação do siloxano. | 37 |
| Esquema 9 - Proposta de inserção de D4V na cadeia de PS, formando estruturas tipo "estrela"..... | 38 |
| Esquema 10 - Esquema 10 - Estrutura química do siloxano D4H, R = H. | 55 |
| Esquema 11 - Ciclo catalítico proposto para a reação de hidrossililação. | 56 |
| Esquema 12 - Produtos da reação de hidrossililação de compostos vinilsubstituídos. | 56 |

1. Introdução

A combinação de substâncias orgânicas e inorgânicas, para a obtenção de um material com as propriedades inerentes de cada componente, tem sido um desafio há décadas. Um dos mais antigos e famosos materiais híbridos é proveniente da indústria de tintas, nos quais um pigmento inorgânico é disperso em uma mistura orgânica. O desenvolvimento da indústria de polímeros proporcionou um considerável aumento de interesse pelo estudo de materiais organo-inorgânicos. Cargas ("fillers") inorgânicas como argilas, talcos e óxidos em geral, têm sido adicionadas aos polímeros para melhorar algumas propriedades, como por exemplo resistência mecânica e estabilidade térmica, bem como para introduzir cor^{1,2}.

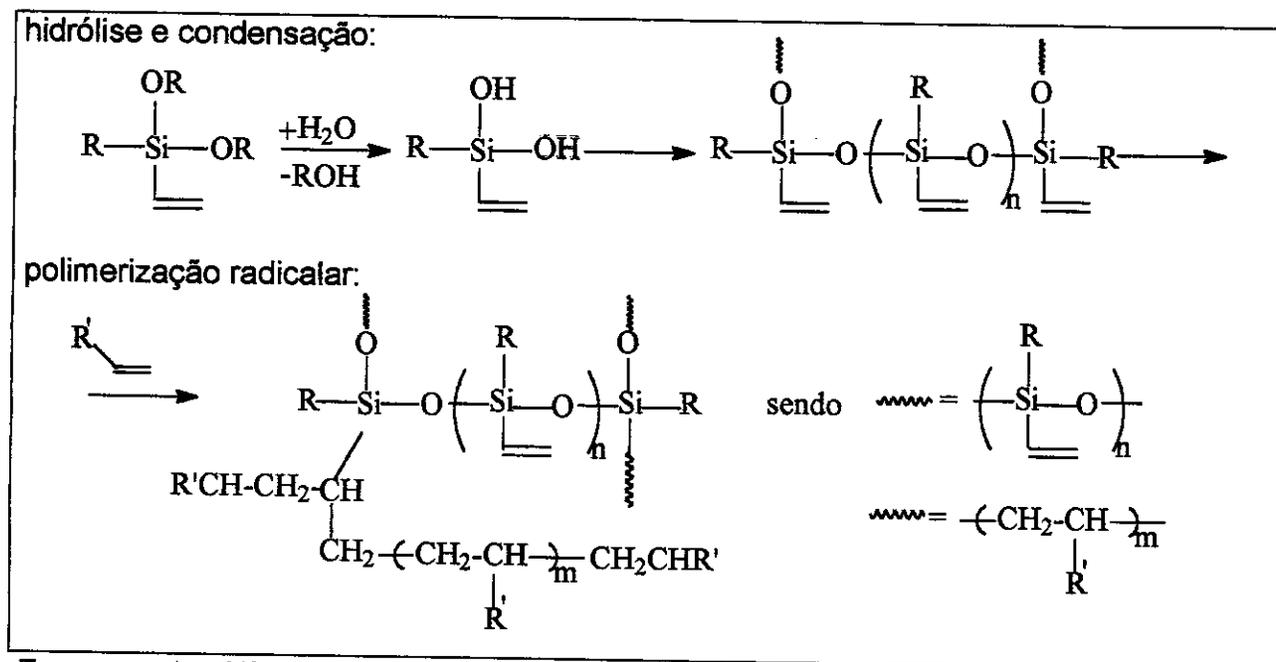
Apesar do interesse tão antigo, o conceito de híbrido organo-inorgânico é relativamente recente e surgiu para atender às exigências encontradas no desenvolvimento de materiais mais sofisticados. Na literatura atual existe ainda um pouco de confusão entre os termos compósito e híbrido organo-inorgânico. O primeiro tem sido usado, de forma mais abrangente, para definir materiais obtidos pela dispersão de um dos componentes na matriz do outro, podendo ser esta dispersão inclusive macroscópica, e que, por ser um material multifásico, exibe uma proporção significativa das propriedades das fases constituintes³. Estas fases são separadas por uma interface bem definida. Nos híbridos, a dispersão dos componentes se dá de forma homogênea, com tamanhos de fases variando de escala nanométrica à micrométrica^{4,5}.

O controle das propriedades finais de um híbrido é alcançado pela seleção da natureza química das fases orgânica e inorgânica, pelo controle do tamanho e da morfologia dos domínios e da natureza da interface orgânica-inorgânica. A interface é a grande responsável pelas propriedades dos materiais híbridos organo-inorgânicos, as quais não resultam apenas da somatória das características inerentes de cada componente. Nos híbridos tem-se um tamanho reduzido das fases, o que justifica o interesse na obtenção de materiais híbridos com alto grau de homogeneidade.

Em função da natureza da interface entre as fases organo-inorgânica, estes materiais podem ser divididos em duas classes⁶: classe 1 – aquela em que os componentes orgânico e inorgânico estão homoganeamente dispersos, existindo apenas ligações fracas entre eles, como pontes de hidrogênio e forças de van der Waals; classe 2 – aquela em que os componentes orgânico e inorgânico estão fortemente ligados através de ligações químicas covalentes ou iônicas. A natureza das interações químicas nestas duas classes é um dos fatores responsáveis pelas diferentes características observadas nos vários exemplos de híbridos.

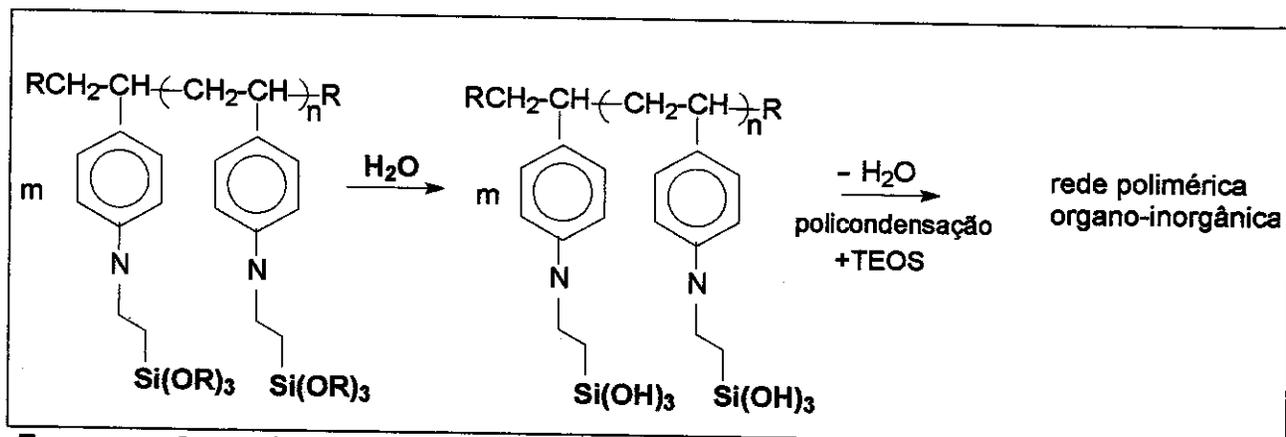
Como exemplo de híbridos da classe 1 tem-se aqueles formados pela inserção de corantes orgânicos em matrizes inorgânicas. Em função da natureza do corante, pode-se obter híbridos com propriedades fluorescentes, fotocrômicas e de ótica não linear³. Outro exemplo de híbridos desta classe são os materiais obtidos pela dissolução de polímeros orgânicos em um meio contendo alcóxidos metálicos⁶, que são passíveis de sofrer hidrólise e policondensação, gerando uma matriz do correspondente óxido. Neste caso, as cadeias orgânicas permanecem distribuídas nos interstícios da rede inorgânica. Redes interpenetrantes organo-inorgânicas também podem ser classificadas como híbridos da classe 1⁷⁻¹⁰.

Para a obtenção de híbridos da classe 2, o requisito essencial é que os componentes orgânico e inorgânico sejam funcionalizados de tal modo que possa ocorrer a formação de ligações covalentes entre eles. Um exemplo destes é o material obtido pela polimerização de vinilalcóxissilanos em presença de monômeros orgânicos vinílicos⁶. Nestes compostos, tem-se o crescimento da cadeia inorgânica através da hidrólise e policondensação dos grupos alcóxidos e da cadeia orgânica através de polimerização vinílica induzida por radicais (Esquema 1).



Esquema 1 - Híbrido do tipo classe 2 obtido a partir de um vinilalcoxissilano em presença de um monômero vinílico.

Outro exemplo de híbrido classe 2 são os polímeros orgânicos funcionalizados por alcoxissilanos⁶ (Esquema 2). Este tipo de polímero pode ser obtido por síntese direta através de polimerização de macrômeros orgânicos modificados por alcoxissilanos ou por reações de acoplamento de um polímero orgânico funcionalizado com grupos reativos, como isocianato, amina, etc, com um organotrialexissilano adequado.

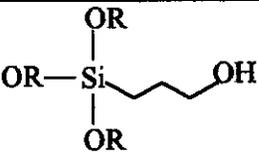
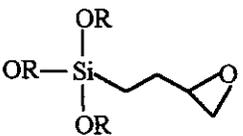
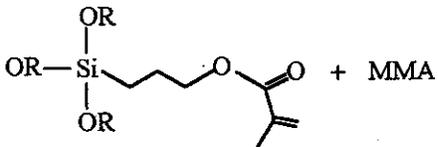


Esquema 2 - Híbrido do tipo classe 2 obtido a partir de polímero orgânico funcionalizado e tetraetoxissilano, TEOS⁶.

Além da natureza da interface, variações nas propriedades dos materiais híbridos também são observadas em função das dimensões das fases orgânica e inorgânica, como alteração no comportamento térmico do híbrido, na reologia, na estabilidade de soluções e dispersões e na morfologia do material⁶.

Sendo assim, a escolha dos componentes orgânico e inorgânico é essencial para a definição das propriedades do material híbrido final. Na Tabela 1, são apresentadas algumas propriedades alcançadas em função do alcoxissilano selecionado na obtenção de materiais híbridos, constituídos de sílica-polimetacrilato de metila, os quais são empregados na manufatura de lentes de alta tecnologia⁶. Estas lentes devem apresentar boas propriedades óticas e mecânicas, biocompatibilidade, hidrofiliçidade e permeabilidade ao O₂.

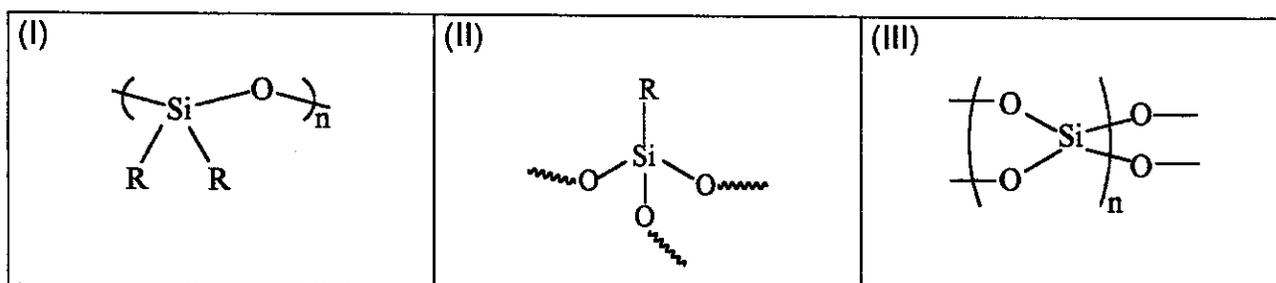
Tabela 1: Influência da natureza do alcoxissilano nas propriedades finais do híbrido derivado de sílica-polimetacrilato de metila⁶.

| Híbrido | Propriedades |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | Permeabilidade ao O ₂ |
|  | Permeabilidade ao O ₂ , hidrofiliçidade, material poroso com propriedades mecânicas fracas |
| Si(OR) ₄ | Permeabilidade ao O ₂ , hidrofiliçidade, material denso, mas frágil, não processável |
|  | Permeabilidade ao O ₂ , hidrofiliçidade, denso, menor fragilidade, processável, baixa molhabilidade |

Em geral, materiais orgânicos apresentam estabilidade térmica a temperaturas inferiores a 250°C, enquanto que a grande maioria de polímeros

inorgânicos, como os óxidos, apresentam estabilidade térmica a maiores temperaturas. Deste modo, no processo de obtenção de híbrido organo-inorgânico, altas temperaturas são fatores proibidos para preservar a integridade de ambos os componentes.

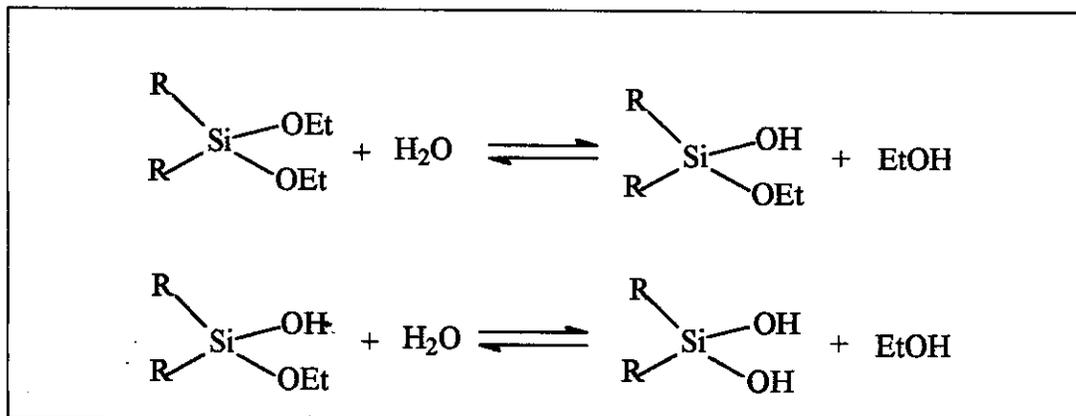
Polímeros contendo ligações siloxano na cadeia principal, formam uma importante classe de materiais, variando de siliconas (I) a silsesquioxanos (II) e a sílica ou silicatos (III)¹¹:



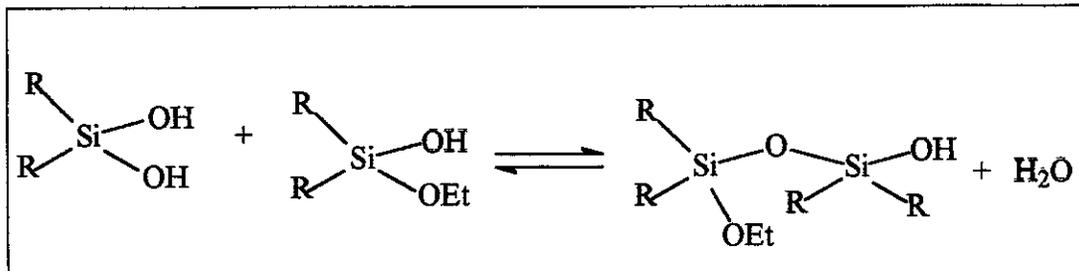
Esquema 3 - Estruturas de compostos contendo ligações siloxano (Si-O): (I) siliconas, (II) silsesquioxanos e (III) sílica.

Estes materiais podem ser obtidos a partir da polimerização dos precursores dietoxissilano, trietoxissilano e tetraetoxissilano, respectivamente, por rotas que envolvem as etapas de:

hidrólise:



e de condensação:



Neste contexto, o processo sol-gel pode ser empregado, o qual permite ainda a introdução do componente orgânico¹².

O processo sol-gel tem sido usado para a formação de redes interpenetrantes "in situ". Métodos desenvolvidos em laboratório para a obtenção sintética de biocompósitos envolvem, entre outros métodos, o processo sol-gel. Há exemplos de híbridos encontrados na natureza, como os biocompósitos, obtidos através da biomineralização. Ossos, dentes e carapaças são exemplos típicos, em que sais de cálcio estão regular e altamente organizados em uma matriz polimérica¹³. Sob condições ambientais brandas, os materiais inorgânicos são depositados na matriz orgânica, sofrendo processos de biomineralização. No entanto, é possível obter materiais poliméricos híbridos a partir de outros processos, que envolvam substituintes orgânico e inorgânico reativos.

O controle da morfologia, em escala nanométrica, e a grande variedade de propriedades físicas destes materiais trazem novas perspectivas de aplicações em muitos campos, tais como:

- Biosensores¹⁴
- Fase fixa em cromatografia¹⁵
- Membranas¹⁶⁻¹⁹
- Em ótica não-linear^{20,21}
- Eletrólitos sólidos²²
- Suportes para catalisador²³
- Biomateriais²⁴.

Como já foi dito anteriormente, muitas propriedades dos híbridos estão relacionadas à natureza química e estrutural dos componentes orgânico e inorgânico, inclusive o seu comportamento termo-mecânico.

Foi observada, por exemplo, a dependência da condutividade iônica com a temperatura em híbridos constituídos de sílica e polietilenoglicol (PEG), contendo sais de lítio⁶. Foi observada maior condutividade acima da temperatura de transição vítrea do PEG. Nestas condições, as cadeias apresentam maior flexibilidade, permitindo, conseqüentemente, maior mobilidade aos íons Li^+ .

Dependendo do processo utilizado para a obtenção do híbrido, pode ser alcançado o controle da polaridade superficial, da porosidade, flexibilidade, reatividade e estabilidade do material final²¹.

B. Boutevin e colaboradores²⁵ obtiveram um material com boa resistência química e excelentes características de adesão, em copolímeros de silicopolíuretana, obtidos por enxertia de uretanas vinílicas em polissiloxanos, através de reação de hidrossililação.

Ao estudar sistemas triblocos de éster-éter-siloxano, Z. Roslaviec²⁶ observou que o aumento da porcentagem de siloxano proporcionava perda de propriedades mecânicas, como a dureza. No entanto, S.D. Smith e colaboradores²⁷ observaram aumento de estabilidade térmica de polimetacrilato de metila enxertado com siloxano, via radicalar, e que este aumento era dependente do tamanho da cadeia de PDMS enxertado.

Híbridos poliméricos apresentam grande potencial em tecnologia de membranas, e tem sido um assunto muito explorado^{19,28,29,30,31}. Embora seja conhecida por sua estabilidade térmica e química, as membranas inorgânicas têm limitações mecânicas e apresentam problemas de fragilidade que comprometem o desempenho da mesma. Polímeros orgânicos, no entanto, são menos estáveis química e termicamente, mas podem contribuir para o melhor desempenho mecânico do material.

R. Tamaki e colaboradores¹⁹ obtiveram membranas seletivas a gases, a partir de polivinilpirrolidona e sílica. Observaram que a introdução de sílica promoveu a densificação da membrana, com conseqüente diminuição da permeabilidade. No caso de membranas densas, portanto, a solubilização de moléculas de gases seria a responsável pela permeabilidade.

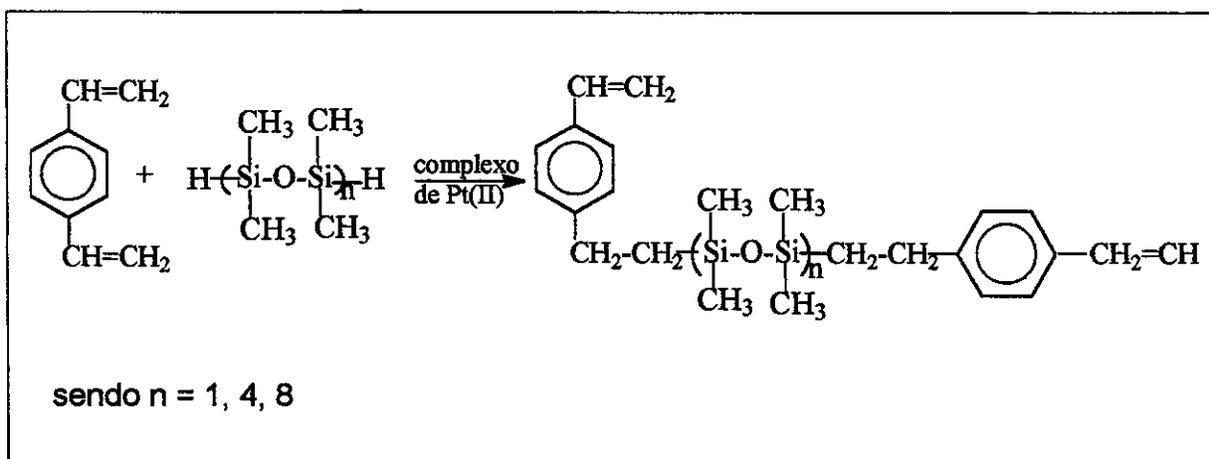
Polidimetilsiloxano, PDMS, tem sido amplamente usado como membrana^{28,29,30,31}. No entanto, devido a sua fragilidade mecânica, não pode ser obtido na forma de filme fino auto-suportável. Isto tem sido contornado através da modificação da cadeia de PDMS, inserindo-se substituintes na cadeia principal e/ou lateral do polímero, através da sua copolimerização com polímeros orgânicos, ou pela adição de cargas. Membranas baseadas em PDMS são geralmente muito permeáveis, mas pouco seletivas.

Copolímeros híbridos de imida-siloxano^{18,32}, por exemplo, têm sido usados na separação de gases. As poliimididas são conhecidas por possuir baixo coeficiente de permeação, ou seja, baixa permeabilidade e alta seletividade, características contrárias às das membranas de PDMS, além de apresentar facilidade em formar filmes finos com alta estabilidade térmica. As membranas de poliimididas e siloxano podem ser obtidas como membranas compósitas, na qual o filme do copolímero é suportado sobre um filme, de natureza distinta e mais porosa³³ e como membranas constituídas por um filme auto-suportado e homogêneo do copolímero³⁴⁻³⁶.

Uma classe especial de membranas orgânicas porosas é aquela obtida da copolimerização de monômeros vinílicos, especialmente o estireno e o divinilbenzeno, S-DVB. Estes copolímeros reticulados, em geral, são insolúveis e apresentam boa estabilidade mecânica³⁷. Na presença de um agente porogênico, que pode ser um solvente, um não solvente ou uma solução de um polímero linear, têm sido obtidas partículas esféricas macroporosas de S-DVB³⁸⁻⁴⁸ denominadas pérolas ("beads"), empregadas em diversas áreas, tais como resina de troca iônica⁴⁸, fase fixa em cromatografia⁴⁶ e suporte para catalisador⁴⁹. Em geral, foi observado que o aumento da proporção do agente de reticulação, DVB, favorece a formação de microporos e, portanto, o aumento da área superficial⁴⁶ e que a variação da

concentração do agente porogênico proporciona aumento da porosidade⁴². A morfologia destes materiais depende da composição e das condições experimentais de obtenção como: emulsão⁴⁷; suspensão de partículas sementes⁴⁸; dispersão não aquosa e precipitação⁵⁰.

Para evitar a natureza frágil das partículas de copolímeros de S-DVB, D. Hill e colaboradores⁵¹ modificaram o DVB inserindo grupos siloxanos como espaçador das duplas ligações, através de reações de hidrossililação, conforme apresentado no Esquema 4. Observaram que o DVB modificado tinha menor reatividade, o que foi associado à maior viscosidade do produto.



Esquema 4 - Modificação de DVB⁵¹.

Kawakami e colaboradores³⁰ observaram que membranas de poliestireno, PS, apresentavam boa seletividade, α , para a mistura de O_2 e N_2 ($\alpha=5,5$), embora apresentassem baixa permeabilidade ao O_2 ($1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$). Ao inserir grupos siloxanos na posição *para* do anel fenila, obtiveram aumento da permeabilidade ao O_2 , sem comprometer de forma significativa a seletividade da membrana.

Em membranas constituídas de copolímeros de estireno-ácido malêico, modificados por polissiloxanos de diferentes massas molares, foi observado que a introdução deste último componente aumentou a permeabilidade a gases das membranas, diminuindo, entretanto, a seletividade⁵².

G. Koßmehl e colaboradores⁵³ utilizaram um ciclossiloxano, o 1,3,5,7-tetrametiltetrametilciclossiloxano, como agente de reticulação na copolimerização de estireno-acrilonitrila, formando uma rede polimérica com pontos de ramificações tipo estrela ("star-like branching points"). Não houve evidências de abertura do anel siloxano. Observaram que as partículas obtidas com ciclossiloxano eram mais porosas do que as equivalentes com DVB.

Apesar do grande número de estudos envolvendo siliconas, principalmente PDMS, e poliestireno, não há descrição de estudos de sistemas análogos ao S-DVB, altamente reticulados, envolvendo siloxanos cíclicos.

A caracterização morfológica de materiais híbridos organo-inorgânicos é muito importante para dirigir as aplicações e interpretar as suas propriedades físico-químicas. A inspeção visual pode fornecer, em alguns casos, informação qualitativa sobre o tamanho das fases, pois a opacidade é uma indicação de estrutura heterogênea da ordem de pelo menos $0,5\mu\text{m}$ ⁵⁴. No entanto, técnicas como microscopia eletrônica de varredura e SAXS são úteis pois podem fornecer, respectivamente, detalhes morfológicos e informações suplementares sobre: os tamanhos e a distribuição de tamanhos de centros espalhadores, características da interface entre o centro espalhador e a matriz, a geometria fractal, etc.

Nos próximos itens serão abordados os princípios das técnicas mais recentes como a microscopia eletrônica de varredura, a microscopia de força atômica e o SAXS, bem como alguns estudos relacionados ao emprego desta última.

1.1 Espalhamento de raios-X a baixos ângulos, SAXS, na análise estrutural de sistemas poliméricos.

A nanomorfologia de híbridos está sendo estudada através de espalhamento de raios-X em baixos ângulos, SAXS, uma vez que esta permite a obtenção de informações sobre a existência de heterogeneidades eletrônicas no material, da ordem de dezenas a centenas de angstroms⁵⁵.

O espalhamento em baixos ângulos ocorre em materiais onde há uma flutuação de densidade eletrônica, também denominada de contraste eletrônico. Na maioria dos casos, estas flutuações devem-se à presença de poros, de cristalitos, de partículas dispersas em uma matriz, à separação de fases, etc. Estas flutuações podem se comportar como uma solução diluída, caso estejam suficientemente afastadas, ou apresentar algum tipo de correlação espacial^{56,57}.

A origem do espalhamento de raios-X em baixo ângulo está associada à presença de flutuação de densidade eletrônica no material em estudo. Considerando-se uma amostra constituída de duas fases, com densidade eletrônica η_1 e η_2 , respectivamente, pode-se escrever⁵⁶:

$$I \propto (\eta_1 - \eta_2)^2 \quad (\text{equação 1})$$

onde I é a intensidade de espalhamento prevista segundo o modelo de Debye e $(\eta_1 - \eta_2)$ é a flutuação de densidade eletrônica.

Em sistemas constituídos por uma só fase, o contraste eletrônico pode ocorrer devido à variação no grau de empacotamento ou densificação do material. Em sistemas poliméricos o grau de densificação pode estar relacionado à variação na densidade de reticulação ou na conectividade de segmentos de cadeia. Membranas constituídas de siliconas policíclicas e redes de siliconas à base de PDMS, se enquadram nesta classe^{58,59}.

Em geral, as curvas de SAXS são expressas pela variação da intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q , cujo módulo é dado por:

$$q = (4\pi/\lambda)\text{sen}(\theta/2) = 2\pi/d \quad (\text{equação 2})$$

sendo λ o comprimento de onda dos raios-X (1,608 Å), θ o ângulo do espalhamento e d a distância de correlação. Deste modo, os valores de q são inversamente proporcionais à distância d .

A curva de $I(q)$ em função de q pode assumir a forma da Figura 1, onde podem ser distingüidas quatro regiões.

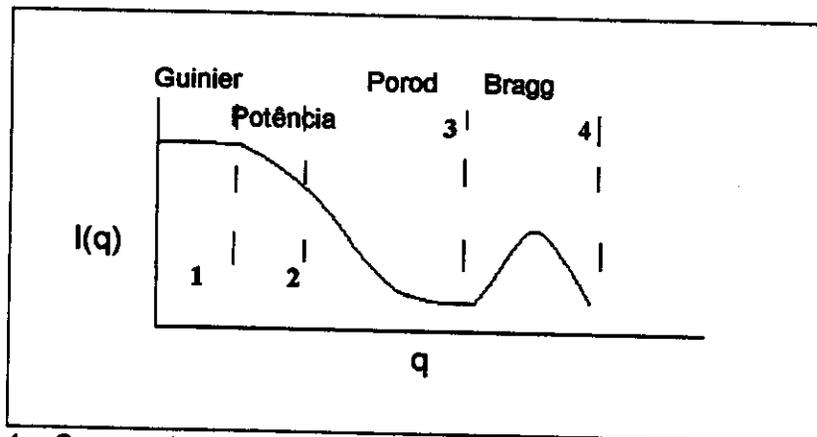


Figura 1: Curva de Intensidade $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q .

As regiões 1, 2 e 3 compreendem os domínios encontrados nas curvas de SAXS e podem fornecer informações sobre: o menor raio da partícula espalhadora (r) ou o raio de giro de agregados (R_g), a morfologia dos centros de espalhadores, bem como informações a respeito do mecanismo de crescimento e agregação destes.

A aproximação de Guinier

No caso de um sistema diluído de centros espalhadores constituídos por partículas esféricas idênticas e orientadas ao acaso, a intensidade do espalhamento na região 1 segue a aproximação de Guinier para valores de q tendendo a zero⁵⁵:

$$I(q) \propto \exp(-R_g^2 q^2/3) \quad (\text{equação 3})$$

onde R_g é o raio de giro do centro espalhador, o qual pode ser determinado a partir do coeficiente linear da porção linear da curva de $\ln I$ em função de q^2 , segundo a expressão abaixo:

$$\ln I = -R_g^2 q^2/3 + \text{constante} \quad (\text{equação 4})$$

Algumas considerações devem ser feitas para uma boa interpretação da região de Guinier⁵⁶:

- a) o raio de giro é uma medida das flutuações de densidade eletrônica ao redor do centro de gravidade do centro espalhador;
- b) esta aproximação é aplicável a sistemas diluídos, onde não existe interferência entre os espalhamentos produzidos pelos centros.

No caso do sistema ser concentrado em centros espalhadores, podem aparecer halos, em função da interferência das ondas espalhadas pelas partículas ou por outros centros espalhadores. Neste caso, a aproximação de Guinier não é mais válida. A distância entre os centros de espalhamento, d , é dada por:

$$d = 2\pi/q_{\max} \quad (\text{equação 5})$$

onde q_{\max} corresponde à posição de máximo do halo.

A lei de Potência – Materiais fractais

Objetos geométricos clássicos euclidianos têm volumes com dimensionalidade topológica $D= 3$, superfícies com $D= 2$ e linhas com $D= 1$. Sistemas que apresentam estruturas altamente irregulares, e que não podem ser descritas utilizando-se as noções clássicas de linhas, superfícies ou volumes euclidianos, podem ser interpretados pelo conceito de dimensionalidade fractal⁵⁵.

Sistemas que se comportam como fractais são aqueles caracterizados pela auto-similaridade geométrica em uma região especial, ou seja, aqueles em que a estrutura é independente do tamanho da escala de observação⁶⁰. Estes sistemas apresentam a intensidade de espalhamento em uma faixa de escala de comprimento correspondente à faixa entre o menor raio da partícula espalhadora (r) e o raio de giro do agregado (R_g), região 2 da Figura 1, descrita pela Lei de Potência:

$$I(q) = q^{-\alpha} \quad (\text{equação 6})$$

onde α é a inclinação da curva de $\log I$ versus $\log q$, na região 2. Em função do seu valor podem ser distinguidos dois tipos de fractais:

Fractal de volume (ou massa): é aquele cujo centro espalhador apresenta volume (ou massa) que varia com a distância r , segundo a equação:

$$M(r) = r^{Dv} \quad (\text{equação 7})$$

Neste caso, a inclinação da curva, Dv , encontra-se num intervalo entre 1 e 3.

Fractal de superfície: é aquele cujo interior do centro espalhador é uniformemente denso, mas que apresenta superfície rugosa, com autossimilaridade expressa pela equação:

$$S(r) = r^{Ds} \quad (\text{equação 8})$$

Para uma superfície lisa, $Ds = 2$. No caso de uma superfície fractal, Ds é uma medida da rugosidade. Identifica-se um fractal de superfície quando α se encontra no intervalo de 3 a 4, sendo Ds calculado pela expressão:

$$Ds = 6 - |\alpha| \quad (\text{equação 9})$$

Uma dependência exponencial de $I(q)$ em relação ao vetor de espalhamento q , apenas pode ser associada a uma estrutura fractal se Rg/r for maior ou igual a 10. Em caso contrário, esta atribuição não é rigorosamente segura.

Embora o limite entre características fractais ou não fractais seja obscuro, o espalhamento de raios-X pode fornecer a informação sobre o grau de agregação e a geometria de sistemas densos⁶¹.

Quando o espalhamento é originado por um sistema de partículas densas, com superfície lisa e bem definida, observa-se a lei de Porod⁶¹, Região 3, onde:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} Iq^4 = (Kp/q^4) + I_0 \quad (\text{equação 10})$$

ou seja, para altos valores de q , o produto de Iq^4 tende a uma constante, chamada constante de Porod⁶¹, Kp , definida a partir do gráfico de Iq^4 versus q^4 .

Para desvios positivos desta lei, o modelo prevê superfície rugosa para os centros espalhadores. Para os desvios negativos, a superfície dos centros espalhadores apresenta uma interface difusa.

A região 4 está relacionada ao fenômeno da difração, obedecendo portanto à Lei de Bragg, onde se pode analisar arranjos regulares de átomos ou moléculas.

Y.Gushiken e colaboradores⁵⁹ relataram um estudo da estrutura de sílica gel organicamente modificada, efetuado por SAXS. Na modificação da sílica, observou-se coalescência parcial de poros, o que levou a um aumento de suas dimensões e do raio de giro da partícula. Estas alterações levaram, conseqüentemente, à diminuição da área superficial da sílica modificada.

Mudanças estruturais que ocorreram em sílica aerogel, durante o processo de sinterização da mesma, também puderam ser acompanhadas por SAXS⁶². Observou-se a densificação do aerogel acompanhada de decréscimo da dimensão dos poros e também da diminuição da área superficial específica do material.

Nos últimos anos, um número relativamente grande de sistemas poliméricos tem sido estudado por SAXS.

Para polímeros cristal líquido, PS-polimetacrilato de metila modificado, esta técnica permitiu a identificação de transições do tipo ordem-ordem típicas deste sistema, ao se alcançar as transições isotrópicas, em experimentos efetuados com temperaturas variáveis⁶³. A partir do perfil da curva de espalhamento de raios-X, foi possível caracterizar a morfologia do polímero como lamelar, contendo cilindros de PS arranjados hexagonalmente.

R.F. Storey e D.W. Baugh⁶⁴ estudaram copolímeros tribloco de PS e poli(isobutileno) através de SAXS, associado à microscopia eletrônica de transmissão. A partir do perfil da curva de espalhamento, pode-se identificar que o PS, inserido na matriz de PIB, organizava-se em cilindros com arranjos hexagonais, podendo-se determinar o espaçamento de Bragg ($d_{100}=2\pi/q$) e as distâncias entre os domínios.

A estrutura de sonogéis, que são géis obtidos sob ação de ultrassom, seguidos de secagem hiper crítica, foi avaliada por SAXS. Nestes, foi possível

constatar uma alta homogeneidade estrutural e a presença de poros esféricos com superfície lisa. No entanto, não foi possível avaliar a fractabilidade dos materiais⁶⁵.

Algumas propriedades de polímeros, como por exemplo a permeabilidade do poli(tereftalato de etileno) contendo diferentes porcentagens de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi associada à fractabilidade do mesmo⁶⁶. Foi observada uma maior permeabilidade ao vapor de água nos materiais com menor fractabilidade, o que pode ser associado à superfície mais lisa, ou seja, aqueles que não apresentaram bloqueio à difusão das moléculas do vapor.

D.W. McCarthy e colaboradores⁶⁷ observaram que a fractabilidade de híbridos baseado em PDMS/ SiO_2 não foi afetada pelo pH utilizado na obtenção dos mesmos. O pH ácido favorece a etapa de condensação em processos sol-gel através de reações eletrofilicas, enquanto que em pH básico, a etapa favorecida é a de hidrólise, via substituições nucleofílicas⁶⁷. No entanto, os dados de SAXS mostraram que os fatores cinéticos não apresentaram papéis significativos na formação dos domínios.

As modificações estruturais de poliuretanas provocadas por fadiga mecânica foi avaliada por SAXS⁶⁸. Foi detectado que a fadiga induziu à dissociação de microdomínios de segmentos rígidos, o que favoreceu a cristalização dos segmentos mais maleáveis ("soft"). Com isto, a estrutura tornou-se anisotrópica, o que levou a alterações nas propriedades mecânicas do híbrido.

Análise realizada por SAXS, permitiu o acompanhamento da formação de híbrido derivado de resina epóxi-sílica, obtido através do processo sol-gel, utilizando-se duas condições distintas: a polimerização em uma etapa, a partir da mistura de todos os reagentes, e em duas etapas, onde inicialmente ocorre a hidrólise e a seguir a condensação e a formação da rede epóxi. Observou-se que no primeiro caso, ocorreu a formação de espécies mais densas e compactas, com fractabilidade 2,5. No segundo, formou-se estrutura mais aberta, com fractabilidade 1,7⁶⁹.

S. Yano e colaboradores¹³, ao determinarem a fractabilidade ($D= 1,97$) do híbrido poliálcool vinílico-sílica, chegaram à conclusão que a morfologia do material

poderia ser descrita por uma rede inorgânica nucleada na matriz parcialmente cristalizada de PVA, com pequenos clusters de sílica dispersos.

1.2 Princípios da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)

A microscopia eletrônica de varredura permite a observação de materiais orgânicos e inorgânicos, além de poder fornecer dados sobre a composição e a disposição das fases presentes nestes materiais. A área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons, o que gera uma grande variedade de sinais possíveis de serem detectados e analisados, como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados e fótons. O sinal de maior interesse são os elétrons secundários, através dos quais pode-se obter a topografia da superfície da amostra⁷⁰. Convencionou-se chamar de elétrons secundários aqueles que retornam da amostra com energia inferior a 50eV.

A imagem topográfica é formada pelo contraste entre o número de elétrons secundários esperados devido a diferenças de inclinação ou altura presentes na amostra. Um maior número de elétrons secundários é produzido por regiões mais altas, o que torna essas regiões mais claras, sendo que o contraste entre regiões claras e escuras dá origem à imagem topográfica da amostra.

Para a geração de um fino feixe de elétrons, há diversos sistemas disponíveis: emissão termoiônica de elétrons; triodo convencional composto de cátodo, câmara acumuladora e ânodo; filamento de Tungstênio ("Tungsten hairpin"); fonte de Hexaboreto de lantânio (LaB_6) e fonte de emissão de campo. Com os canhões de LaB_6 e emissão de campo são alcançadas melhor eficiência.

Com exceção do canhão de emissão de campo, as demais fontes contam com altas temperaturas para permitir que os elétrons livres no cátodo tenham energia suficiente para escapar no vácuo. No microscópio com fonte de emissão de campo (FESEM), utilizado neste trabalho, o cátodo é constituído de um cristal de tungstênio ajustado na ponta de um filamento de tungstênio, cuja pequena dimensão, 100nm ou menos, permite a concentração de um campo elétrico muito alto, o que causa a

emissão de elétrons por tunelamento, conforme apresentado na Figura 2. Por exemplo, se a ponta é mantida a um potencial de 3 a 5kV em relação ao ânodo, o campo elétrico será superior a 10^7 V/cm, o que permite que os elétrons saiam do cátodo, sem a necessidade de energia térmica complementar. Esta fonte tem como principais vantagens a maior emissão de elétrons, aumentando assim o brilho em relação à fonte termoiônica, e o reduzido tamanho da sonda de elétrons (1nm), quando comparado a uma fonte convencional de tungstênio (7nm). Com isto, há um aumento expressivo na resolução de imagens geradas em microscópios FESEM.

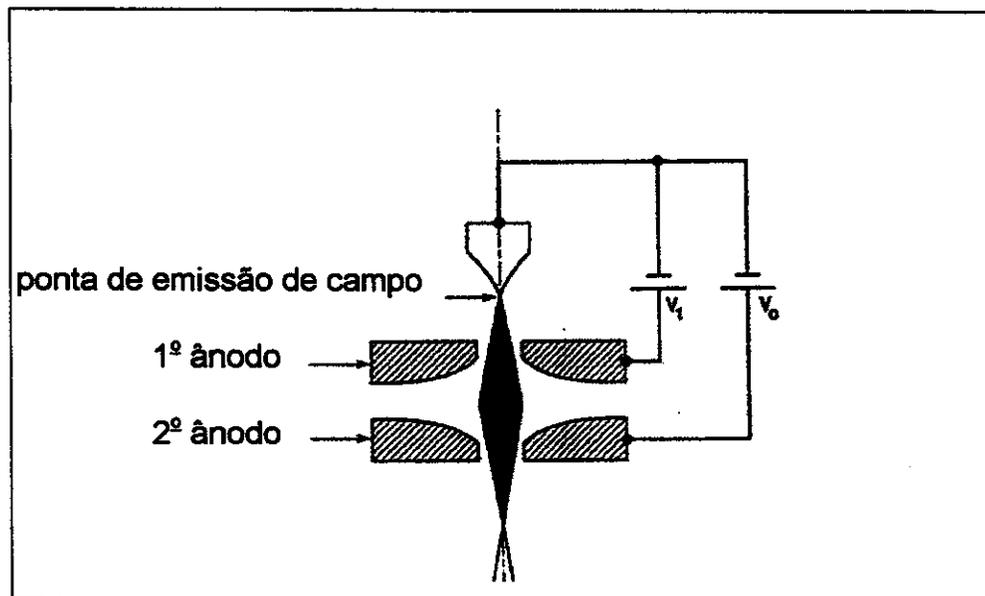


Figura 2: Diagrama esquemático da fonte de emissão de campo⁷⁰.

Devido ao maior brilho do feixe primário, pode-se operar o microscópio com menor voltagem de aceleração, 5kV ou menos, sem prejuízo da resolução da imagem, o que diminui os danos causados na amostra. Além disso, neste microscópio a lente objetiva é uma lente de imersão e a distância de trabalho (8 mm) é muito menor que no SEM convencional (em geral 20mm), o que proporciona aumento na resolução das imagens.

1.3 Princípios básicos da técnica de microscopia de força atômica (AFM)

Na microscopia de força atômica (AFM), uma sonda extremamente fina ($\sim 100\text{\AA}$ de diâmetro na extremidade) está fixada na extremidade livre de uma alavanca. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, surgem forças de interação sonda-amostra que fazem a alavanca deflectir. A deflexão é monitorada por um detetor, à medida que a sonda varre a superfície da amostra. O sinal de deflexão da alavanca é convertido no detetor, e com o auxílio de um "software" gera um mapa topográfico da superfície da amostra. Entretanto, devido à pequena deflexão que a alavanca pode sofrer antes de se romper, este não é o método mais conveniente para gerar imagens topográficas de superfícies muito rugosas. Geralmente, determina-se uma força que se deseja aplicar sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor de sinal que deve ser permanentemente observado pelo detetor. Assim, durante a varredura, o computador ajusta a posição vertical da amostra, através de um "scanner" piezoelétrico, de maneira a manter a força ou o sinal no valor previamente determinado. A variação de altura no "scanner" corresponde exatamente à topografia da amostra e, deste modo, a morfologia da superfície da mesma pode ser revelada diretamente.

As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância entre elas. A força atrativa aumenta com a aproximação, até o ponto onde a separação seja da mesma ordem da separação interatômica ($d \cong 5\text{\AA}$). A partir deste ponto, forças de repulsão entre nuvens eletrônicas dos átomos da sonda e da amostra passam a atuar e a força resultante passa a ser repulsiva. Nesta região diz-se que a sonda está em contato físico com a amostra. Desta forma, podem ser efetuadas medidas de uma variedade de forças de interação sonda-amostra, tais como forças de van der Waals, forças elétricas, magnéticas^{71,72,73}, etc.

Basicamente, o microscópio de força atômica pode operar de duas maneiras: modo contato e não-contato⁷⁴. No modo contato, a sonda é mantida em contato com

a superfície da amostra por uma força de interação repulsiva, da ordem de 10^{-9} a 10^{-7} N. O modo não-contato é similar ao anterior, no entanto durante a varredura a sonda não toca a amostra, mas oscila a uma distância de cerca de 10nm de sua superfície. As interações que atuam entre a sonda e a amostra são basicamente forças atrativas do tipo van der Waals⁷⁴.

A Figura 3 mostra uma representação esquemática do modo de funcionamento de um microscópio de força atômica. A parte do esquema desenhada com linhas contínuas representa o funcionamento do microscópio no modo contato, enquanto a adição das linhas tracejadas representa o modo não-contato. Os detalhes sobre as principais características de funcionamento deste microscópio são descritos a seguir.

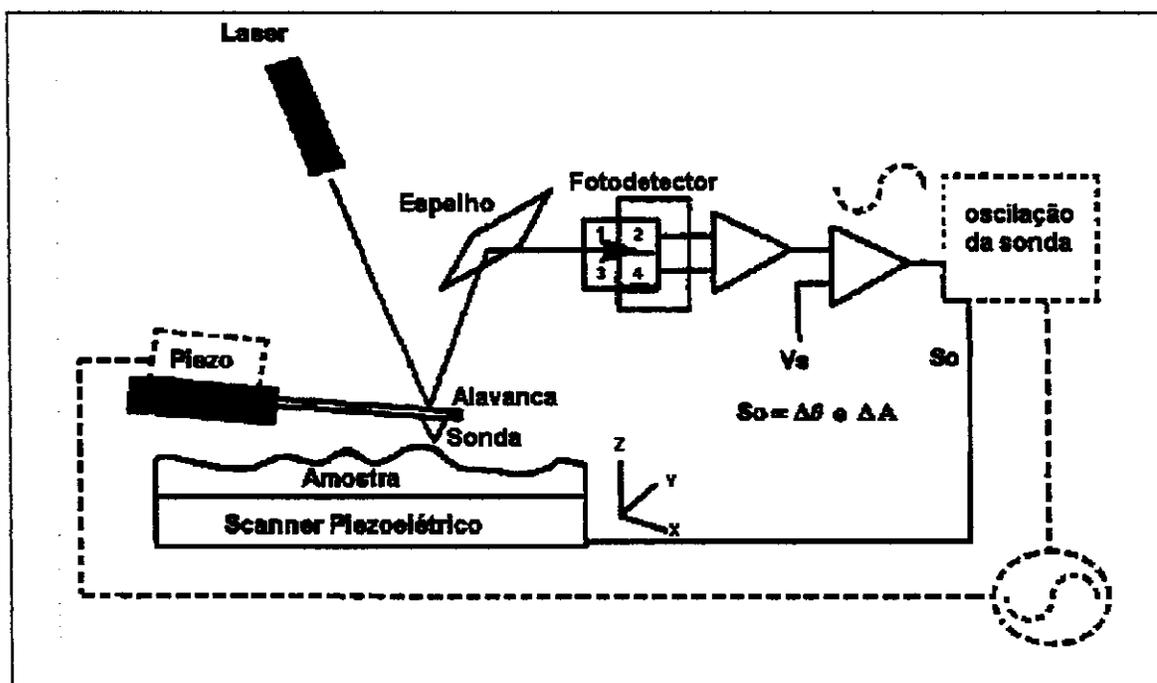


Figura 3: Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.

No modo contato, os desvios sofridos pela alavanca devido à topografia da amostra são registrados por um fotodetector, que envia um valor de voltagem a um “scanner” piezoelétrico para que este ajuste a posição na direção Z de acordo com o

relevo da amostra. Assim, a topografia da amostra é resultante dos valores de voltagens aplicados ao scanner piezoelétrico, que se desloca nas direções X, Y e Z.

Na técnica de não-contato a alavanca que sustenta a sonda está presa a uma cerâmica piezoelétrica que promove a sua oscilação. A aproximação ou afastamento da sonda da superfície da amostra causa mudanças na frequência ($\Delta\theta$) ou amplitude (ΔA) de oscilação da alavanca, que por sua vez são usadas no controle (So) do "scanner" piezoelétrico durante a varredura e fornecem o sinal referente à coordenada Z.

Apesar da técnica de contato⁷⁵⁻⁷⁹ apresentar imagens com melhor resolução, para a análise de superfícies de polímeros trabalha-se, usualmente, com a técnica de não contato⁸⁰, para se evitar danos à superfície da amostra causados pelo atrito com a sonda. Esta foi a técnica utilizada neste trabalho.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o estudo de materiais híbridos, com alto grau de reticulação, derivados de estireno/siloxano e divinilbenzeno/siloxano, obtidos por reação induzida por radicais e pela reação de hidrossililação, respectivamente.

Pretendeu-se neste estudo efetuar a caracterização dos materiais por várias técnicas, salientando-se:

- determinação da composição por RMN,
- a análise estrutural por SAXS,
- a observação da morfologia por FESEM,
- a avaliação da permeabilidade a gases dos filmes híbridos derivados de divinilbenzeno/siloxano e da topografia dos mesmos por AFM.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais

Os monômeros estireno (S) e divinilbenzeno (DVB), provenientes da Aldrich, foram destilados sob pressão reduzida, previamente ao uso. O iniciador da reação radicalar, peróxido de benzofila (POB), proveniente da Merck, foi usado sem tratamento prévio. Nas reações conduzidas em suspensão aquosa, foi utilizado o tensoativo dodecilsulfato de sódio (SDS), de procedência Merck, sem tratamento prévio.

Nas reações induzidas por radicais foram empregados como agentes de reticulação: 1,2-dimetildivinilsiloxano (DVS), 100% de pureza, ou o 1,3,5,7-tetrametiltetrametilciclossiloxano (D4V), 97% de pureza, proveniente, da Hüls e da Dow Corning, respectivamente.

Nas reações de hidrossililação, foi utilizado como catalisador o complexo dicloro-1,3-divinil-1,3-tetrametildissiloxano platina(II), 3 a 3,5% em massa em polidimetilsiloxano, fornecido pela Dow Corning, sem tratamento prévio. O 1,3,5,7-tetrametilciclossiloxano (D4H), também foi fornecido pela Dow Corning, com 97% de pureza e foi usado sem tratamento prévio.

Os solventes tolueno, hexano, CHCl_3 e metanol utilizados foram de grau P.A., destilados previamente ao uso. Para a análise por cromatografia de permeação em gel, foi usado tetrahidrofurano como solvente, previamente tratado.

3.2. Obtenção dos híbridos através de polimerização induzida por radicais – série S

a) em solução de tolueno

Na polimerização radicalar em solução foi empregado o tolueno como solvente. O iniciador radicalar POB foi usado na proporção de 0,3 mol% em relação à somatória das quantidades dos monômeros, cujas razões molares das correspondentes funções vinilas encontram-se definidas na Tabela 2.

O produto 1-S corresponde ao copolímero estireno-divinilbenzeno preparado nas mesmas condições em que foram obtidos os derivados de estireno-siloxano, a título de comparação.

Em uma ampola de vidro Pirex®, foram adicionados 15mL de tolueno, o iniciador radicalar e os monômeros estireno (S) e siloxano (DVS ou D4V). Esta solução foi submetida a 3 ciclos de degaseificação, sendo que cada ciclo consistia em congelar a solução, mergulhando a ampola em banho de nitrogênio líquido, a seguir era feito vácuo ($P \sim 10^{-2}$ na ampola, até que a solução começasse a se liquefazer. Após este processo, a ampola foi selada.

Tabela 2: Razão molar inicial de duplas ligações de estireno, S, e siloxano, em tolueno.

| híbrido | comonômeros | razão molar inicial S:siloxano | razão molar inicial de duplas ligações |
|----------------|--------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1-S | S-DVB | 1,4:1 | 1,4 : 2 |
| 2-S | S-DVS | 1:1 | 1 : 2 |
| 5-S | S-D4V | 1:1,5 | 1 : 6 |

A reação foi mantida a 70°C durante 48h, sendo posteriormente transferida para um béquer contendo 45mL de metanol, quantidade esta correspondente ao triplo de tolueno empregado como solvente na reação. Neste meio, ocorreu a precipitação do produto, que foi separado, lavado exaustivamente com metanol e submetido à secagem sob vácuo, à temperatura de 60°C.

O filtrado foi evaporado, obtendo-se um líquido amarelado que foi identificado, por espectroscopia no infravermelho, como sendo constituído principalmente do siloxano de partida.

b) em suspensão aquosa

A obtenção de híbridos S-siloxanos também foi efetuada através de reação conduzida em suspensão dos reagentes em água. A reação foi realizada em ampolas degaseificadas e seladas, do mesmo modo que foi descrito anteriormente.

Foram preparadas várias composições de comonômeros, mas, apenas aquelas que proporcionaram reprodutibilidade nos resultados e que apresentaram o melhor resultado para o siloxano empregado foram selecionadas e estão apresentadas na Tabela 3.

Foi utilizada uma quantidade fixa de 5mL de tolueno e 20mL de água. Como tensoativo foi usado o dodecilsulfato de sódio (SDS), na proporção de 0,25% em massa. O POB foi usado como iniciador radicalar.

Tabela 3: Razão molar inicial de duplas ligações de estireno, S, e siloxano, em suspensão.

| Híbrido | comonômeros | razão molar inicial S:siloxano | razão molar inicial de duplas ligações |
|---------|-------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|
| 3-S | S-DVS | 1,4:1 | 1,4 : 2 |
| 6-S | S-D4V | 1,5:1 | 1,5 : 4 |

A mistura contendo os comonômeros, o iniciador, o tensoativo e o solvente foi dispersa em banho de ultra-som, em equipamento Thornton T14, durante 15 minutos. Após a ampola ter sido deaerada e selada, deu-se início à reação, à temperatura de 70°C, por 48h. Observou-se, neste período, a separação de duas fases. A fase orgânica foi transferida para um béquer contendo aproximadamente o triplo de volume de metanol. Em todos os casos, ocorreu a precipitação de produto branco. Em seguida este produto foi solubilizado em CHCl₃ e novamente precipitado em metanol. O produto foi seco sob vácuo, à 60°C.

3.3. Obtenção dos híbridos através de polimerização por reação de hidrossililação - série D

a) em solvente hexano

A reação de hidrossililação foi realizada em um sistema tipo Schlenk, contendo hexano como solvente. Os monômeros DVB e D4H foram empregados nas proporções definidas na Tabela 4.

Tabela 4: Razão molar inicial de C=C e de Si-H, provenientes de DVB e D4H, respectivamente, em solução.

| Híbrido | razão molar inicial DVB:D4H | razão molar inicial de duplas ligações |
|---------|--------------------------------|-------------------------------------------|
| 1-D | 4:1 | 8:4 |
| 2-D | 3:1 | 6:4 |
| 3-D | 5:1 | 10:4 |

Após a homogeneização da solução contendo DVB e D4H em hexano, foram adicionadas 2 gotas do catalisador de Pt(II), sob agitação, à temperatura de 60°C. A reação foi mantida por 24h. Neste período, observou-se a precipitação de um produto branco na forma de sólido denso com aspecto resinoso. Após a separação do mesmo, verificou-se que apresentava alta dureza e alta resistência à trituração. Este produto foi lavado com hexano e foi seco sob vácuo. No solvente recuperado (água-mãe mais hexano da lavagem) constatou-se que praticamente não havia resíduos dos reagentes de partida, assumindo-se, então, que a composição do produto era praticamente a composição inicial dos comonômeros. A seguir, o precipitado sólido foi submetido a um tratamento isotérmico a 60°C por 12h.

b) na ausência de solvente ("bulk") :

A obtenção dos híbridos DVB/D4H também foi efetuada na ausência de solvente, as quantidades iniciais dos monômeros estão definidas na Tabela 5, em função das razões molares das correspondentes funções reativas.

Tabela 5: Razão molar inicial de C=C e de Si-H, provenientes de DVB e D4H, respectivamente, sem solvente.

| híbrido | razão molar inicial DVB:D4H | razão molar inicial C=C : Si-H |
|---------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 4-D | 2:1 | 4:4 |
| 5-D | 3:1 | 6:4 |
| 6-D | 4:1 | 8:4 |

Inicialmente, em um béquer, foram misturados sob agitação magnética, o DVB e o complexo de Pt(II). Esta solução foi mantida a aproximadamente 0°C, com agitação constante, seguida de adição lenta do D4H. Após 3 minutos de homogeneização, esta solução foi transferida para placas de Petri de Teflon®. Após o período de 24h à temperatura ambiente, foram obtidos filmes auto-suportados e translúcidos. Em seguida, os filmes foram submetidos a um tratamento isotérmico, a 60°C por 8h.

3.4. Métodos físicos utilizados na caracterização dos híbridos

a) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 400cm⁻¹) foram obtidos em equipamento Perkin-Elmer, modelo 1600, série FTIR, com resolução de 4cm⁻¹. As medidas foram efetuadas utilizando-se pastilhas de KBr.

b) Espalhamento espalhamento Raman

Para amostras obtidas na forma de filmes, a caracterização estrutural foi realizada através da espalhamento Raman, em equipamento FT-Raman Bomen, modelo DA8, com fonte de excitação constituída de um laser de Nd:YAG ($\lambda = 1046\text{nm}$), na região de 4000 a 400cm⁻¹, com resolução de 4cm⁻¹.

c) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (¹H e ²⁹Si) foram obtidos em equipamento Bruker, modelo AC 300 ou Varian, modelo Gemini 300 para amostras sólidas e em solução, respectivamente.

Nos espectros de ¹H e ²⁹Si, as amostras foram solubilizadas em uma mistura (1:1) de clorofórmio deuterado e tetracloreto de carbono, em tubos de quartzo de 5 e 10mm, respectivamente. Um capilar contendo D₂O foi utilizado como padrão interno nos espectros de ¹H. A concentração das amostras variou entre 2 e 3% (massa/volume). No espectro de ²⁹Si, o tempo de relaxação dipolar (T₁^{DD}) é longo, fazendo-se necessária a adição de 20% Cr(acac)₃ para diminuir o tempo deste

núcleo e melhorar a resolução do espectro. Por apresentar propriedades paramagnéticas, os elétrons desemparelhados do íon metálico induzem campos magnéticos locais consideráveis, que aceleram a relaxação do núcleo de ^{29}Si . Com isto, a relaxação predominante passa a ser do tipo spin-elétron (T_1^{SE}). No espectro de RMN- ^{29}Si foi utilizado o método INVGATE, inverse gate-decoupling, com D1 igual a 5s.

As amostras insolúveis obtidas na forma de pós foram finamente trituradas em almofariz e examinadas por RMN- ^{13}C e ^{29}Si . O ângulo de pulso foi de 45° . Para ^{13}C , foi utilizada a técnica de rotação no ângulo mágico MAS ($54,7^\circ$) com tempo de espera entre pulsos, D1, igual a 25s. No espectro de RMN MAS ^{29}Si , com ângulo mágico MAS ($54,7^\circ$), o tempo de relaxação foi de 600 s.

d) Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As massas molares média numérica (Mn) e média ponderada (Mw) dos produtos solúveis foram determinadas através da cromatografia de permeação em gel, em equipamento Waters, à temperatura de 40°C . Como padrão interno foi usado poliestireno e como solvente, tetrahidrofurano. Foram utilizadas colunas ultrastyrigel de massa molar entre $2 \cdot 10^3$ a $4 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ e detetor de índice de refração.

e) Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos polímeros foi analisada em um equipamento TGA 2950 Thermogravimetric Analyser TA Instruments, entre 30 e 800°C , à taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de argônio.

f) Calorimetria Diferencial de Varredura (DCS)

Nesta análise, é detectada a liberação ou absorção de calor durante uma transição ou relaxação do material que está sendo submetido a um tratamento térmico. Como referência na medida foi utilizado o próprio porta-amostras.

As análises foram realizadas em equipamento DSC TA Instruments, modelo 2910. O comportamento térmico dos polímeros foi avaliado na faixa de temperatura de -150 a 200°C, sob fluxo de argônio e taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. Todas as amostras foram submetidas a uma varredura de aquecimento, seguida de resfriamento, e, por final, outra de aquecimento, no intervalo de temperaturas acima citado.

g) Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Com esta técnica, estuda-se a deformação de um corpo de prova do material frente a uma tensão oscilatória, em uma determinada faixa de temperatura.

As análises dinâmico-mecânicas foram efetuadas em equipamento DMA 983 TA Instruments, a uma frequência fixa de 1Hz e taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹, entre -150 e 200°C.

h) Difractometria de raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em difratômetro Karlzeiss, modelo URD-6, operando com radiação CuK α ($\lambda = 1,5481\text{\AA}$), a uma tensão de 30kV e corrente de 20mA.

i) Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo foram realizadas na estação de SAXS do laboratório Nacional de Luz Síncroton, em Campinas, utilizando uma radiação horizontalmente focada e monocromática ($\lambda = 1,608\text{\AA}$). Os parâmetros distância da amostra-detector e tempo de contagem foram ajustados em função da conveniência de cada seção de análise. A espessura dos filmes da série D variou entre 0,3 e 0,5mm, enquanto que a espessura das amostras em forma de pó, da série S e D, foi definida pela dimensão do porta-amostras. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e sobre vácuo.

A intensidade de espalhamento de raios-X foi corrigida em função da absorção da amostra, do espalhamento parasita (proveniente das fendas e sistema) e da resposta do detector.

j) Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FESEM)

A morfologia dos polímeros foi estudada através de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, em equipamento JEOL JSM 6400F com uma voltagem de feixe de elétrons de 2kV.

k) Microscopia de Força Atômica (AFM)

As amostras obtidas como filmes auto-suportados, foram observadas por microscopias de força atômica em equipamento Discoverer TMX 2000 AFM Scanner, utilizando-se a técnica de não-contato, com "tips" de silício do tipo HRF (frequência de alta ressonância).

l) Medidas de densidade

As medidas de densidade foram realizadas em um picnômetro Micromeritics, pelo método de deslocamento de gases, à temperatura ambiente de 22°C. As amostras foram secas sob vácuo por 48h, a 50°C e purgadas, exaustivamente, com hélio antes das medidas.

Para uma massa conhecida de amostra, foram feitas 10 leituras no picnômetro, registrando-se os valores de entrada (A) e de saída de nitrogênio (B). O volume da amostra foi definido a partir da equação:

$$V(\text{amostra}) = V(\text{célula}) - V(\text{experimental}) \cdot (A/B - 1) \quad (\text{equação 11})$$

O valor final da densidade (densidade = massa/volume) é a média dos valores definidos a partir das 10 leituras efetuadas.

m) medidas de área superficial

As medidas de área superficial foram obtidas em equipamento Flow Sorb II 2300 Micromeritics, através do método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) com adsorção de N_2 , à temperatura ambiente. Apenas as amostras na forma de pó foram analisadas, e em todos os casos as leituras ficaram abaixo de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

n) Medidas de permeação

As medidas de permeação foram realizadas apenas nos filmes auto-suportados, obtidos a partir da reação de hidrossililação de DVB e D4H, na ausência de solvente (*bulk*). Foram realizados ensaios para os gases N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 e H_2 , todos com pureza superior a 99,9% e de procedência White Martins, em um equipamento conforme o esquematizado a seguir.

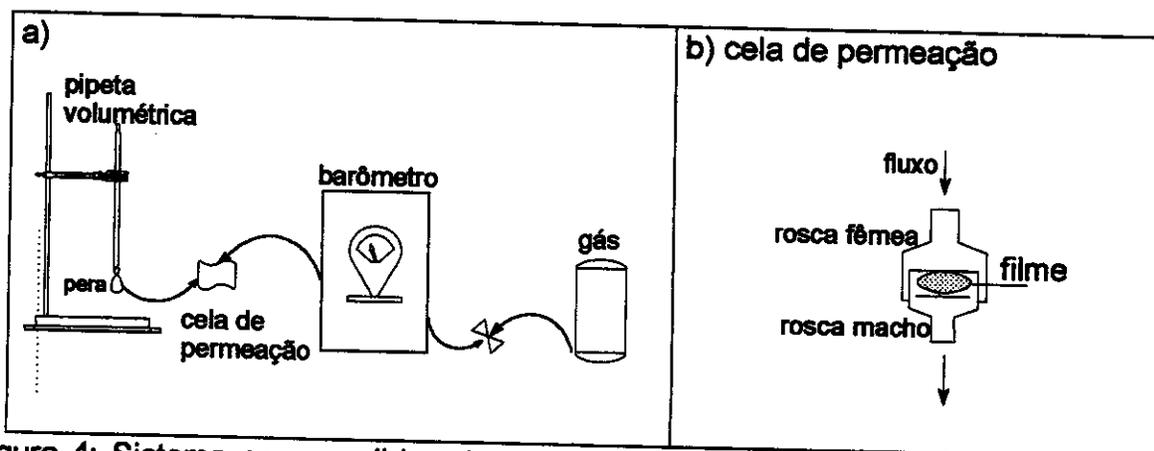


Figura 4: Sistema para medidas de permeação a gases (a) e detalhes da cela de permeação (b).

A cela de permeação consiste de duas roscas macho e fêmea de aço inoxidável. Na base da pipeta volumétrica, há uma pequena pera que contém uma solução de água e detergente, formadora da bolha de ar. O coeficiente de permeabilidade pôde ser determinado a partir do deslocamento desta bolha de ar (mL/s) na coluna do fluxômetro de bolhas (pipeta volumétrica), utilizando-se a equação 12:

$$P = \frac{V(\text{cm}^3) \cdot e(\text{cm})}{t(\text{s}) \cdot A(\text{cm}^2) \cdot p(\text{kg}/\text{cm}^2) \cdot 78,5} \quad (\text{equação 12})$$

sendo que:

P = permeabilidade ($\text{cm}^3 \text{cm s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{cmHg}$)

V = 0,1mL

e = espessura da membrana

t = tempo necessário para que a bolha percorra 0,1mL na pipeta volumétrica

A = área de permeação, que equivale à câmara de permeação ($9,62 \text{cm}^2$)

p = pressão do gás analisado (em geral, $4,2 \text{kg}/\text{cm}^2$)

78,5 = Fator de conversão da leitura para cmHg

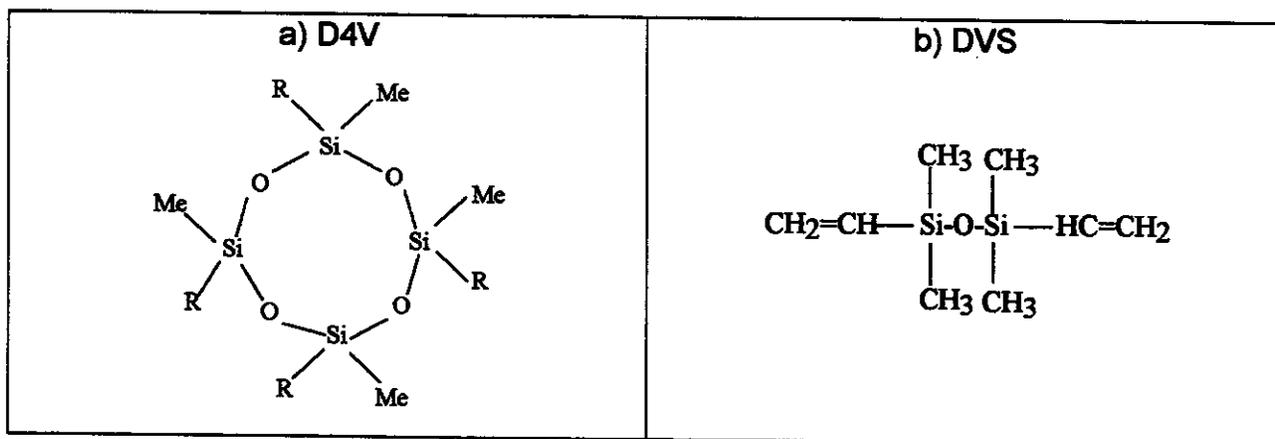
Nas condições experimentais empregadas, foi possível a determinação do coeficiente de permeação de H_2 para todas as membranas. No caso de 4-D, foi possível medir o fluxo de CH_4 e O_2 . Nos outros casos, o tempo necessário para a bolha de ar do fluxômetro (pipeta) apresentar um deslocamento mínimo foi superior a 3 h, o que levava ao ressecamento e a ruptura da mesma, impossibilitando a leitura de seu deslocamento.

4. Resultados e Discussão

4.1. Híbridos da série S (S-DVS e S-D4V)

4.1.1. Reação radicalar e caracterização da estrutura molecular

Como já foi mencionado, têm sido descritos vários estudos baseados na copolimerização, usualmente induzida por radicais, de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB)³⁸⁻⁴⁸. Também há uma grande diversidade na aplicação de poliestireno com alto grau de reticulação, obtido pela incorporação de uma proporção relativamente elevada de DVB a sua estrutura^{46,48,49}. Com o objetivo de estudar sistemas híbridos análogos a este, baseados em poliestireno/siloxanos, utilizou-se neste trabalho os siloxanos bi- e tetra-funcionais: 1,1,3,3-diviniltetrametildissiloxano (DVS) e o 1,3,5,7-tetrametiltetrametil-siloxano (D4V), respectivamente. No esquema 5, encontram-se ilustradas as estruturas destes.



Esquema 5 - Estrutura química dos siloxanos a) D4V, R = Vinila; b) DVS.

As reações de copolimerização de estireno e DVS, foram conduzidas em tolueno ou em suspensão aquosa, contendo o estireno e o siloxano. Ambas as rotas levaram a produtos na forma de pó branco, solúveis em solventes usuais, como o tetrahydrofurano, clorofórmio e hexano. O copolímero S-DVB foi preparado em tolueno, nas mesmas condições empregadas para o copolímero híbrido de S-DVS, para fins de comparação, produzindo, conforme esperado, um produto insolúvel (1-S).

Na Tabela 6 encontram-se descritas as razões molares iniciais e finais de S:siloxano, bem como a porcentagem em massa do siloxano incorporado na estrutura do poliestireno (PS), determinada por RMN¹H, conforme será discutido mais adiante.

Tabela 6: Razões molares iniciais e finais de S:siloxano e porcentagem (em massa) de siloxano no produto.

| Híbrido | razão molar inicial | razão molar inicial de duplas ligações | razão molar final S:siloxano | Siloxano (% massa) ^a |
|---------|---------------------|----------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 1-S | 1,4:1 S:DVB | 1,4:2 | 1,4:1 (S:DVB) | na |
| 2-S | 1:1 S:DVS | 1:2 | 15,6:1 | 12 |
| 3-S | 1,4:1 S:DVS | 1,4:2 | 12:1 | 16 |
| 5-S | 1:1,5 S:D4V | 1:6 | 4:1 | 45 |
| 6-S | 1,5:1 S:D4V | 1,5:4 | 6:1 | 30 |

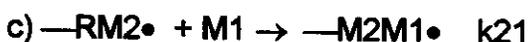
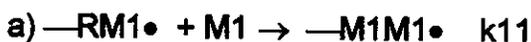
na = não se aplica; ^a – determinado por RMN-¹H.

A reação radicalar de copolimerização pode ser representada, de uma forma genérica, pela seguinte reação:

Iniciação:



Propagação:



Reação 1 - Etapas representativas de uma reação radicalar.

onde, M1 e M2 são os comonômeros; M1• e M2• os correspondentes radicais e R• o iniciador radicalar; a) e d) correspondem à homopolimerização, b) e c) à copolimerização; k é a constante de velocidade de cada etapa e r é o parâmetro de

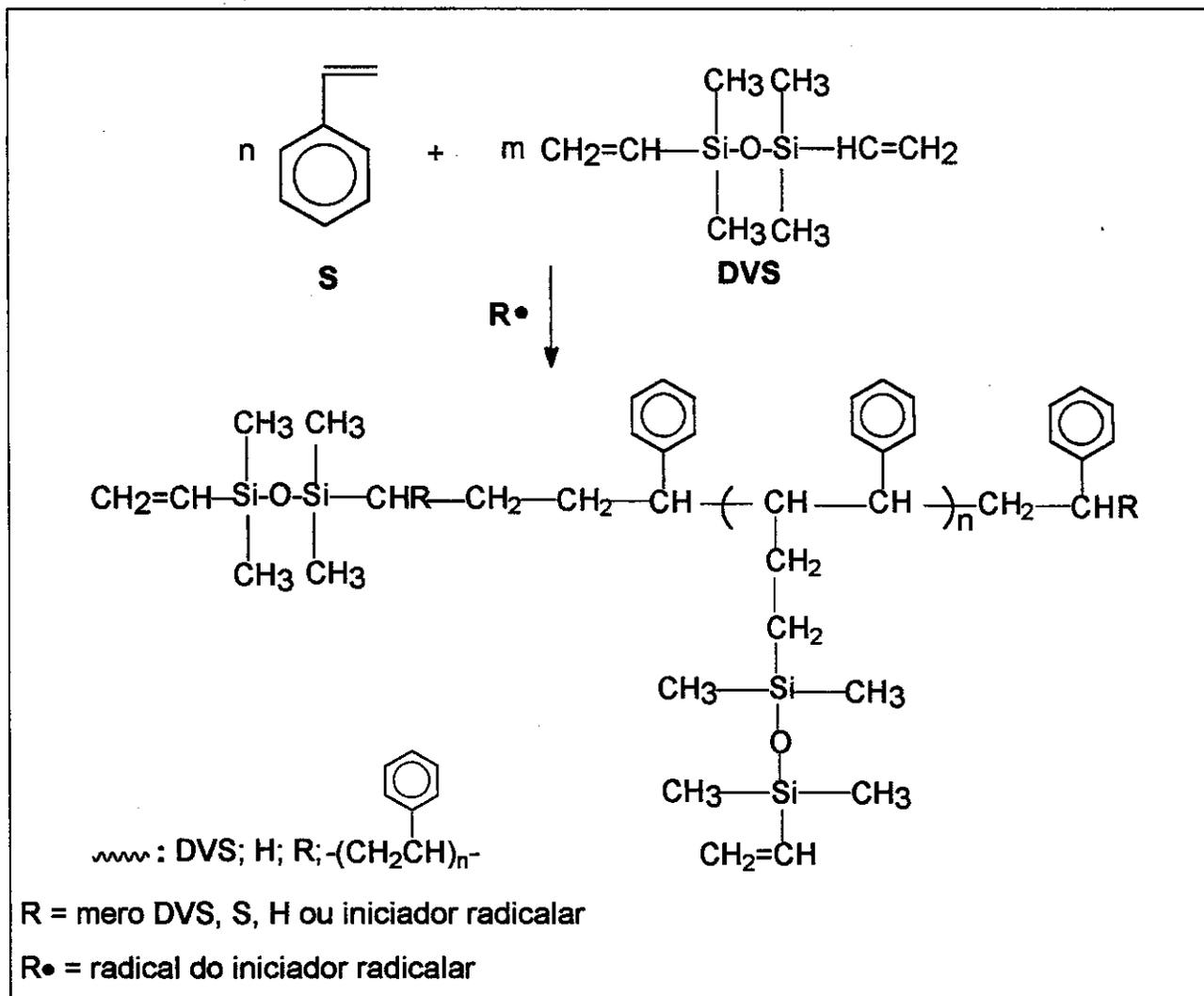
reatividade. A etapa de terminação envolve reações entre duas espécies radicalares quaisquer.

A reação de copolimerização radicalar é dependente, portanto, dos parâmetros de reatividade (r_1 e r_2) entre os comonômeros. Se r_1 for similar a r_2 , significa que não há seletividade na adição do monômero e o copolímero terá a composição dependente da mistura dos monômeros. Para o caso de $r_1 \gg r_2$, obtém-se um copolímero mais rico no monômero mais reativo, M1.

Na literatura não foram encontradas informações sobre o parâmetro de reatividade do vinilsiloxano relativo ao estireno. Entretanto, observou-se que na copolimerização do estireno com estes siloxanos foram obtidos materiais com incorporação relativamente baixa do siloxano, em relação ao estireno, o que indica que o siloxano deve ter um parâmetro de reatividade menor do que o do estireno. Em média foi observada uma porcentagem de incorporação de 14% de DVS e 40% de D4V, em massa, conforme apresentado na Tabela 6. Este resultado é o reflexo do número de grupos de vinila em cada um destes siloxanos: 2 e 4, respectivamente. O maior número de duplas ligações em D4V contribuiu para a maior incorporação deste siloxano no copolímero híbrido.

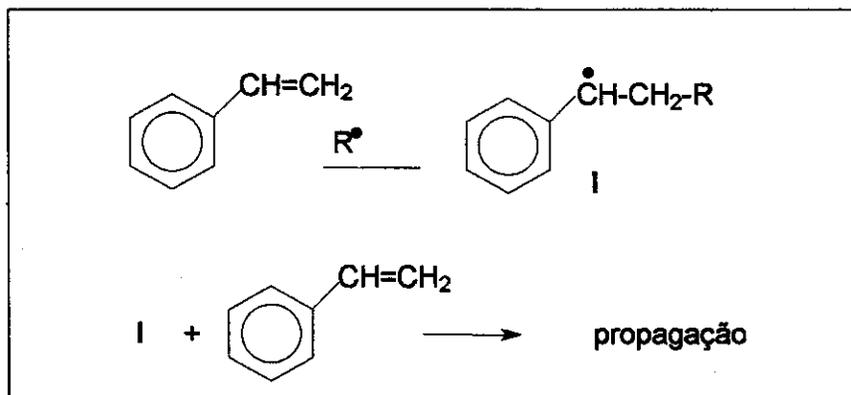
Comparando-se 2-S e 3-S, observou-se neste último um pequeno aumento na incorporação do siloxano, apesar da menor quantidade relativa de DVS no início da reação. Entretanto, em 5-S e 6-S o aumento da quantidade relativa de D4V no primeiro, levou a uma incorporação maior deste siloxano no produto

A solubilidade dos produtos em solventes orgânicos usuais sugere que os polímeros não apresentam alta densidade de reticulação, e que o siloxano não é incorporado por todos os seus grupos vinila, o que acarretaria a introdução desta molécula como grupos pendentes, gerando cadeias ramificadas, ou em terminais de cadeia, conforme apresentado no Esquema 6.



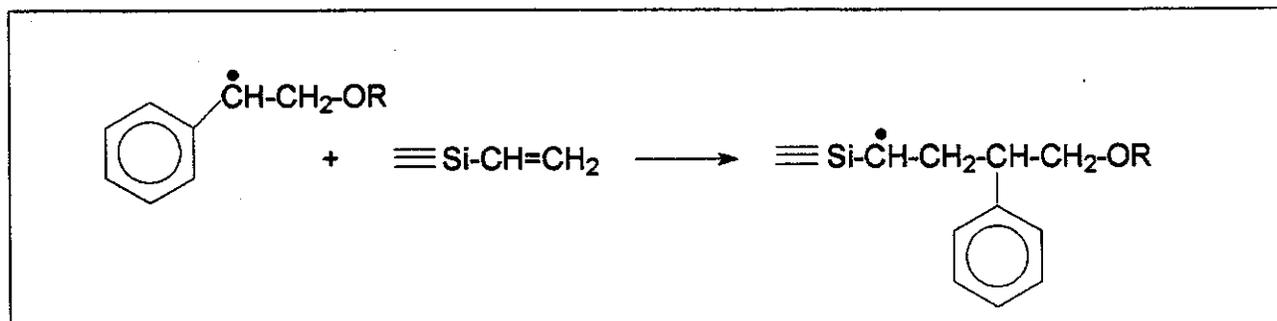
Esquema 6 - Proposta de incorporação de DVS na cadeia de PS.

No sistema estudado, considerando a maior reatividade do estireno, pode-se definir que este seja primeiramente atacado pelo radical:



Esquema 7 - Etapa principal de propagação da polimerização radicalar.

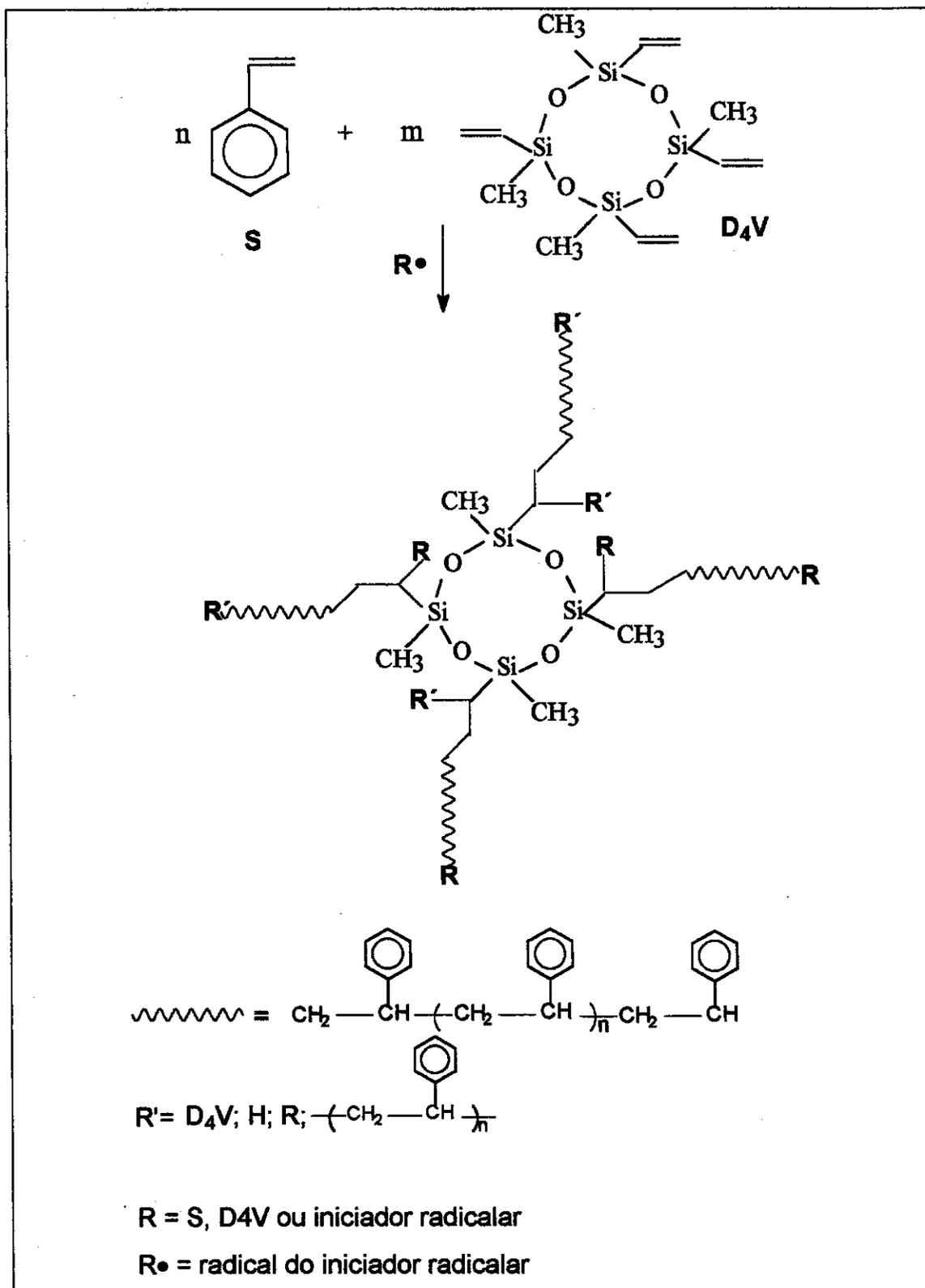
Entretanto, I, ou outro radical derivado deste em propagação, reage com o vinilsiloxano, gerando um novo radical:



Esquema 8 - Etapa proposta de incorporação do siloxano.

Nesta nova etapa, pode ocorrer também a reação de propagação, como também a abstração de um H• do sistema, inclusive do Si-CH₃ de outra unidade siloxano. Daí a grande variedade de composições possíveis para o polímero final.

No caso do siloxano cíclico D4V, poderia-se supor a formação de um polímero tipo estrela, contendo a molécula de siloxano no centro da estrutura, como apresentado no Esquema 9. No entanto, devido à solubilidade destes híbridos, tanto o S-DVS como o S-D4V, o mais provável é que o grupo siloxano esteja inserido como terminal de cadeia.



Esquema 9 - Proposta de inserção de D4V na cadeia de PS, formando estruturas tipo "estrela".

Pode-se observar na Tabela 7 que os copolímeros S-siloxano apresentaram massas molares relativamente baixas, o que pode ser explicado pela alta porcentagem do iniciador radicalar (0,3 mol%) e pela baixa reatividade do vinilsiloxano. Observou-se em 3-S e 6-S uma tendência ao aumento da massa molar, quando comparados com 2-S e 5-S respectivamente, o que pode estar associado ao fato de ambos terem sido obtidos em suspensão, além de apresentarem na mistura inicial uma composição mais rica na espécie mais reativa (estireno).

Tabela 7: Massas molares e polidispersão dos híbridos S-Siloxano.

| Híbrido | Detector IR | | |
|---------|-------------|-------|-------|
| | Mw | Mn | Mw/Mn |
| 2-S | 19305 | 10853 | 1,8 |
| 3-S | 40244 | 21287 | 1,9 |
| 5-S | 10259 | 6444 | 1,6 |
| 6-S | 13122 | 7444 | 1,8 |

IR: Índice de Refração

A análise da estrutura molecular destes produtos foi efetuada pelos espectros de RMN¹H e infravermelho (IV).

Na análise dos espectros de RMN¹H, Figura 5, observou-se um sinal em δ 0,10ppm referente aos grupos Si(CH₃) do grupo siloxano. O alargamento observado neste pico se deve a ambientes químicos diferentes para o ¹H provenientes da incorporação irregular e aleatória do siloxano na cadeia do poliestireno, sendo mais significativo nos copolímeros derivados do ciclo D4V, 5-S e 6-S. No caso da amostra 3-S, o sinal muito fino sugere uma incorporação do siloxano de forma bastante regular, envolvendo provavelmente os dois terminais vinilas. Por outro lado, em 2-S a incorporação do DVS sugere maior irregularidade, possivelmente tendo situações nas quais o siloxano se liga à cadeia do estireno por apenas uma das vinilas, permanecendo então como uma ramificação na cadeia principal do poliestireno ou

como grupo terminal de cadeia. Nestas amostras, os sinais de baixas intensidades na região de δ 6,0ppm foram atribuídos aos grupos vinila residuais. No caso da amostra 3-S, estes sinais foram praticamente desprezíveis, justificando o pico fino em δ 0,10ppm. Na região de δ 1,3 a 2ppm, observam-se os sinais relativos dos grupos CH_2 da cadeia principal do PS. Na região de δ 6,5 a 7,5ppm observam-se os sinais característicos dos prótons aromáticos do anel fenila.

A determinação da composição final dos polímeros foi efetuada a partir da integração dos sinais correspondentes aos prótons aromáticos do PS e aos prótons das metilas do grupo siloxano. Observou-se uma incorporação proporcionalmente menor para o DVS do que para o D4V, provavelmente devido ao maior número de grupos vinila neste último. A quantidade de siloxano incorporado na cadeia do PS não mostrou influência significativa da forma como a reação foi processada: solução em tolueno ou suspensão em água.

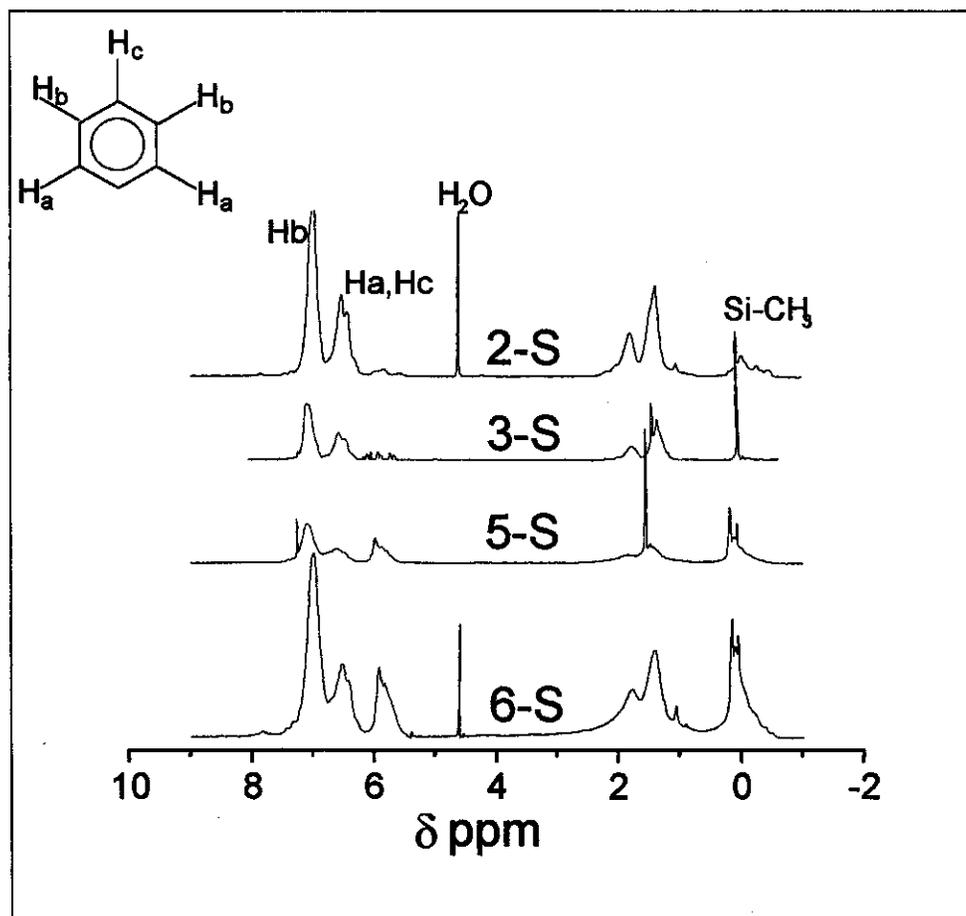


Figura 5: Espectro RMN^1H dos copolímeros derivados de estireno e siloxano

Na Figura 6, pode-se observar o espectro de RMN-²⁹Si dos copolímeros de S-D4V. O sinal mais intenso observado em δ -33ppm, corresponde ao Si da unidade O-Si-O(CH=CH₂), enquanto que o pico em δ -19ppm corresponde à fração que sofreu a reação de polimerização radicalar. A proporção entre estes dois picos é de 3:1, o que demonstra que a incorporação do siloxano D4V não ocorreu por todas as funcionalidades vinila, e que o D4V está como cadeia ramificada ou como grupo terminal na cadeia de poliestireno.

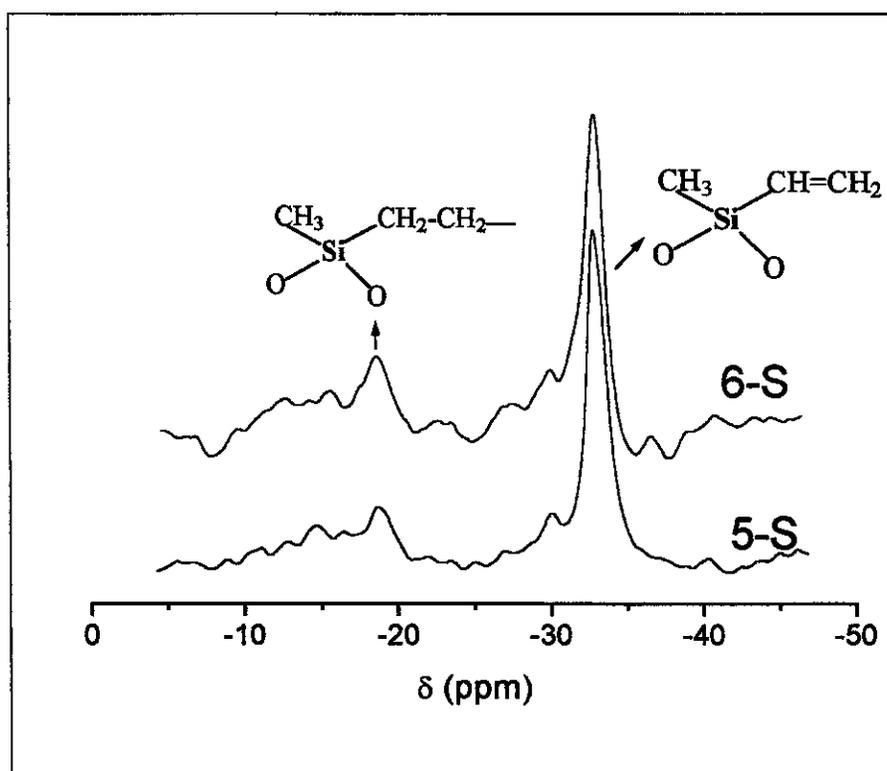


Figura 6: Espectro RMN²⁹Si dos copolímeros derivados de estireno e D4V.

Os espectros IV para os copolímeros da série S encontram-se na Figura 7, enquanto que na Tabela 8, foi efetuada uma tentativa de atribuições das principais absorções destes espectros.

Comparando-se os híbridos derivados de DVS (2-S e 3-S) com aqueles derivados de D4V (5-S e 6-S), observou-se que as absorções correspondentes ao

anel fenila na região de 1450 a 1600cm^{-1} , apresentaram intensidades relativas maiores nos primeiros que a absorção correspondente ao $\nu\text{Si-O-Si}$ na região de 1100 a 1000cm^{-1} . Nos derivados de D4V, a situação se inverteu. Outras absorções que chamaram atenção nestes espectros foram as correspondentes à δCH_2 em 1400cm^{-1} , associada aos grupos Si-CH=CH_2 residuais, mais intensa nos derivados de D4V, particularmente no 5-S, e em 580cm^{-1} , correspondente ao modo de respiração do anel siloxano D4V. Estes resultados foram concordantes com as composições determinadas pelo espectro RMN^1H .

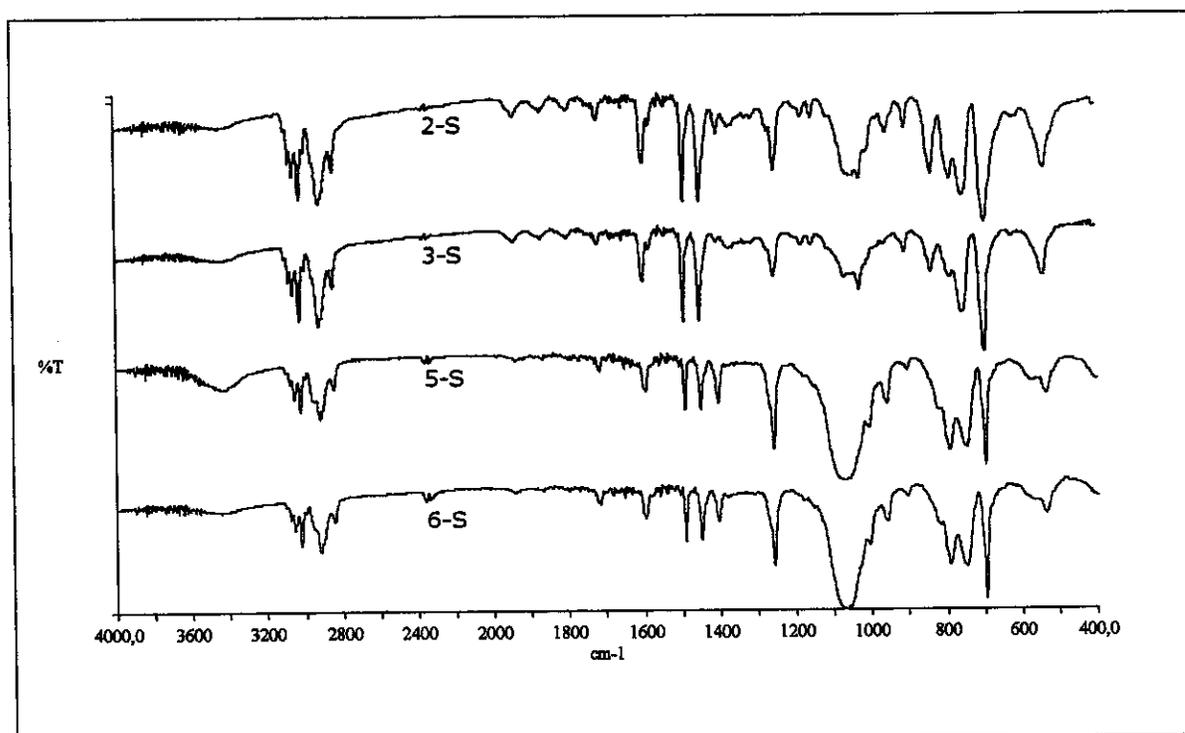


Figura 7: Espectros no infravermelho para os híbridos da série S.

Tabela 8: Atribuições das principais bandas do espectro IV para os híbridos da série S^{5,53,81-84}

| Absorção (cm ⁻¹) no IV | Atribuição |
|------------------------------------|------------------------------------------------|
| 3080 | ν =C-H |
| 2960 - 2850 | ν C-H |
| 1600 | ν C=C, fenila e vinila |
| 1500, 1450 | ν C=C, fenila |
| 1400 | δ CH ₂ (vinila) |
| 1260 | δ CH ₃ (Si-CH ₃) |
| 1100 - 1000 | ν Si-O-Si |
| 850, 800 | δ CH ₃ (Si-CH ₃) |
| 750, 710 | δ CH (fenila monossustituído) |
| 580 | Respiração do anel D4V |
| 538 | δ C-H, anel aromático |

4.1.2. Análise da estabilidade térmica

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

Na Figura 8, encontram-se as curvas de perda de massa em função da temperatura para os híbridos da série S. Em 2-S e 3-S, que apresentaram menor incorporação relativa de siloxano, a temperatura na qual ocorre perda de 5% de massa, T_i, é próxima à do homopolímero poliestireno (110 a 115°C)⁸⁹ e também ao do poliestireno reticulado com DVB (1-S), obtido nas mesmas condições, conforme Tabela 9. O aumento da proporção de siloxano, que ocorreu nos híbridos 5-S e 6-S,

proporcionou um aumento da temperatura de início de decomposição e também da temperatura de velocidade máxima de degradação. Além disso, pode-se notar que as curvas apresentam um decaimento mais suave após 400 °C, que é a região onde se inicia o processo de degradação do siloxano.

As amostras 5-S e 6-S apresentaram uma maior porcentagem de resíduo, a 600°C, provavelmente de SiC_xO_y , usualmente gerado na pirólise de poli(organoossiloxanos), devido a maior porcentagem de siloxanos incorporados nestes. Os copolímeros 2-S e 3-S não apresentaram aumento significativo de resíduo e apresentaram, pela incorporação do DVS, um perfil de curva de degradação térmica semelhante à observada para P(S-DVB), 1-S. Isto sugere que, na degradação das cadeias de PS, o DVS também foi eliminado, provavelmente devido a sua baixa massa molar e ao baixo grau de reticulação destes copolímeros.

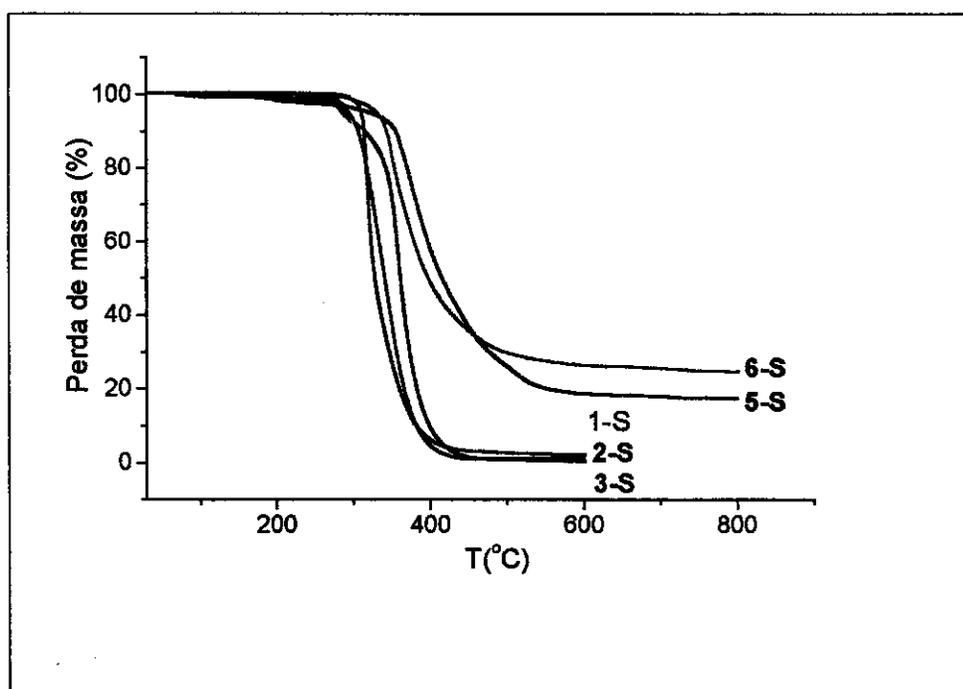


Figura 8: Curvas termogravimétricas para os híbridos estudados da Série S.

Tabela 9: Temperaturas de início (Ti) e de velocidade máxima (Tm) de degradação térmica, porcentagem molar de siloxano na estrutura e porcentagem de resíduo a 600°C.

| polímero | Ti (°C) | Tm (°C) | % Siloxano (em massa) | Resíduo à 600°C (%) | |
|----------|---------|---------|--------------------------|---------------------|----|
| 1-S | 300 | 350 | -- | 5 | |
| 2-S | 305 | 350 | 12 | 5 | |
| Série S | 3-S | 305 | 350 | 16 | 5 |
| | 5-S | 370 | 400 | 45 | 20 |
| | 6-S | 360 | 400 | 30 | 30 |

Em geral, para polissiloxanos lineares, o início da degradação térmica é atribuído à liberação de espécies voláteis, cíclicas ou lineares, provenientes de rearranjos inter e intramoleculares, os quais são promovidos principalmente por ataques nucleofílicos ao Si⁹⁰. Em um estudo com poli(silarilenossiloxano), foi observado que havia dois estágios de degradação⁹¹: o primeiro associado à ruptura das ligações Si-C_xH_y, com energia de ativação de 163,3 kJ/mol e o segundo à clivagem da ligação Si-O, que ocorre em estágios posteriores de degradação, com energia de ativação de 443 kJ/mol.

Neste presente estudo, por não haver a presença de longos segmentos de siloxanos lineares, e pela ausência de grupos nucleófilos, como por exemplo o Si-OH, pode-se supor que o processo de degradação térmica, sob atmosfera inerte, também seja governado pelas energias de ligação⁹², justificando assim o perfil observado nas curvas de perda de massa em função da temperatura.

As curvas obtidas por DSC para os híbridos da série S encontram-se na Figura 9. O poliestireno linear apresenta a temperatura de transição vítrea, Tg, na região de 110 a 115°C⁸⁵. Observou-se uma tendência à diminuição no valor da Tg, com o aumento da porcentagem do siloxano incorporado, evidenciando o efeito plastificante desta espécie no sistema.

Analisando-se a porcentagem de resíduo obtido a 600°C, pode-se observar que a amostra 5-S, a qual apresenta maior porcentagem de siloxano incorporado, não apresentou, conforme esperado, a maior quantidade de resíduo.

Como observado por RMN-¹H e IV, esta amostra apresenta uma maior quantidade de grupos vinila que não participaram da reação de polimerização. Deste modo, pode-se sugerir que durante degradação deste material tenha evoluído ciclos de siloxano, que possivelmente foram inseridos na cadeia lateral do PS apenas por um dos grupos vinilas. Nestas condições, a ruptura de uma ligação Si-C justificaria a evolução destes ciclos.

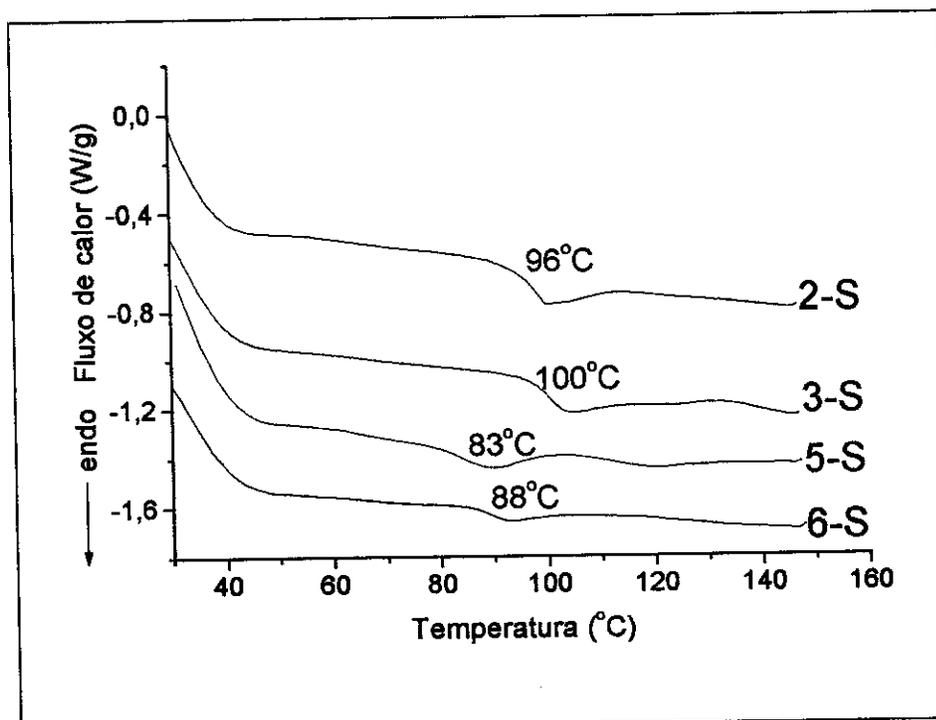


Figura 9: Curvas de DSC para os híbridos da Série S

A amostra 2-S apresentou uma Tg mais baixa do que a observada em 3-S, apesar da menor incorporação de siloxano. Este fato sugere que o DVS promoveu uma maior densidade de reticulação em 3-S que em 2-S, ou seja uma maior incorporação de DVS em 3-S. Para a amostra 3-S, por haver uma maior porcentagem de siloxano, seria esperado um maior efeito de plastificação, ou seja, menor Tg. Entretanto, neste caso, o DVS deve ter sido introduzido por ambas as funções Si-vinila proporcionando uma maior densidade de reticulação, o que implica em aumento do valor da Tg, compensando assim o abaixamento produzido pela

introdução de maior porcentagem deste grupo flexível. Estes resultados reforçam a análise estrutural efetuada anteriormente.

Em 5-S e 6-S, a introdução de uma maior quantidade de siloxano gerou valores menores de Tg. No caso de 5-S, observou-se uma maior quantidade residual de grupos Si-vinila no espectro de RMN¹H, o que sugere que houve uma menor densidade de reticulação, justificando assim a transição vítrea à temperatura um pouco menor que a de 6-S. A introdução de grupos volumosos na cadeia lateral proporciona aumento de volume livre, o que afeta a Tg, no sentido de diminuí-la, principalmente no caso de materiais com baixa densidade de reticulação. Os grupos vinila residuais são responsáveis pela exoterma que aparece entre 90 e 110°C, devido à cura induzida termicamente, sendo mais intensa na amostra 5-S.

4.1.3. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos

Os híbridos da série S, com exceção do 3-S, apresentaram baixa intensidade de espalhamento de raios-X, como pode ser observado na Figura 10. Os resultados anteriormente apresentados, sugeriram que o DVS foi incorporado em 3-S por ambas as funções vinila, atuando mais efetivamente como agente reticulante da cadeia de PS. Entretanto, esta reticulação gerou regiões com maiores flutuações de densidades eletrônicas. Esta situação proporcionou um maior contraste eletrônico entre os centros espalhadores, justificando a maior intensidade do espalhamento observado.

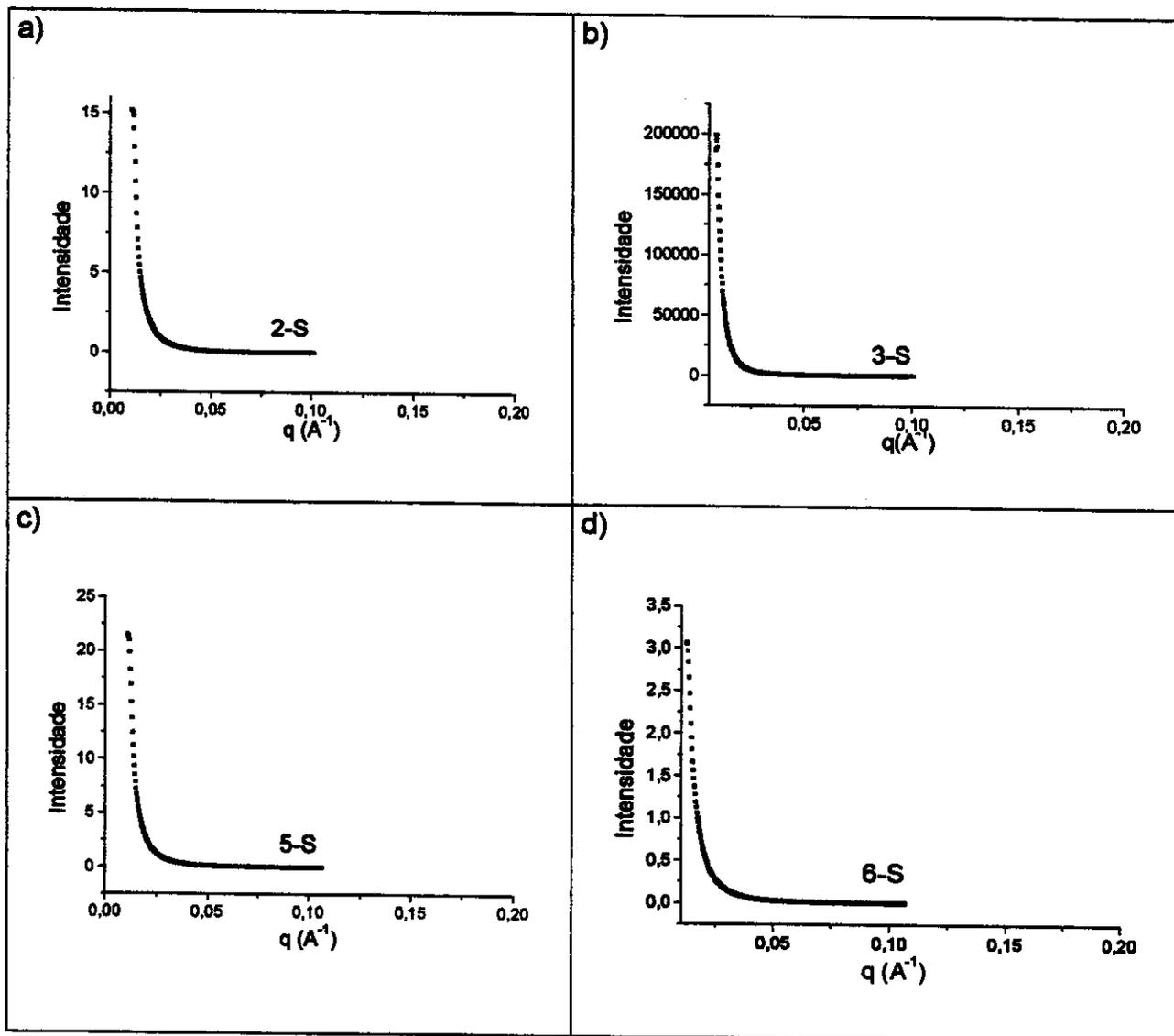


Figura 10: Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos dos híbridos da série S.

Analisando-se as curvas de SAXS, e considerando-se que a aproximação de Guinier seja válida, pode-se determinar o coeficiente angular da região linear da curva $\ln I$ em função de q^2 , o qual permitiu o cálculo do raio de giro, R_g , dos centros espalhadores. Os resultados encontram-se na Tabela 10.

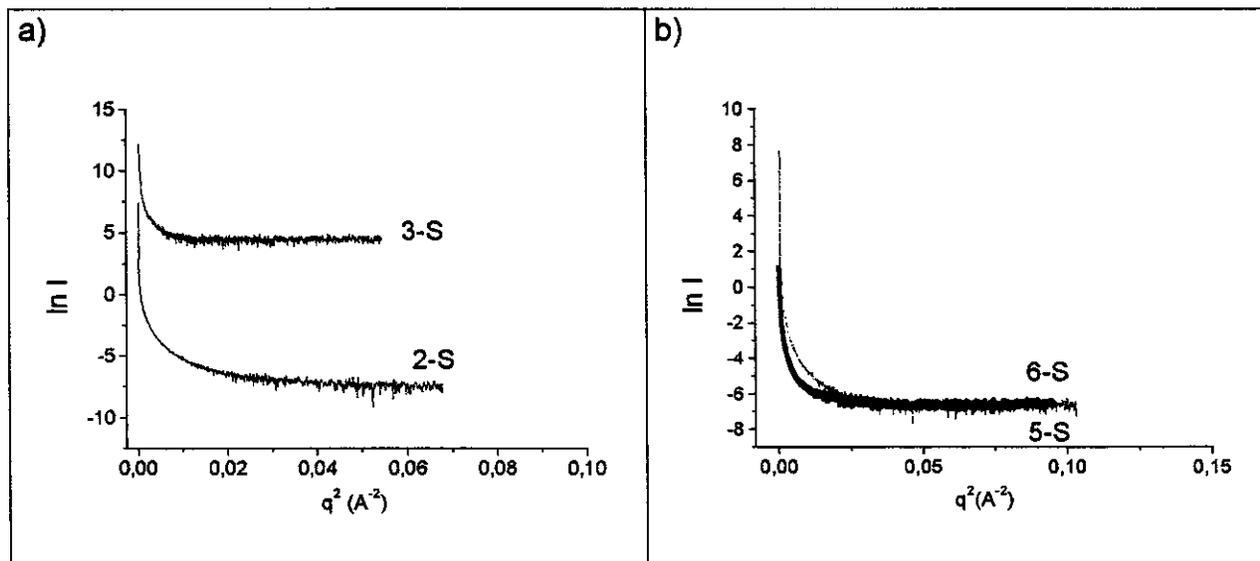


Figura 11: Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos $\ln I$ em função q^2 , na região de Guinier, para os copolímeros S-siloxano.

Tabela 10: Inclinação da curva $\ln I \times q^2$, a , e valores de R_g para os copolímeros S-siloxano.

| copolímero | $a = R_g^2/3$ | R_g (Å) |
|------------|---------------|-----------|
| 2-S | 5010 | 122 |
| | 1390 | 64 |
| 3-S | 3806 | 106 |
| | 570 | 41 |
| 5-S | 4794 | 119 |
| | 734 | 46 |
| 6-S | 151 | 21 |
| | 51 | 12 |

Observou-se para os híbridos 2-S, 3-S e 5-S valores de raio de giro entre 122 e 41 Å, evidenciando uma distribuição relativamente larga de tamanhos de centros espalhadores. Para o híbrido 6-S, os valores de R_g foram consideravelmente menores, indicando uma menor dimensão dos centros espalhadores.

Muitos sistemas randômicos podem se comportar como fractais^{69,93,94}, que podem ser entendidos como objetos com estruturas estatisticamente bem definidas, caracterizadas pela auto-similaridade geométrica em uma região do espaço. Em outras palavras, a estrutura é independente da escala de observação. Neste caso, a

intensidade do feixe espalhado, na escala de comprimento que compreende valores entre o raio do menor centro espalhador e o raio de giro, segue uma lei de potência: $I(q) = q^{-\alpha}$.

Os híbridos da série S comportam-se como fractais. Para estes, a intensidade de espalhamento tem uma relação com o vetor q definida por: $I \propto q^{-\alpha}$, onde α é a inclinação da reta observada no gráfico de $\log I$ versus $\log q$, conforme pode ser observado na Figura 12.

Para valores de inclinações α entre 1 e 3, a dimensão fractal (D) é determinada por $D = |\alpha|$ e o material é caracterizado como fractal de massa ou de volume, enquanto que os fractais de superfície apresentam inclinação α entre 3 e 4 e a fractabilidade é determinada por $D = -|\alpha| + 6$. Os valores de $|\alpha|$ e D encontram-se na Tabela 11.

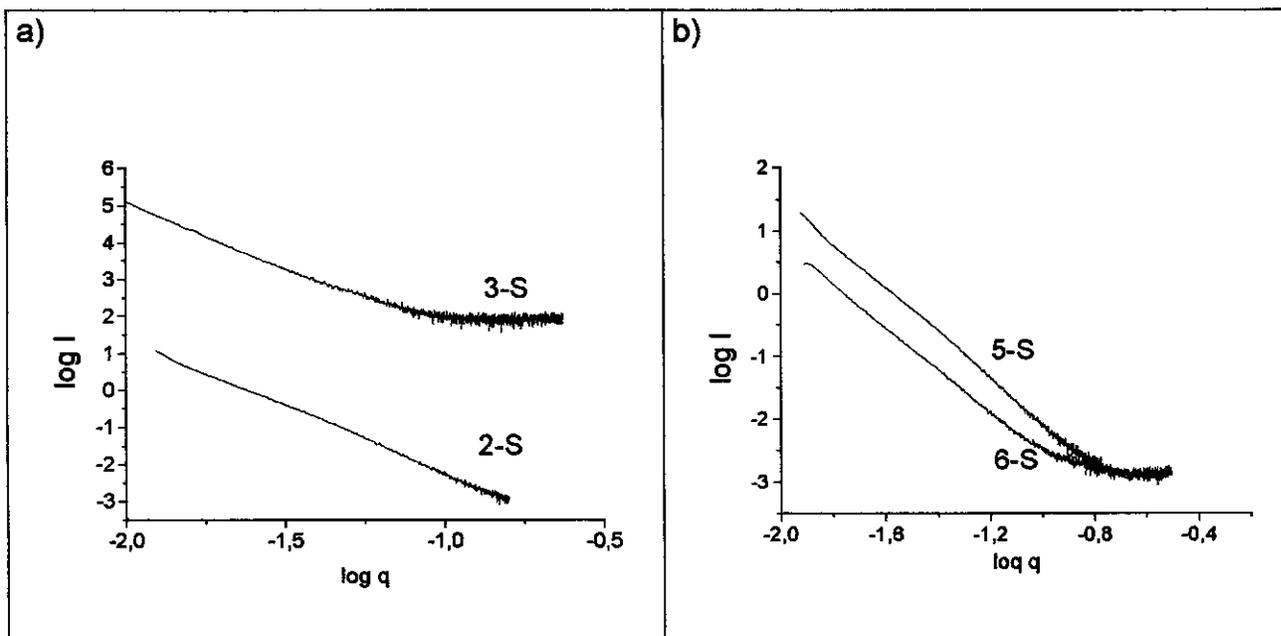


Figura 12: Curvas de $\log I$ em função de $\log q$, na região de Potência, para os híbridos da série S.

Com inclinação α entre 3 e 4, os copolímeros S-siloxano podem ser classificados como fractais de superfície. A quantidade de siloxano incorporada e o tipo de siloxano empregado, seja DVS ou D4V, não influenciaram de forma significativa a fractabilidade dos copolímeros em questão. Pode-se supor que as

partículas destes copolímeros possuem o interior denso, já que o comportamento fractal está associado à superfície destas partículas.

Tabela 11: Módulo da inclinação da curva $\log I \times \log q$ e dimensão fractal dos copolímeros S-siloxano.

| copolímero | α | D |
|-------------------|------------------------------|----------|
| 2-S | 3,7 | 2,3 |
| 3-S | 3,6 | 2,4 |
| 5-S | 3,5 | 2,5 |
| 6-S | 3,4 | 2,6 |

Conforme apresentado no item 1.1, quando o espalhamento é originado por uma superfície lisa e bem definida, observa-se a lei de Porod: $I(q) = Kp/q^4$, sendo Kp a constante de Porod^{65,67}. Para os desvios positivos, são previstos centros espalhadores de superfícies rugosas e, para os desvios negativos, superfícies com interface difusa.

As curvas de Iq^4 em função de q^4 para os híbridos da série S encontram-se na Figura 13. Em todos os casos, observou-se um desvio positivo da lei de Porod, sugerindo que a superfície dos centros espalhadores é rugosa.

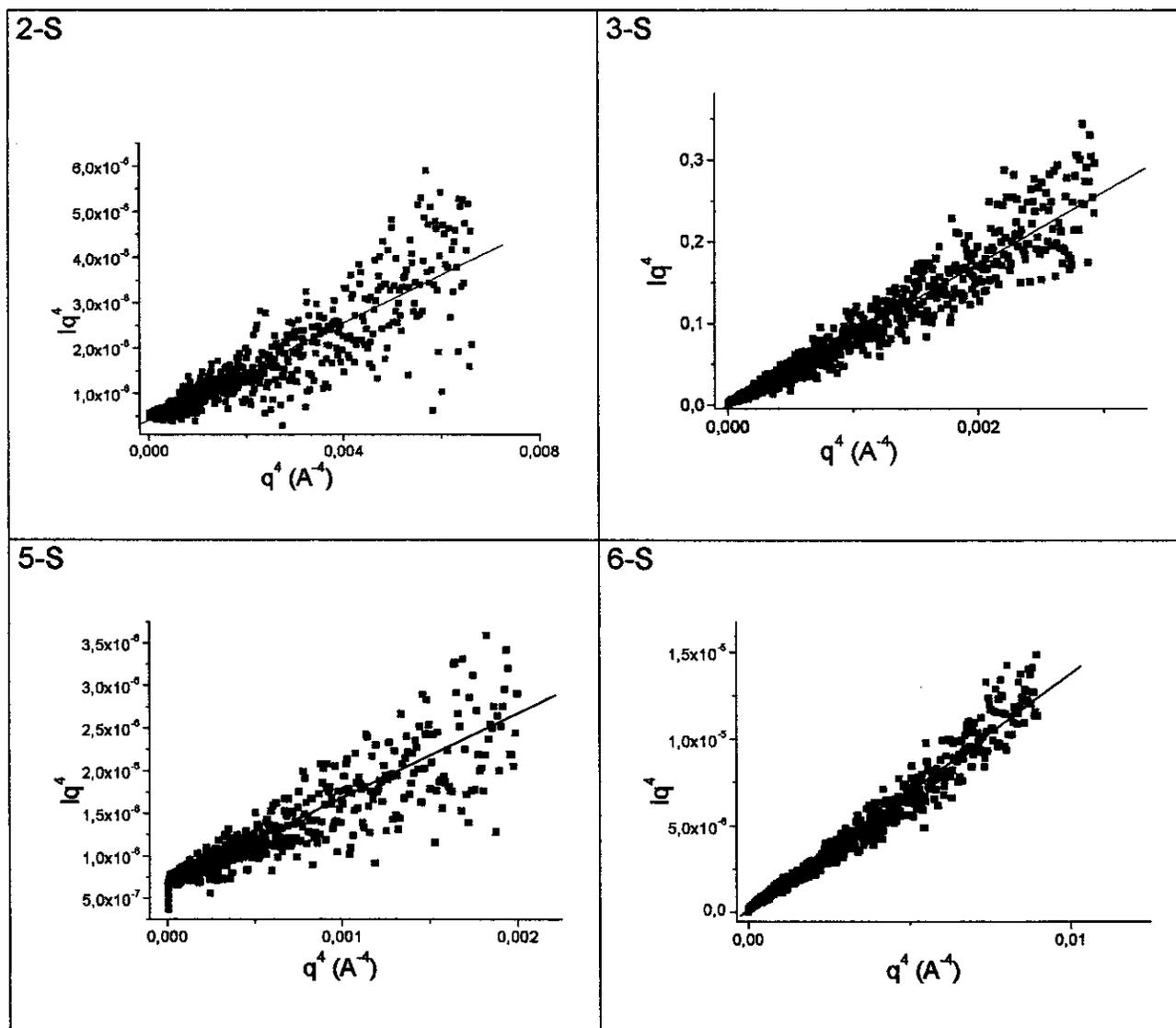


Figura 13: Curvas de Iq^4 em função q^4 , região de Porod, para os híbridos da série S.

4.1.4. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

Os híbridos da série S foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. Os pós apresentaram morfologia variadas de partículas densas sem forma definida como em 3-S, a partículas esféricas bem definidas, como as observadas em 6-S. As morfologias de 2-S e 5-S parecem ser intermediárias, sendo compostas por aglomerado de micropartículas esféricas, desordenadas e com tamanhos distintos, gerando interstícios entre elas. Não se

observou uma tendência clara na morfologia em função da composição. Micrografias ilustrativas observadas para esta série de materiais encontram-se na Figura 14.

A formação de partículas esféricas bem definidas, como a observada em 6-S, geralmente denominadas pérolas, é descrita com freqüência para copolímeros S-DVB³⁸⁻⁴⁸. A amostra 1-S, preparada em tolueno, não foi obtida na forma de pérolas, nas condições empregadas. Apresentou morfologia de partículas densas sem forma definida.

A formação de pérolas tem sido observada em sistemas que contêm solventes³⁸⁻⁴⁰, precipitantes⁴¹⁻⁴⁵ ou em emulsão de polímeros lineares⁴⁶⁻⁴⁸. Na presença de bons solventes, as pérolas apresentam alta área superficial, mas baixa porosidade. Com precipitantes, apresentam baixa área superficial, e com polímeros lineares, são macroporosas.

A partir das medidas de área superficial, verificou-se que os híbridos estudados apresentam baixa área superficial, inferior a 10 m²/g. Entretanto, a porosidade não pode ser determinada.

Entre as amostras 2-S e 5-S, preparadas em tolueno, a incorporação de uma maior porcentagem de siloxano e, provavelmente, pelo fato do D4V, em 5-S, ser tetrafuncional, contribuiu para o aumento na produção de pérolas de tamanhos polidispersos. Entretanto, em 2-S, a morfologia sugere agregação de esferas de tamanho nanométrico.

As amostras 3-S e 6-S, obtidas em dispersão aquosa, apresentaram morfologias distintas. A primeira constituída por partículas densas e sem forma definida, a outra constituída basicamente por pérolas. Estas pérolas apresentaram, aderidas à superfície, esferas menores distribuídas ao acaso.

A composição mais rica em siloxano e a presença do siloxano tetrafuncional pareceu favorecer a formação de esferas. Um fato notável foi observado em várias esferas, similares à ilustrada na Figura 14, é a característica elastomérica delas, o que provocou a acomodação da superfície, achatando-a.

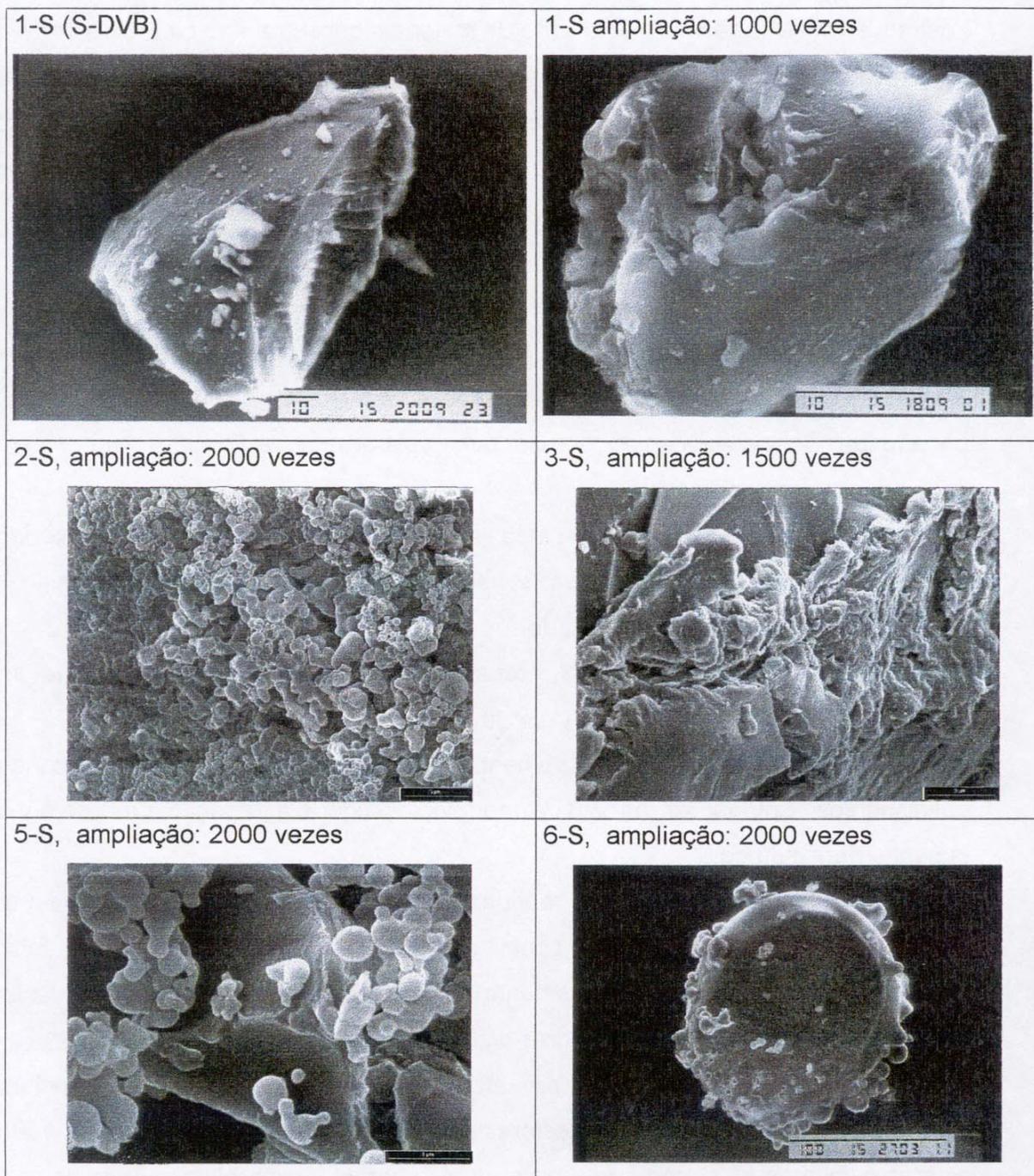
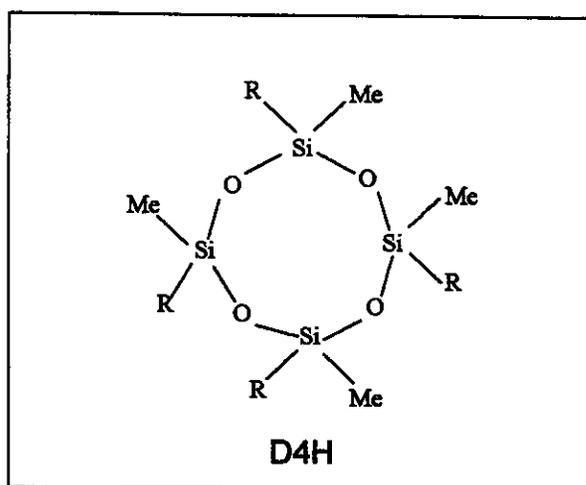


Figura 14: Micrografias eletrônicas de varredura dos híbridos da série S.

4.2. Híbridos da série D (DVB-D4H)

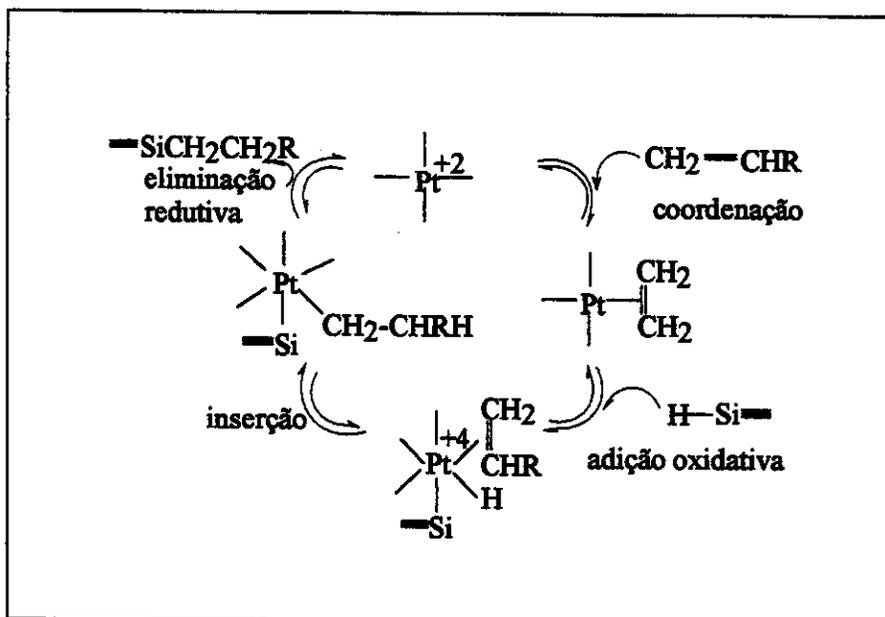
4.2.1. Reação de hidrossililação e caracterização da estrutura molecular

Outra forma de incorporar siloxano ao polímero orgânico foi efetuada pela rota de hidrossililação, a qual envolve uma reação regioespecífica. Para isto, substituiu-se o estireno pelo DVB, um monômero bifuncional que possibilitou o crescimento da cadeia polimérica, e o D4V pelo D4H, também um oligômero tetrafuncional, contendo quatro grupos Si-H.



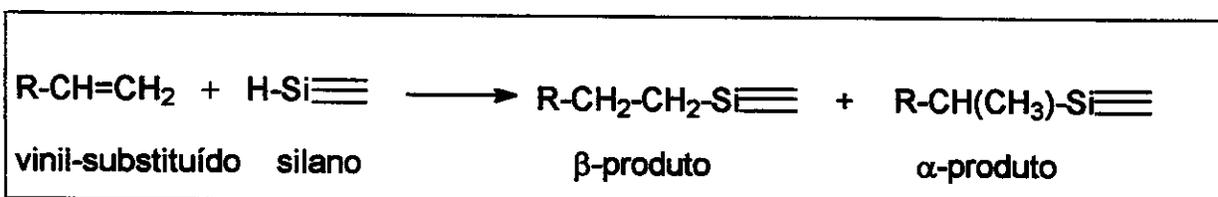
Esquema 10 - Estrutura química do siloxano D4H, R = H.

A hidrossililação é uma reação que envolve a adição de um grupo Si-H a grupos vinílicos ou alílicos, sendo muito utilizada em vários processos industriais, como por exemplo, na obtenção de borrachas de silicona⁹⁵. Geralmente, este processo é catalizado por derivados de Pt^{2+} , no caso o dicloro-1,3-diviniltetrametildissiloxano platina (II), complexo que apresenta alta solubilidade em siloxanos. A reação de hidrossililação é exotérmica, e o ciclo catalítico ilustrado no Esquema 11, pode ser acelerado com o aumento da temperatura. O ciclo catalítico começa com o catalisador de platina (II). A adição do Si-H à dupla ligação pode ocorrer tanto no carbono α como no carbono β à vinila⁹⁶, embora a adição β tenha predominância⁹⁷.



Esquema 11 - Ciclo catalítico proposto para a reação de hidrossililação.

Levando-se em consideração o impedimento estérico do grupo siloxano cíclico, pode-se considerar que, na reação de hidrossililação, ocorre a predominância da adição do siloxano ao carbono β da vinila, conforme a reação ilustrada no Esquema 12.



Esquema 12 - Produtos da reação de hidrossililação de compostos vinilsubstituídos.

A reação de hidrossililação entre DVB e o siloxano cíclico, promovida em solução, deu origem a produtos insolúveis que foram precipitando à medida em que foram gerados. O alto grau de conexão entre as espécies DVB e D4H, justifica a insolubilidade destes materiais em solventes orgânicos.

Nas preparações de 1-D a 3-D, como não foram recuperados resíduos no solvente (água-mãe) e nas etapas de lavagem dos produtos, assumiu-se que a composição final destes híbridos é muito próxima à razão inicial dos reagentes. Na

Tabela 12, encontram-se as razões molares inicial e final, como também a porcentagem em massa de siloxanos nos híbridos.

Tabela 12: Razões molares inicial e final de DVB e D4H e porcentagem em massa de siloxano nos produtos.

| Híbrido | Razão molar inicial (DVB:D4H) | Razão molar final (DVB:D4H) | Porcentagem em massa (% de siloxano) |
|---------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|
| 1-D | 4:1 | 4:1 | 32 |
| 2-D | 3:1 | 3:1 | 38 |
| 3-D | 5:1 | 5:1 | 27 |
| 4-D | 2:1 | 2:1 | 48 |
| 5-D | 3:1 | 3:1 | 38 |
| 6-D | 4:1 | 4:1 | 32 |

Na forma de pó: 1-D, 2-D e 3-D; em filme: 4-D, 5-D e 6-D.

Os espectros de RMN MAS¹³C e de ²⁹Si são apresentados na Figura 15. As atribuições dos sinais observados encontram-se na Tabela 13.

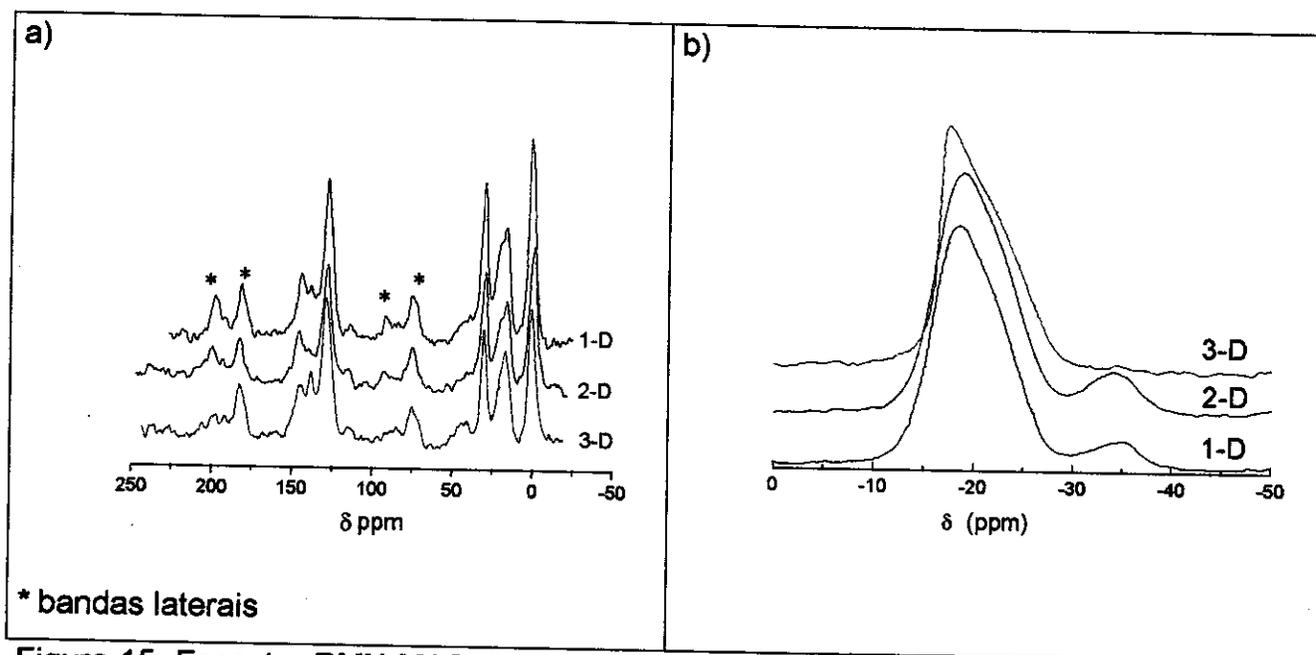


Figura 15: Espectro RMN MAS dos produtos em pó derivados de DVB-D4H: a) ¹³C; b) ²⁹Si.

Tabela 13: Atribuição dos principais sinais dos espectros de RMN¹³C e RMN²⁹Si^{11, 98}.

| δ (RMN ¹³ C) ppm | Atribuição | δ (RMN ²⁹ Si) ppm | Atribuição |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1,2 | Si-CH ₃ | - 20 | O ₂ SiC ₂ |
| 17 | Si-CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄ - | | |
| 19 | Si-CH ₂ -(CH ₃)- C ₆ H ₄ - | - 35 | O ₂ SiHC |
| 31 | Si-CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄ - | | |
| 125 - 150 | fenila | | |

No espectro de RMN²⁹Si, observou-se para os híbridos 1-D e 2-D um pico pouco intenso em δ -35 ppm correspondente ao grupo -O(CH₃)SiHO-, o que indicou uma reação de hidrossililação incompleta, restando uma pequena quantidade de grupos Si-H no polímero. Este pico não foi observado no híbrido 3-D, porque a reação deve ter sido favorecida pela maior proporção (5:1) do monômero DVB em relação ao D4H. O pico largo em δ -20 ppm corresponde ao Si envolvido na reação de hidrossililação, ou seja, -O(CH₃)Si(CH₂)-O-. O espectro de RMN¹³C apresentou todos os ambientes químicos esperados para o núcleo de carbono nestes materiais, conforme atribuição na Tabela 13.

Nos espectros IV (Figura 16a), pode-se observar para 1-D e 2-D a presença de uma banda de intensidade muito baixa em 2100cm⁻¹, referente ao ν Si-H, enquanto que em 3-D, não se observou esta absorção, o que concorda com os resultados obtidos por RMN²⁹Si.

Para os filmes 4-D a 6-D, optou-se pela análise do espectro vibracional pela técnica do espalhamento Raman (Figura 16b), devido à dificuldade em se obter espectros na região do infravermelho, dos filmes insolúveis e transparentes, com boa resolução.

A utilização de espectro Raman intensificou os modos de vibração onde ocorrem maior variação de polarizabilidade, como os associados ao anel aromático e ao grupo vinílico. Observou-se em 1590 cm⁻¹ o ν C=C do grupo fenila, com maior intensidade relativa em 5-D e 6-D e com intensidade muito fraca em 4-D. As

principais bandas observadas nos espectros IV e Raman, para os híbridos da série D, encontram-se atribuídas na Tabela 14.

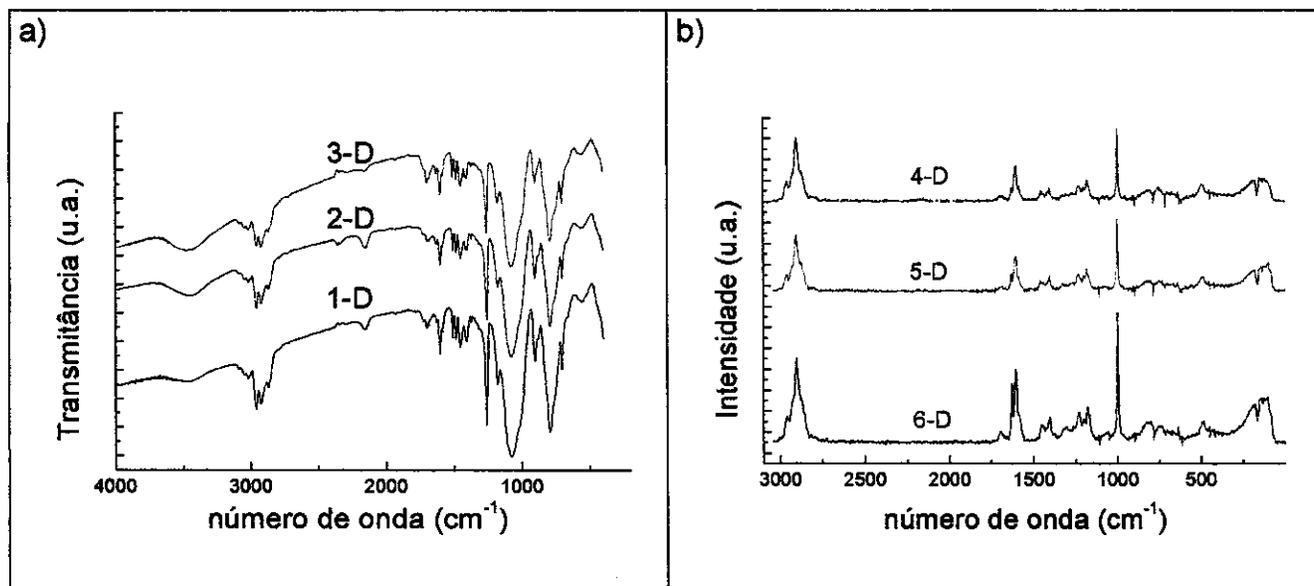


Figura 16: a) Espectros infravermelho para os híbridos 1-D, 2-D e 3-D; b) Espectros Raman para os híbridos 4-D, 5-D e 6-D.

Tabela 14: Atribuições das principais bandas dos espectros Raman e IV para os híbridos da série D^{5,53,86-88}

| Infravermelho (cm ⁻¹) | Atribuição | Raman (cm ⁻¹) | Atribuição |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 3080 | ν =C-H | | |
| 2960 - 2850 | ν C-H | 2930 | ν C-H |
| 1600, 1580 | ν C-C, fenila, vinila | 1630 | ν C-C, vinila |
| 1470 - 1400 | δ C-H | 1590 | ν C-C, fenila |
| 1260 | δ CH ₃ (Si-CH ₃) | 1250 | δ C-H (Si-CH ₃) |
| 1190 | δ C-H, anel aromático | 1200 | δ C-H (anel aromático) |
| 1110 - 1000 | ν Si-O-Si | | |
| | | 1000 | ν (C-C) respiração da fenila |
| 790 | δ CH ₃ (Si-CH ₃), δ C-H de anel 1,4-dissubstituído | 780 | δ C-H (Si-CH ₃) e δ C-H do anel 1,4-dissubstituído |
| | | 750 | ν Si-C |
| 538 | ν Si-O-Si | 500 | ν Si-O-Si, respiração do ciclo D4H |

4.2.2. Análise da estabilidade térmica.

Na Figura 17, encontram-se as curvas de perda de massa em função da temperatura para os copolímeros da série D.

De um modo geral, observou-se uma maior estabilidade térmica para os híbridos da série D, em relação aos da série S, o que provavelmente está associado à maior densidade de reticulação dos primeiros decorrente da maior eficiência da reação de hidrossililação no sistema. A alta densidade de reticulação também explica a insolubilidade destes materiais em solventes orgânicos. Entretanto, no híbrido 6-D, observou-se o início da degradação a temperaturas menores, o que pode refletir processos envolvendo grupos vinila residuais. Na Tabela 15, são apresentadas as temperaturas nas quais se observam perda de 5% de massa (T_i) e da máxima velocidade de degradação (T_m) para todas as amostras da série D.

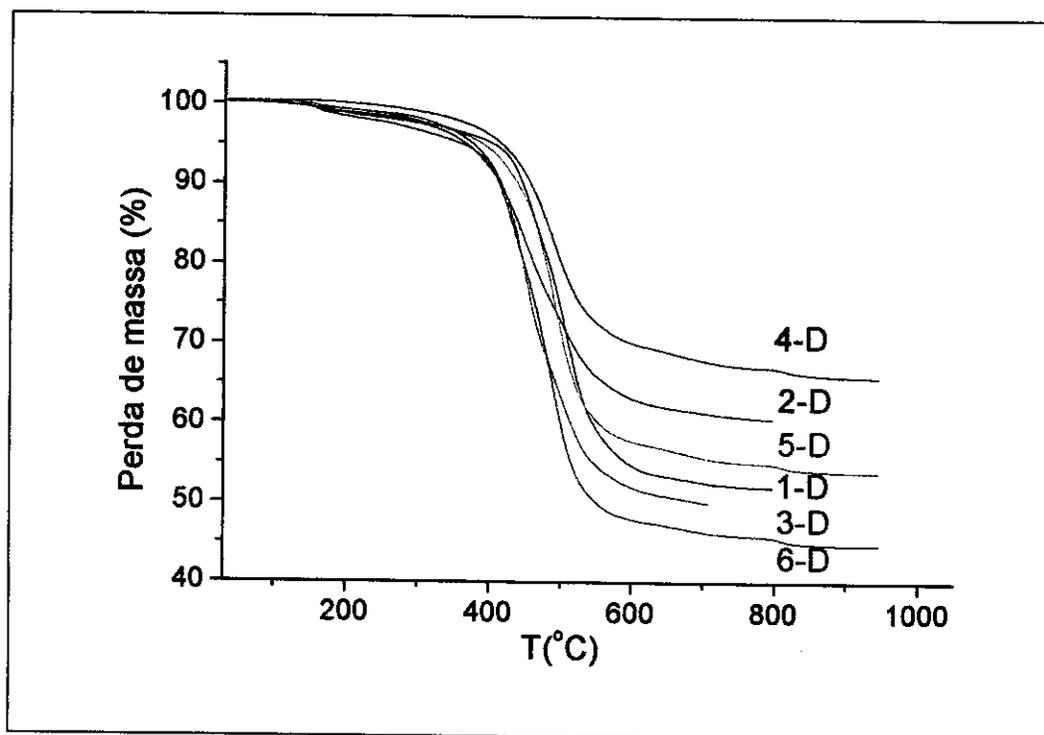


Figura 17: Curvas de perda de massa em função da temperatura para os híbridos da série D.

Tabela 15: Temperaturas de início (Ti) e da velocidade máxima (Tm) de degradação

| | polímero | Razão molar inicial DVB:D4H | Ti (°C) | Tm (°C) | Resíduo à 650°C (%) |
|------------|----------|--------------------------------|---------|---------|------------------------|
| em solução | 1-D | 4:1 | 405 | 500 | 55 |
| | 2-D | 3:1 | 360 | 468 | 63 |
| | 3-D | 5:1 | 380 | 460 | 52 |
| "bulk" | 4-D | 2:1 | 420 | 487 | 69 |
| | 5-D | 3:1 | 390 | 488 | 57 |
| | 6-D | 4:1 | 360 | 492 | 48 |

De um modo geral, observou-se entre estes híbridos um maior valor de Ti que para as amostras derivadas da série S. Esta tendência foi mais expressiva nos valores de temperatura de velocidade máxima de decomposição. Estes resultados são mais uma constatação de que a reação de hidrossililação promoveu uma interconexão (reticulação) bastante efetiva entre o monômeros DVB e o D4H, mesmo naqueles preparados na ausência de solvente.

Nestes híbridos, a porcentagem de resíduo a 600°C foi diretamente proporcional à quantidade de siloxano incorporada no material.

4.2.3. Análise dinâmico-mecânica e calorimetria diferencial de varredura

Foram realizadas análises dinâmico-mecânica, DMA, para os filmes da série D, por ser esta uma técnica bastante sensível na determinação da temperatura de transição vítrea, e de outras transições, em materiais poliméricos. Neste estudo, o filme foi submetido a uma tensão mecânica oscilatória e a deformação resultante foi medida em função da temperatura, conforme apresentado nas curvas ilustradas na Figura 18.

Para polímeros amorfos, o pico de máximo observado na curva do logaritmo do módulo de perda (E'') é referente à relaxação alfa e está associado à transição vítrea do polímero. O valor da temperatura de transição vítrea, Tg, em 4-D foi de 3°C, enquanto que 5-D e 6-D apresentaram larga faixa de relaxações, de -75 a 50°C

e de -50 a 80°C , respectivamente, que provavelmente está associada à presença de domínios constituídos por materiais com volumes livres, mobilidades e tempos de relaxação diferentes. Os perfis das curvas sugerem que o filme 4-D pode ser considerado estruturalmente o mais homogêneo, devido à transição melhor definida, mais fina, que aquelas observadas nos filmes 5-D e 6-D.

O valor do módulo de armazenamento ($\log E'$) a -125°C apresentou variação relativamente pequena com a composição dos filmes híbridos. Entretanto, se comparados à temperatura ambiente, de aproximadamente 25°C , observou-se variações bastante significativas em virtude da larga faixa de transições destes híbridos, sendo de 6,7, 8,2 e 8,7 para 4-D, 5-D e 6-D, respectivamente. Estes valores refletem as características elastoméricas dos filmes à temperatura ambiente.

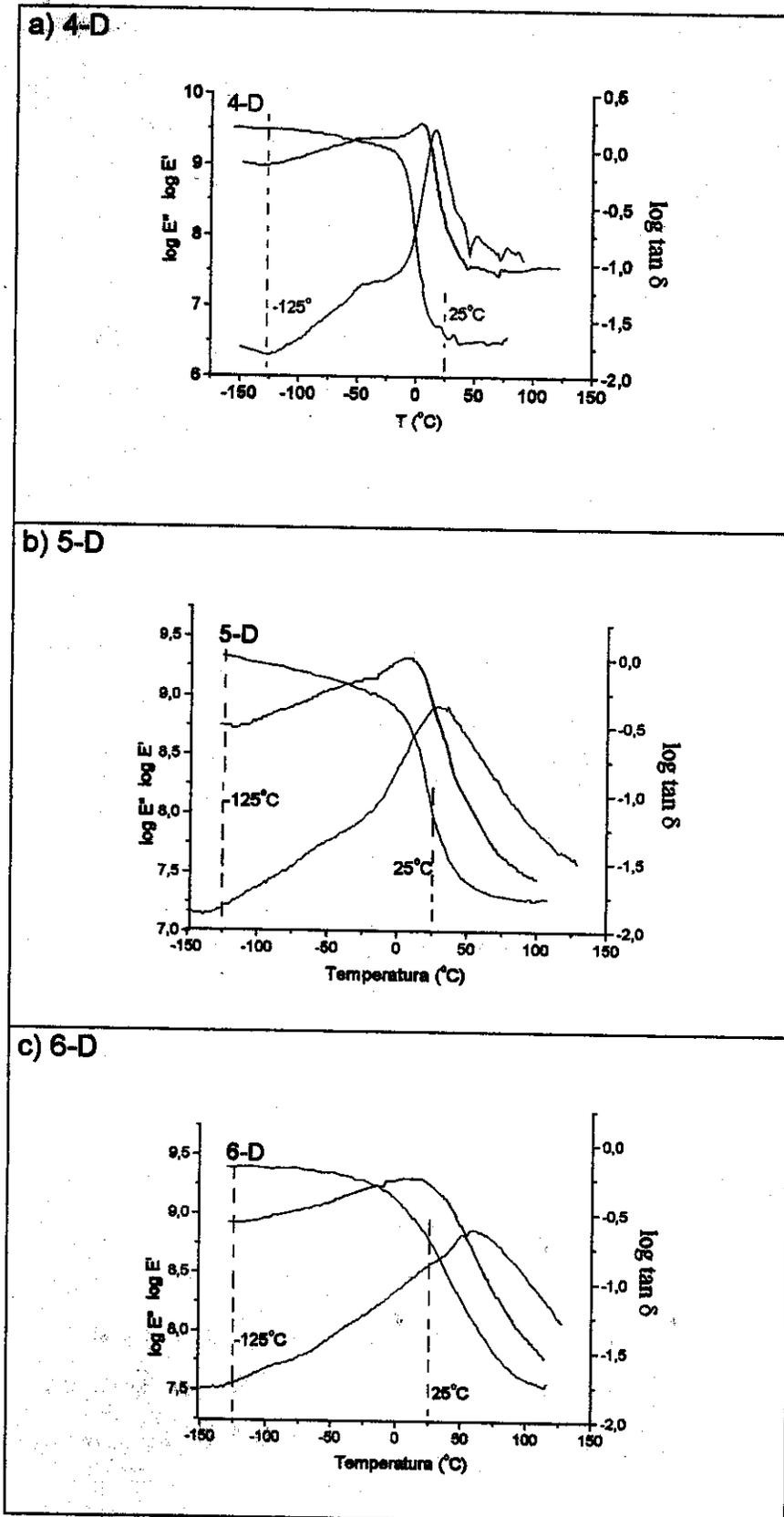


Figura 18 : Curvas de $\log E' \times T$, $\log E'' \times T$ e de $\log(\tan \delta) \times T$.

Os materiais híbridos obtidos na série D também foram analisados por DSC, cujos resultados encontram-se na Tabela 16. As curvas correspondentes às primeiras varreduras estão ilustradas na Figura 19. Com exceção do filme 4-D, todas as amostras apresentaram um pico exotérmico, centralizado na região de 130°C a 190°C, correspondente à reação de reticulação pós-cura, induzida termicamente. Este fato era esperado já que o híbrido 4-D foi obtido a partir da mistura DVB:D4H contendo quantidades estequiométricas de grupos Si-H e vinila. Para este, foi observado apenas um espalhamento muito fraco no espectro Raman, correspondente ao $\nu_{C=C}$ do grupo vinila, além de não apresentar indícios de espalhamento correspondente ao grupo Si-H. O valor da entalpia associada a este processo pós-cura foi, de um modo geral, proporcional à quantidade de grupos vinila residuais no sistema.

Tabela 16: Temperatura de transição vítrea (T_g) e entalpia (ΔH) envolvida na cura térmica.

| Processo | polímero | razão molar DVB:D4H | T_g (°C) | | ΔH (Jg ⁻¹) | |
|-----------|----------|------------------------|--------------|--------------|--------------------------------|---------|
| | | | 1ª varredura | 2ª varredura | | |
| em hexano | 1-D | 4:1 | 65 | | 55 | 70 |
| | 2-D | 3:1 | 63 | | 78 | 85 |
| | 3-D | 5:1 | 64 | | 125 | 69 |
| filme | 4-D | 2:1 | 2,9 | | --- | 8 |
| | 5-D | 3:1 | -30, 25 | | 35 | -31, 28 |
| | 6-D | 4:1 | 48 | | 96 | 35 |

Os híbridos 1-D, 2-D e 3-D não apresentaram diferenças significativas no valor da T_g , detectada na primeira varredura, apesar das composições distintas entre eles. Este fato pode ser entendido porque nestas amostras o grau de reticulação máximo foi limitado pela quantidade de Si-H no sistema. Além disso, um excesso de grupos vinila esteve presente, apesar de ter sido observada uma absorção muito fraca correspondente ao ν_{Si-H} , de silano residual, principalmente

em 1-D e 2-D. Este modo vibracional é caracterizado por um alto valor de coeficiente de absorvidade, podendo ser facilmente detectado no espectro infravermelho.

O calor exotérmico observado no processo pós-cura deve estar associado, principalmente, a reações radiculares induzida termicamente nos grupos vinila. Deste modo, após ocorrer esta reticulação extra, o valor da T_g na segunda varredura, aumentou em relação ao da primeira.

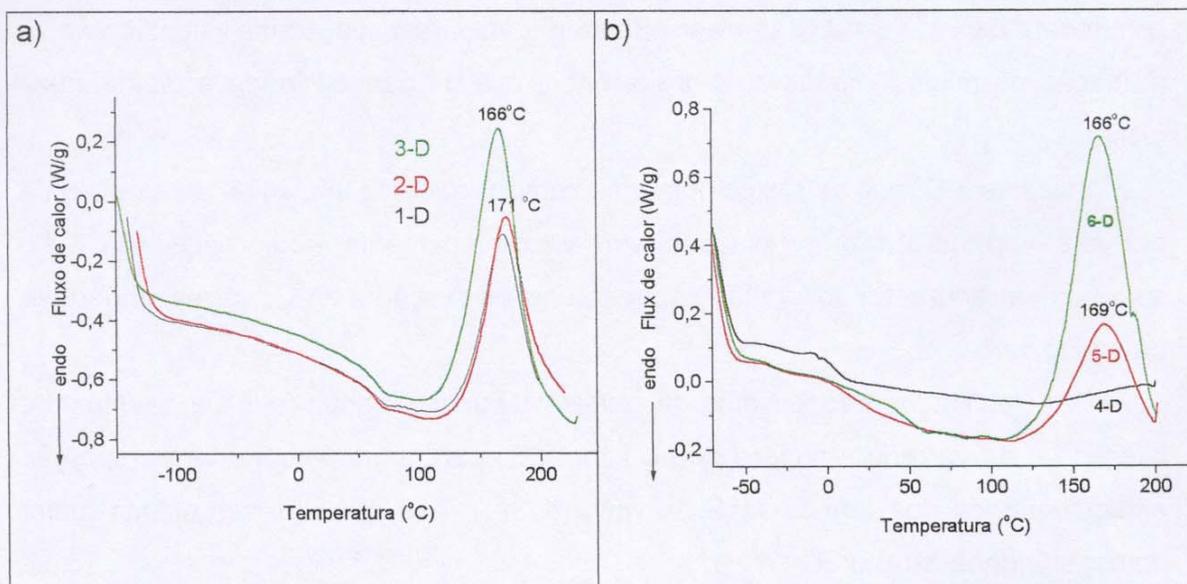


Figura 19: Curvas de DSC para os híbridos: a) 1-D, 2-D e 3-D; b) 4-D, 5-D e 6-D.

Os híbridos obtidos sob a forma de filmes, na ausência de solvente, apresentaram menores valores de T_g que os obtidos em solução.

A amostra 4-D apresentou transição vítrea relativamente bem definida, em aproximadamente 3°C , na primeira varredura do DSC, valor idêntico ao observado nos ensaios de DMA. Apesar de ter sido detectada apenas uma quantidade muito pequena de grupos vinila no espectro Raman desta amostra, a cura residual levou a um pequeno acréscimo no valor da T_g na segunda varredura efetuada no DSC, conforme esperado.

No caso do filme 5-D, foram observadas duas relaxações largas centralizadas em -30 e em 25°C , atribuídas a segmentos com diferentes composições. O valor de entalpia pós-cura (ΔH) foi relativamente baixo, levando a um pequeno deslocamento da temperatura da segunda relaxação, na segunda varredura, a 28°C . Comparando-

se o valor do ΔH desta amostra com a análoga (2-D), obtida em solução, observou-se que houve um menor calor pós-cura no filme. Este fato sugere que uma menor quantidade de grupos vinilas reagiram por indução térmica, nos materiais obtidos em forma de filme. Os valores de T_g destes materiais também apresentaram uma diferença relativamente grande, indicando uma maior rigidez no híbrido 2-D. Este fato é relevante, pois, apesar da mesma rota sintética e mesma composição de comonômeros, as condições reacionais influenciaram de forma significativa a formação de microdomínios com graus diferentes de conectividade e de natureza distintas.

O filme 6-D, que foi obtido com uma composição rica em vinila, apresentou na primeira varredura três relaxações em aproximadamente -35 , 12 e 45°C . Na segunda varredura, foi observada somente uma relaxação a 35°C , correspondente à transição vítrea.

Os resultados dos ensaios de análise dinâmico-mecânica e de calorimetria diferencial de varredura sugere que o filme 4-D, para o qual havia uma proporção estequiométrica dos grupos reativos vinila e Si-H, é o que apresenta uma maior homogeneidade estrutural.

4.2.4. Análise por difração de raios-X e por espalhamento de raios-X a baixos ângulos

Ao submeter os híbridos da série D à análise por difração de raios-X, verificou-se que se comportam basicamente como amorfos, devido à presença de halos nos difratogramas, na faixa de 8 a 25° , em valores de 2θ , conforme pode ser observado na Figura 20. No caso das amostras obtidas na forma de filme, 4-D, 5-D e 6-D, observou-se uma melhor estruturação do sinal de difração em aproximadamente 22° (2θ), em relação às amostras em pó, sugerindo um grande efeito de ordenação, que provavelmente está associado ao ciclossiloxano.

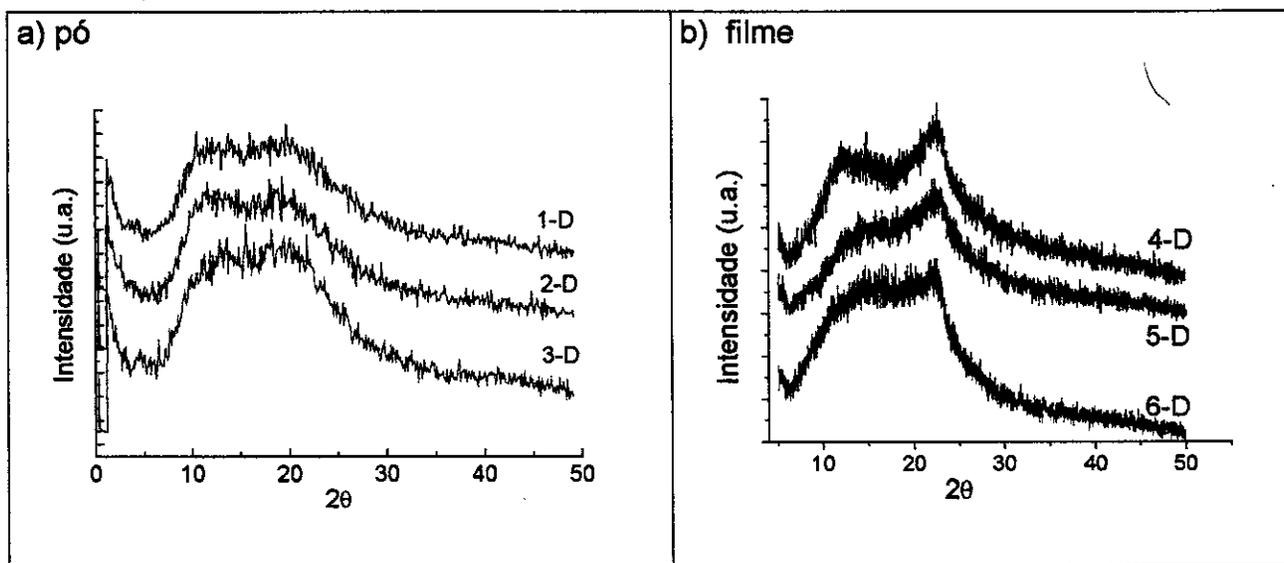


Figura 20: Difratogramas de raios-X para os híbridos da série D.

Para um estudo estrutural mais detalhado, estes materiais foram analisados via SAXS. Todos os híbridos da série D, sem exceção, apresentaram baixa intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos, como pode ser observado nos gráficos de intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento, Figura 21. Todos os híbridos obtidos na forma de filme apresentaram o mesmo perfil de espalhamento, assim como as amostras em pó, o que indica que, apesar das diferentes composições, estes híbridos apresentaram distribuição similar de centros espalhadores, de tamanhos polidispersos.

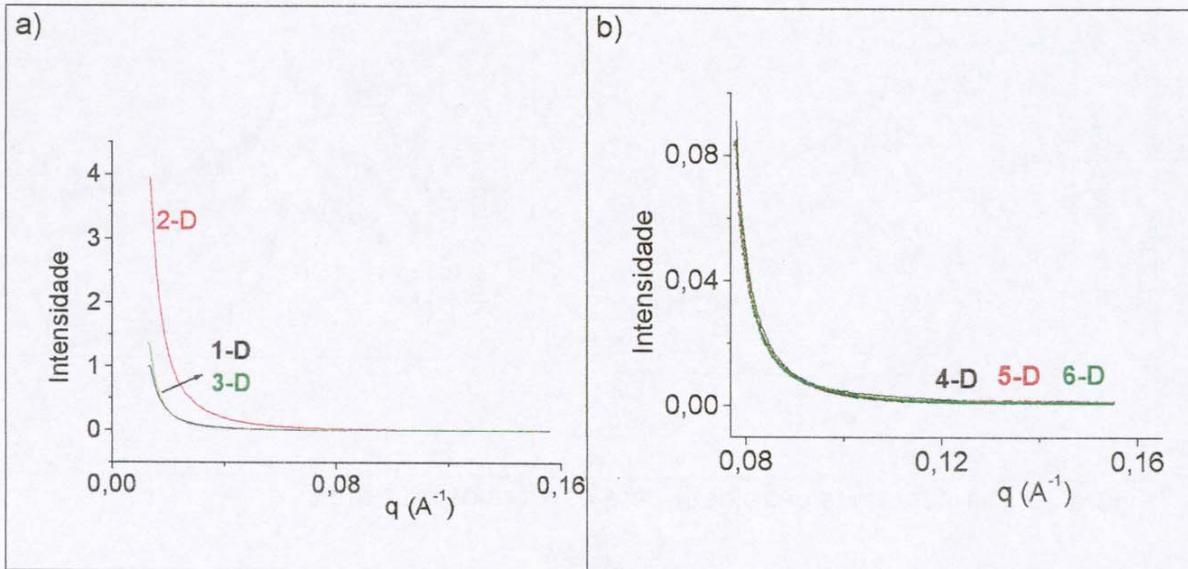


Figura 21: Curvas de Intensidade do espalhamento de raios-X a baixos ângulos em função de q dos híbridos da série D: a) pó; b) filme.

A análise das curvas de espalhamento na região de Potência, Figura 22, permitiu a determinação do coeficiente angular α , no segmento linear destas. A Tabela 17 ilustra valores de α , da geometria fractal e de R_g .

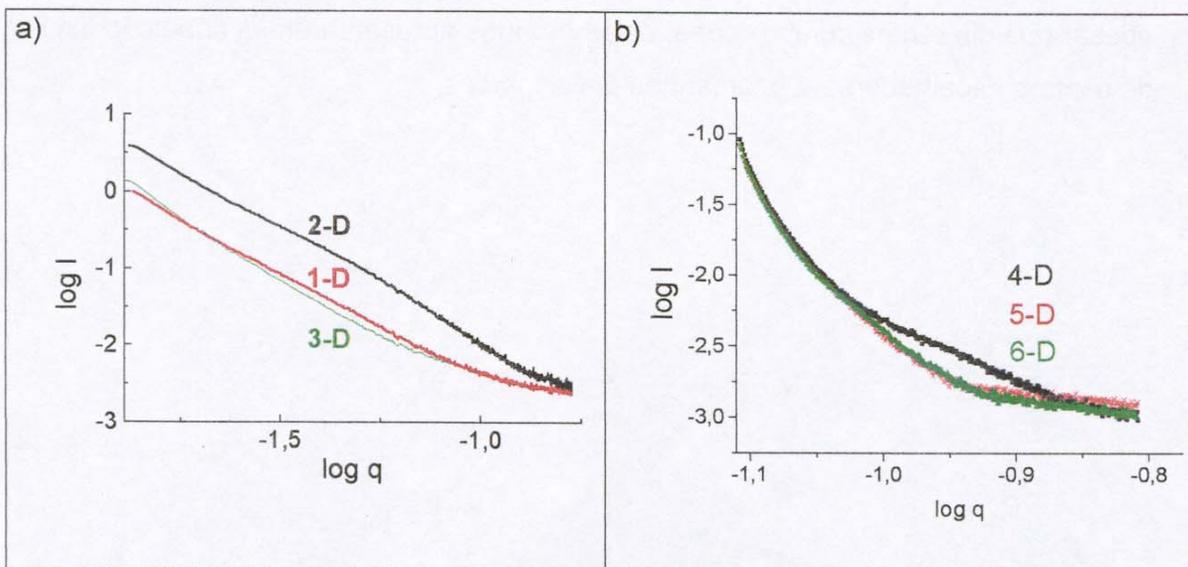


Figura 22: Curvas de $\log I$ em função de $\log q$, na região de Potência, para os híbridos da série D: a) pó; b) filme.

Os valores obtidos para o módulo de α , para as amostras 1-D, 2-D e 3-D, estão entre 1 e 3, o que caracteriza um comportamento de fractal de massa. Como já foi discutido anteriormente, entende-se por fractal de massa centros espalhadores cuja massa cresce proporcionalmente ao volume, enquanto que fractal de superfície são centros espalhadores densos, com fractabilidade associada à rugosidade da superfície.

A dimensão fractal de um material é geralmente dependente do mecanismo de formação⁶⁹ e também de sua composição^{93,94}. Entretanto, verificou-se para 1-D, 2-D e 3-D que a composição dos híbridos praticamente não influenciou no valor da fractabilidade, o que de certo modo reflete os resultados obtidos nas curvas de DSC: perfis e valores de Tg muito próximos.

Tabela 17: Módulo de α , dimensão fractal e raio de Giro para os híbridos provenientes da hidrossililação.

| Híbrido | Composição molar DVB:D4H | $ \alpha $ | fractabilidade | Rg (Å) |
|---------|--------------------------|------------|----------------|-----------|
| 1-D | 4:1 | 2,8 | 2,8 | 125 - 291 |
| 2-D | 3:1 | 2,9 | 2,9 | 70 - 181 |
| 3-D | 5:1 | 2,9 | 2,9 | 177 - 272 |
| 4-D | 2:1 | --- | na | 8 - 5 |
| 5-D | 3:1 | --- | na | 41 |
| 6-D | 4:1 | --- | na | 36- 64 |

na = não se aplica

Para os híbridos 4-D, 5-D e 6-D, o perfil das curvas de $\log I$ versus $\log q$, permitiu classificá-los como não fractais, visto que estas curvas não mostraram linearidade em uma faixa de $\log q$ suficientemente amplas, da ordem de uma década em q .

A análise das curvas de espalhamento de $I|q|$ em função de q^2 , na região de Guinier ($q \rightarrow 0$), Figura 23, permitiu a visualização de duas regiões lineares distintas nos limites das curvas. Em uma análise aproximada, pode-se associar estes limites

aos valores extremos da polidispersidade dos centros espalhadores e estimar os correspondentes valores de R_g . No caso do híbrido 4-D, a faixa de valores de R_g foi relativamente estreita e para a amostra 5-D, definiu-se apenas um valor médio de R_g . Nestes casos, pode-se considerar que estes híbridos são constituídos por centros espalhadores com distribuição praticamente monomodal de tamanhos. Para o híbrido 6-D, observou-se valores de raio de giro na faixa de 36 a 64Å, sendo considerado polidisperso, embora com tamanhos variando em um intervalo mais estreito que o observado para as amostras em pó. Estas últimas apresentaram valores de R_g relativamente grandes e os limites encontram-se em intervalos mais largos.

É relevante salientar que nos ensaios de DMA efetuados para os filmes, o híbrido 4-D apresentou uma transição vítrea bem definida, o que concorda com os resultados obtidos na análise via SAXS, em que os domínios correspondentes aos centros espalhadores são praticamente monodispersos e de tamanhos muito pequenos. Estes resultados ilustram as características complementares importantes das análises efetuadas por DSC, DMA e SAXS.

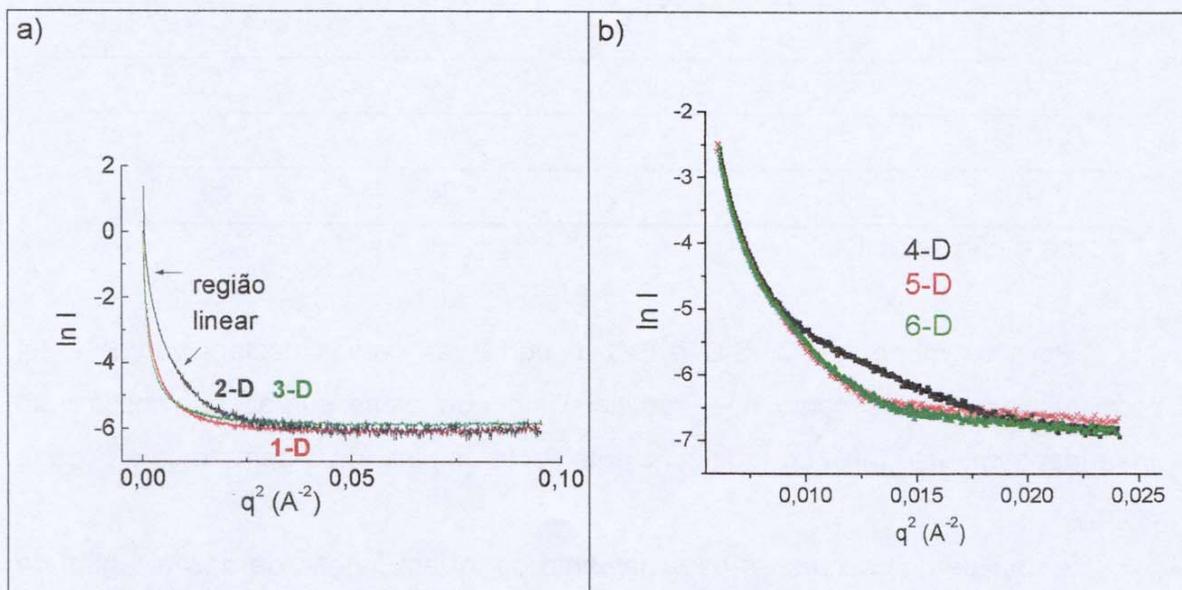


Figura 23: Curvas de $\ln I$ em função de q^2 , na região de Guinier, para os híbridos da série D: a) pó; b) filme.

As curvas de Iq^4 em função de q^4 para os híbridos, na região de Porod (região 3 da Figura 1), encontram-se na Figura 24. Observou-se que 1-D e 2-D apresentaram desvios negativos da lei de Porod, conforme pode ser observado na Figura 24, o que sugere a presença de interface difusa nos centros espalhadores. Já 3-D, mais rico em DVB, apresentou um desvio positivo desta lei, sugerindo a presença de superfície rugosa nos centros espalhadores. Para os filmes, o espalhamento na região de Porod apresentaram-se muito dispersos, não sendo possível a análise dos mesmos.

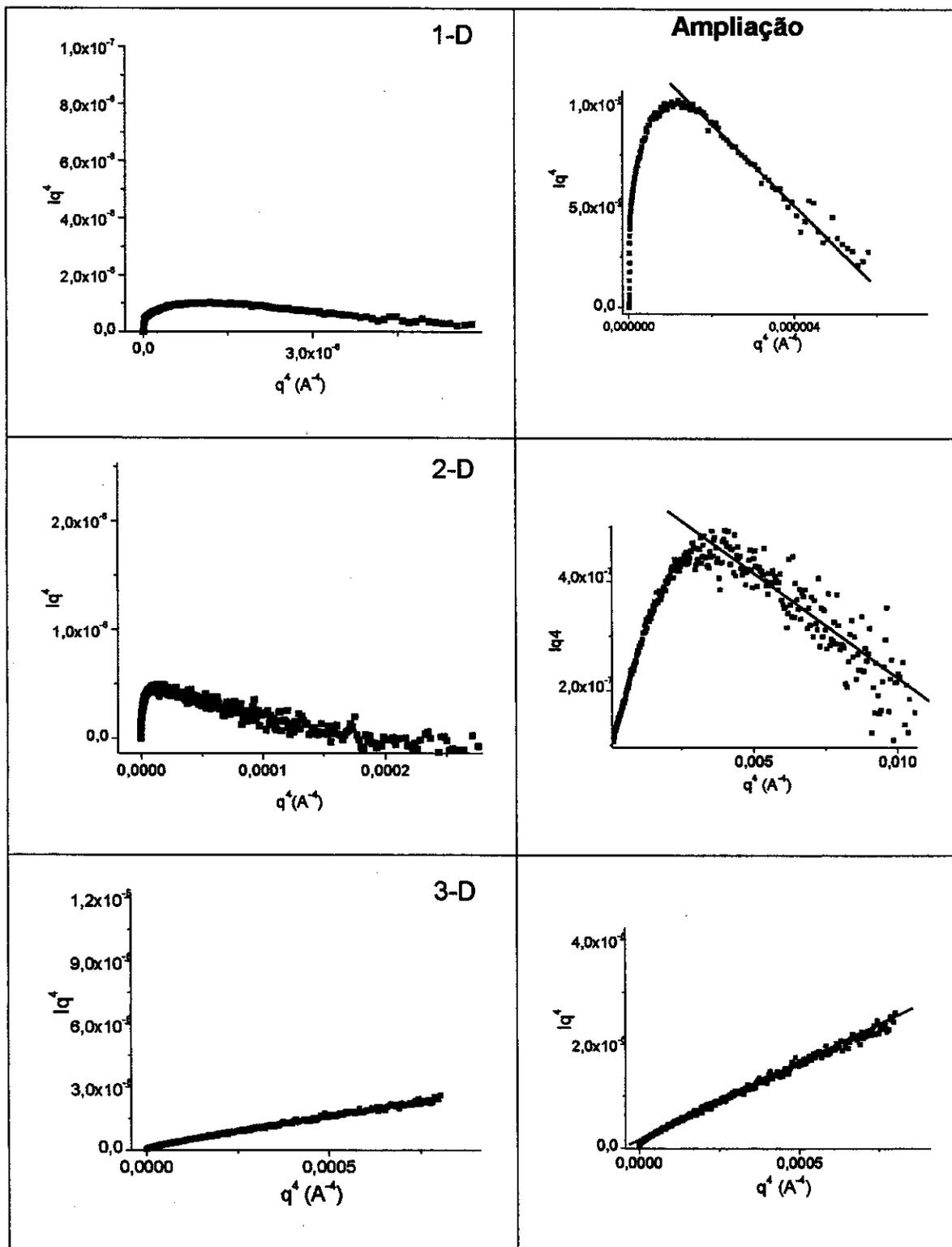


Figura 24: Curvas de $|q^4|$ em função de q^4 , na região de Porod, para os híbridos 1-D, 2-D e 3-D.

4.2.5. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e de força atômica

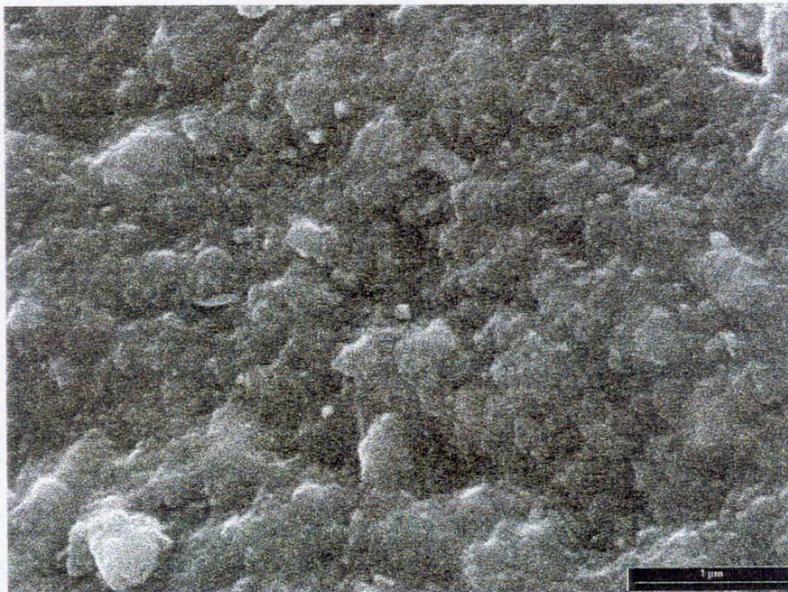
Os pós derivados de DVB-D4H, série D, apresentaram morfologias semelhantes, na forma de aglomerados com superfícies rugosas, conforme pode ser observado na Figura 25. Com o aumento da quantidade do componente orgânico, DVB, houve a tendência de diminuição da rugosidade da superfície dos aglomerados. No caso dos filmes, a análise da superfície da fratura criogênica evidenciou a presença de material homogêneo, sem evidência de separação de fases e de formação de poros. Apesar da composição rica em DVB, pode-se observar perfis arredondados na superfície das fraturas, característicos de filmes de siliconas.

A superfície dos filmes também foi observada por microscopia de força atômica, AFM, como apresentado na Figura 26, não sendo constatada a presença de poros em nenhum deles. A topografia dos filmes mostrou dependência da composição do mesmo, como era esperado. Quanto maior a quantidade de DVB, mais lisa e uniforme é a superfície. Quanto maior a quantidade de siloxano na amostra, mais rugosa é a superfície, devido à característica elastomérica do siloxano. No caso dos filmes 5-D e 6-D, observou-se ondulações na superfície, sendo no último mais pronunciada, de aproximadamente 50nm de profundidade, provavelmente decorrentes das contrações durante o processo de cura. A morfologia destes filmes é típica de membranas densas⁹⁹.

O filme 4-D possui, em relação aos demais, uma maior quantidade relativa de siloxanos, sendo mais flexível. Esta flexibilidade permite que durante a reticulação, as tensões sejam dissipadas na forma de rugosidade mais fina. Conforme o material torna-se mais rígido, a dissipação das tensões ocorre na forma de ondulações.

A rugosidade de filmes é um componente importante a ser analisado, pois pode decrescer a área de contato em experimentos onde o contato mecânico é importante, como o de despelamento, levando aparentemente a um menor valor de energia de superfície¹⁰⁰. A rugosidade da superfície também é um fator a ser avaliado na análise da difusão de gases em membranas¹⁰¹.

1-D



2-D

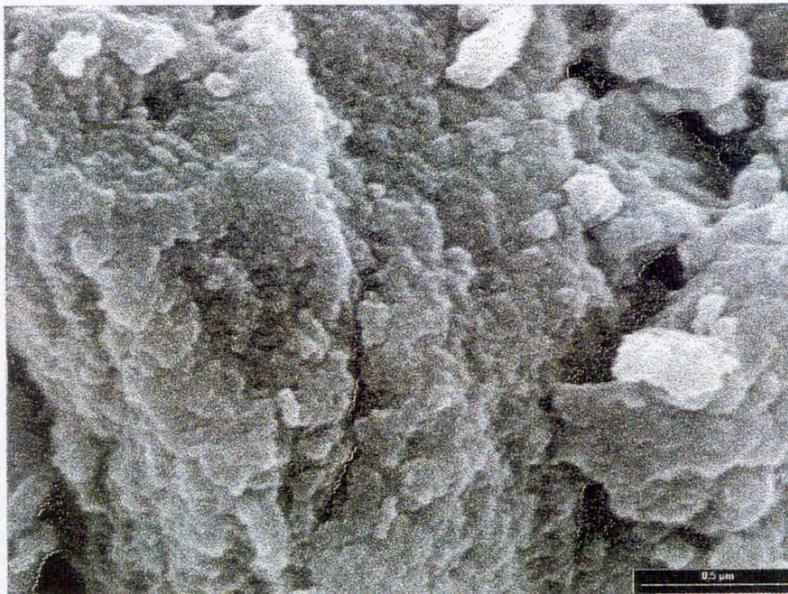
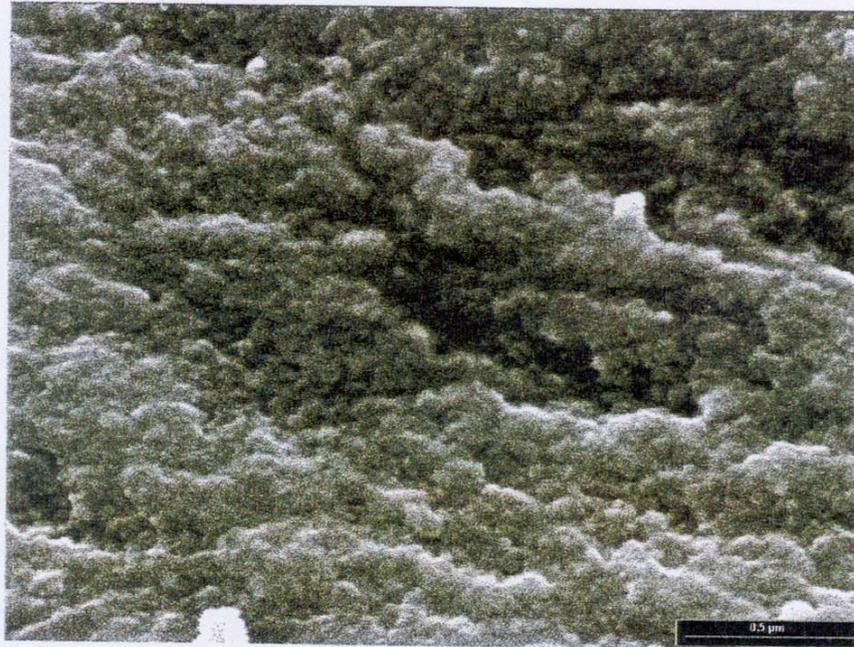


Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura dos híbridos da série D.

3-D



4-D (superfície da fratura)

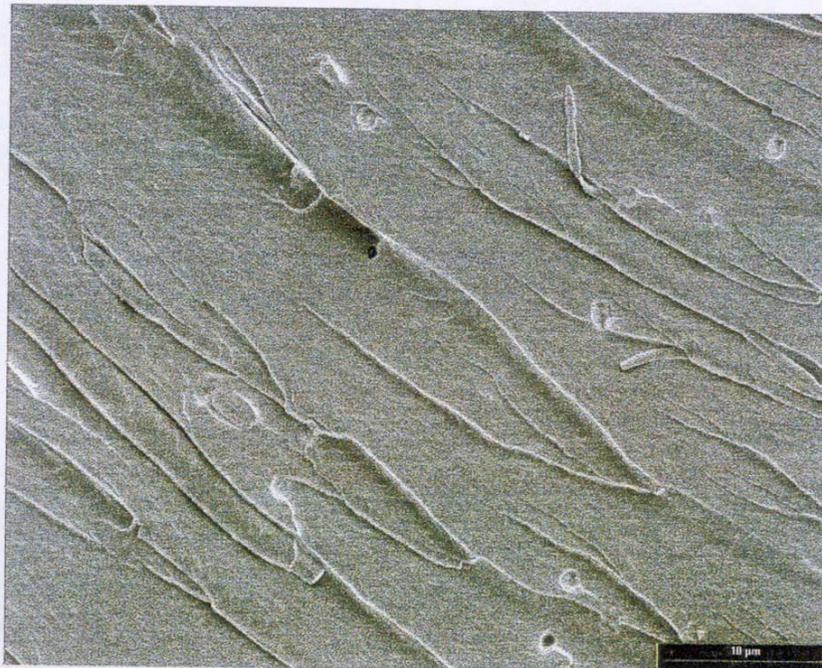
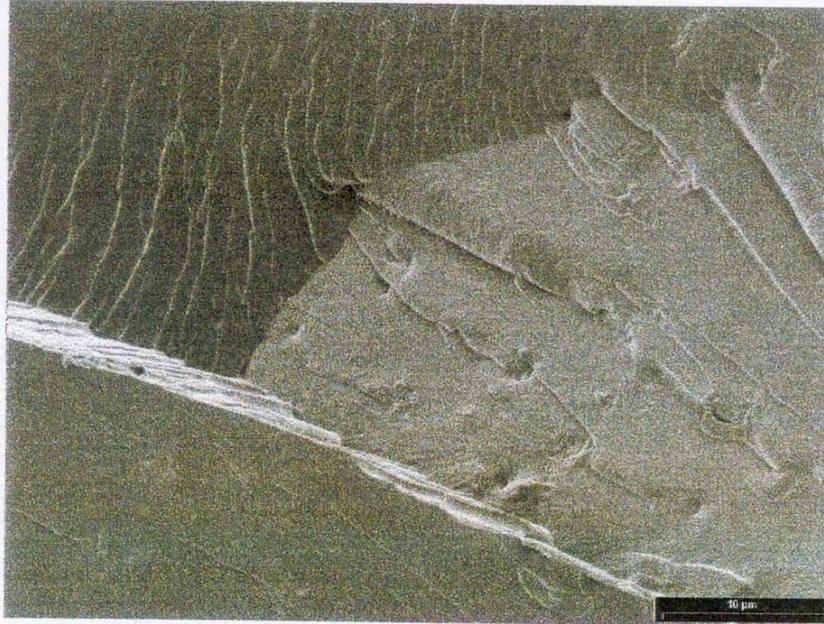


Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura dos híbridos da série D (continuação).

5-D (superfície da fratura)



6-D (superfície da fratura)

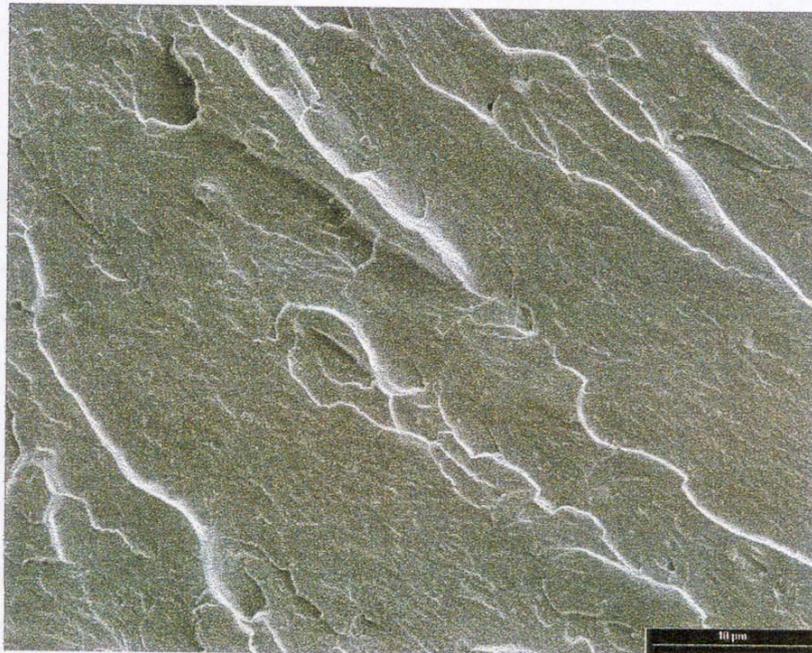


Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura dos híbridos da série D (continuação).

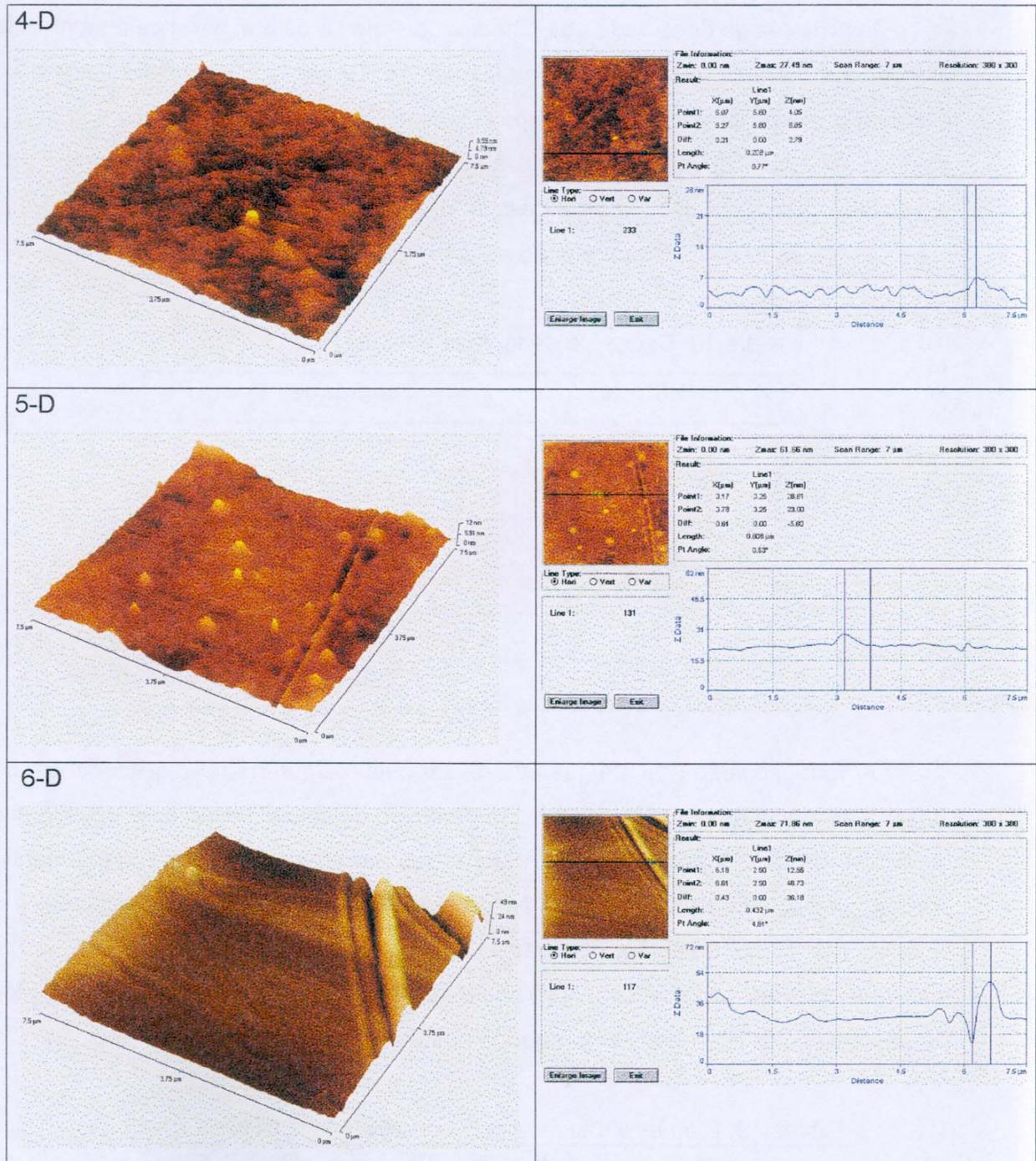


Figura 26: Micrografias de força atômica dos filmes da série D: 4-D, 5-D e 6-D.

4.2.6. Medidas de densidade e permeabilidade

Os valores de densidade dos híbridos da série D, determinada pela técnica de picnometria de hélio, encontram-se na Tabela 18. Observou-se maiores valores de densidade para as amostras em pó (1-D a 3-D). No entanto, as variações observadas não puderam ser correlacionadas diretamente às composições envolvidas. Por outro lado, nas amostras preparadas sob forma de filme, quanto maior a proporção de DVB em relação ao D4H, menor foi a densidade.

Tabela 18: Dados de densidade dos híbridos

| Híbrido | Densidade (g/cm ³) |
|---------|--------------------------------|
| 1-D | 1,169 (±) 0,001 |
| 2-D | 1,191 (±) 0,001 |
| 3-D | 1,195 (±) 0,001 |
| 4-D | 1,108 (±) 0,002 |
| 5-D | 1,068 (±) 0,002 |
| 6-D | 1,027 (±) 0,002 |

A permeabilidade de um gás através de uma membrana polimérica densa, ou seja, na ausência de poros, se dá por um processo de solubilização e de difusão das moléculas do gás. A permeabilidade de um gás em uma membrana é dependente, portanto, de dois fatores: o termodinâmico, que está associado à solubilização, e o cinético, associado à difusão. O tamanho das moléculas dos gases, portanto, é um fator que deve ser considerado. Na Tabela 19, encontram-se os diâmetros cinéticos (σ) das moléculas dos gases empregados neste estudo.

Tabela 19: Diâmetro das moléculas dos gases H₂, CH₄, O₂ e N₂.

| gás | H ₂ | CH ₄ | O ₂ | N ₂ |
|--------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| σ (Å) | 2,89 | 3,8 | 3,46 | 3,64 |

Em casos onde as interações polímero-permeante e permeante-permeante são mais fracas do que a interação polímero-polímero, a permeação de gases em membranas poliméricas pode ser descrita por:

$$P = \frac{V \cdot e}{A \cdot t \cdot \Delta p}$$

sendo: "P" a permeabilidade, " Δp " a diferença de pressão de gás entre as faces da membrana, "V" o volume de gás permeado, "A" a área da membrana, "t" o tempo necessário para permear o volume V de gás e "e" a espessura da membrana. Os filmes estudados apresentaram espessuras compreendidas entre 0,3 e 0,5 mm.

A Tabela 20 apresenta os valores de permeabilidade para os filmes híbridos desta série. Estes valores foram comparados a valores citados na literatura para poli(dimetilsiloxano), PDMS⁶⁶, e poli(estireno), PS⁶⁶.

A alta permeabilidade a gases do PDMS é atribuída à alta mobilidade das cadeias e à presença de um grande volume livre entre elas, o que contribui para uma maior difusão dos gases. Por outro lado, a permeabilidade de polímeros orgânicos é relativamente baixa, pelo fato de apresentarem, usualmente, menor mobilidade de cadeias que as siliconas. Para moléculas pequenas, como a dos gases avaliados, o fator difusão é geralmente mais importante do que a solubilização na determinação da permeabilidade.

Tabela 20: Permeabilidade a gases das membranas constituídas dos filmes 4-D, 5-D, 6-D, PDMS e PS e valores de seletividade de algumas delas.

| Híbrido | Permeabilidade ($10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}$) | | | | Seletividade | |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | H ₂ | CH ₄ | O ₂ | N ₂ | H ₂ /O ₂ | CH ₄ /O ₂ |
| 4-D | 67 | 69 | 4 | np | 17 | 17 |
| 5-D | 29 | np | np | np | — | — |
| 6-D | 7 | np | np | np | — | — |
| PDMS ⁶⁶ | — | 1430 | 781 | 351 | — | 1,8 |
| PS ¹⁰² | — | — | 0,12 | — | — | — |

np = não permeável

Para a determinação da permeabilidade, foi medido o tempo em que uma bolha de ar, em uma pipeta graduada, era arrastada pelo gás que permeava através da membrana, conforme Figura 4. De um modo geral, observou-se que os filmes foram pouco permeáveis aos gases estudados, H₂, O₂, N₂ e CH₄.

Para classificar os filmes 5-D e 6-D como não permeáveis a O₂, N₂ e CH₄, foi adotado o seguinte critério: não foi observada nenhuma alteração na posição da bolha de ar após 3h de análise, à temperatura ambiente. Após este tempo, a medição de fluxo se inviabiliza, nas condições experimentais utilizadas, pois a bolha do fluxômetro seca e se rompe. Supondo-se que após 3 h a bolha tivesse percorrido o volume de 0,1 mL, definido para a análise, isto representaria um valor de permeabilidade de 1, o que mostra que estes filmes são muito pouco permeáveis a estes gases, mas, de certo modo, altamente seletivos ao H₂.

Comparando-se os coeficientes de permeabilidade obtidos para o H₂, pode-se concluir que a permeabilidade é proporcional à quantidade relativa de siloxano na membrana. Por outro lado, vale ressaltar o efeito selante introduzido pelo componente orgânico, DVB.

Para a membrana 4-D, observou-se um excelente coeficiente de seletividade para os pares de gases H₂/O₂ e CH₄/O₂, muito superior ao de membranas comerciais

de siliconas e de polímeros orgânicos. Como o raio cinético de CH_4 é pouco maior que o de O_2 , o resultado sugere que a componente solubilidade do CH_4 é bastante significativa.

M. Smaïhi e colaboradores¹⁸ observaram uma diminuição drástica na permeabilidade de híbridos poliimidas-siloxano a gases, que foi associada ao grau de reticulação e, conseqüentemente, à diminuição do volume livre.

Considerando-se as transições vítreas dos filmes 4-D, 5-D e 6-D, apresentadas na Tabela 16, apenas o primeiro pode ser considerado, à temperatura ambiente, efetivamente um elastômero, ou seja, as suas cadeias apresentam mobilidade relativamente grande a esta temperatura. Esta característica pode, de fato, justificar a sua maior permeabilidade. Além disso, foi este filme que apresentou superfície mais rugosa, característica que contribui para o transporte de massa no sistema.

5. Conclusões

- Híbridos organo-inorgânicos derivados de estireno e siloxanos (DVS ou D4V) foram obtidos por polimerização induzida por radicais, na forma de pó branco, solúveis em solventes orgânicos usuais, apresentando uma incorporação relativamente baixa de siloxano nos materiais. Híbridos análogos, derivados de DVB e D4H foram obtidos por reação de hidrossililação, catalisada por Pt(II), a qual apresentou uma alta taxa de conversão e, conseqüentemente, uma incorporação praticamente estequiométrica dos comonômeros. Esta rota sintética permitiu a obtenção dos híbridos na forma de pó e de filme auto-suportado.
- Os valores das transições vítreas observadas para os híbridos por DSC refletiram a composição e a densidade de reticulação dos materiais e, bem como, as condições de síntese.
- A análise morfológica efetuada por FESEM constatou a presença de partículas densas de forma variadas, incluindo a de partículas esféricas (pérolas) nos híbridos derivados de estireno e siloxano.
- Os híbridos derivados de DVB, obtidos na forma de pó, também apresentaram a morfologia de partículas irregulares e densas, com rugosidade variável em função da quantidade de siloxano no material. Os filmes híbridos obtidos apresentaram-se homogêneos por FESEM.
- As análises efetuadas por DMA dos filmes DVB-siloxano evidenciaram a presença de segmentos com mobilidades e tempos de relaxação distintos, o que justificou a heterogeneidade eletrônica observada nos experimentos de SAXS.
- A análise de curva de espalhamento para os híbridos, de um modo geral, foram características de sistemas contendo centros espalhadores polidispersos. Os híbridos derivados de S-siloxano foram caracterizados como fractais de superfície, enquanto que os derivados de DVB-siloxano, obtidos como pó, foram classificados como fractais de massa. Os materiais obtidos na forma de filmes não apresentaram geometria fractal.

- A permeabilidade dos filmes ricos em DVB evidenciaram um comportamento típico de selante para os gases O_2 , N_2 e CH_4 . Todos apresentaram alta seletividade à permeação de H_2 , o que sugere alta potencialidade destes filmes serem utilizados em processos de separação ou de enriquecimento de H_2 .
- A presença de grande número de vinilas residuais sugere um grande potencial na aplicação destes materiais como suporte de catalisadores contendo metais de transição.

6. Referência Bibliográfica

- ¹ K.M. Choi, K.J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 9052.
- ² D. A. Loy, K.J. Shea, *Chem. Rev.* **95** (1995), 1431.
- ³ F.L. Mathews and R.D. Rawlings, "Composite Materials: Engineering and Science", Chapman & Hall, London, 1 (1994).
- ⁴ T. Saegusa, *Pure & Appl. Chem.* **67** (1995), 1965.
- ⁵ X. Li, T.A. King, *J. Non-Crystalline Solids* **204** (1996), 234.
- ⁶ P. Judeinstein and C. Sanches, *J. Mater. Chem.* **6** (1996), 511.
- ⁷ B.M. Novak and C. Davies, *Macromolecules* **24** (1991), 5481.
- ⁸ M.W. Ellesworth and B.M. Novak, *Chem. Mater.* **5** (1993), 839.
- ⁹ J. Wan, G.L. Wilkes, *Chem. Mater.* **8** (1996), 1667.
- ¹⁰ S. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **18** (1994), 1007.
- ¹¹ D.A. Loy, G.M. Jamison, B.M. Baugher, S.A. Myers, R.A. Assink, K.J. Shea, *Chem. Mater.* **8** (1996) 656.
- ¹² M.C. Rangel, *Química Nova* **20** (1997), 486 - 492.
- ¹³ S. Yano, K. Iwata, K. Kurita, *Materials Science and Engineering C6* (1998), 75.
- ¹⁴ J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cgeng, S. Dong, *Analytica Chim. Acta* **388** (1990), 71
- ¹⁵ Y. Guo, L.A. Colon, *Anal. Chem.* **67** (1995), 2511.
- ¹⁶ C. Guizard and P. Lacan, *New J. Chem.* **18** (1994), 1097.
- ¹⁷ M.L. Sforça, I.V.P. yoshida, S.P. Nunes, *J. Membr. Sci.* **159** (1999), 197.
- ¹⁸ M. Smahi, J.-C. Schrotter, C. Lesimple, I. Prevost and C. Guizard, *J. Membr. Sci.* **161** (1999), 157.
- ¹⁹ R. Tamaki, Y. Chujo, K. Kuraoka and T. Yazawa, *J. Mater. Chem.* **9** (1994), 1741.
- ²⁰ C. J. Wung, W.M.K.P. Wijekoon, P.N. Prasad, *Polymer* **34** (1993), 1174.
- ²¹ M.M. Collinson, *Mikrochimica Acta* **129** (1998), 149.
- ²² M. Popall, M. Andrei, B. Olsowski, *Electrochim. Acta* **43** (1998), 1155.
- ²³ U. Schubert, *New J. Chem.* **18** (1994), 1049.
- ²⁴ H. Schmidt, *J. Non-Crystalline Solids* **73** (1985), 681.
- ²⁵ B. Boutevin, B. Youssef, L. Abdellahet and N.M. Dinia, *Eur. Poly. J.* **6** (1996), 701.

-
- ²⁶ Z. Roslaniec, *Polymer* **33** (1992), 1717.
- ²⁷ S.D. Smith, T.E. Long and J.E. McGrath, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **32** (1994), 1747
- ²⁸ S.A. Stern, V.M. Shah and B.J. Hardy, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **25** (1987), 1263.
- ²⁹ W.J. Ward, W.R. Browall and R.M. Salemme, *J. Membrane Sci.* **1** (1976), 99
- ³⁰ Y. Kawakami, H. Karasawa, T. Aoki, Y. Yamamura, H. Hisada and Y. Yamasita, *Polym. J.* **17** (1985), 1159.
- ³¹ M. Ichikawa, S. Katagiri, T. Yamanaka, M. Ohynagi, K. Ikeda and Y. Sekine, *Polymer* **28** (1987), 269.
- ³² E. Akiyama, Y. Takamura, Y. Nagase, *Makromol. Chem.* **193** (1992), 1509.
- ³³ C. Joly, S. Goizet, J.C. Schrotter, J. Sanchez, M. Escoubes, *J. Membr. Sci.* **130** (1997), 63.
- ³⁴ Y. Kawakami, S.P. Yer, T. Abe, *Polym. J.* **24** (1992), 1129.
- ³⁵ Y. Tsujita, K. Yoshimura, H. Yoshimizu, A. Takizawa, T. Kinoshita, M. Furukawa, Y. Yamada, K. Wada, *Polymer* **34** (1993), 2597.
- ³⁶ S.-H. Chen, M.-H. Lee, J.-Y. Lai, *Eur. Polym. J.* **32** (1996), 1403.
- ³⁷ S. Sajjadi, S.A.M. Keshavarz and M. Nekoomanesh, *Polymer* **27** (1996), 4141.
- ³⁸ W.L. Sederel and G.J. DeJong, *J. Appl. Polym. Sci.* **17** (1973), 2835.
- ³⁹ J. Hradil, F. Svec, E. Votavová, M. Bleha, Z. Pelzbauer and J. Brych, *Polymer* **33** (1992), 1731.
- ⁴⁰ I.M. Huxham, B. Howatt, D.C. Sherrington and L. Tetley, *Polymer* **33** (1992), 2768.
- ⁴¹ F.M.B. Coutinho and R.C.A. Cid, *Eur. Polym. J.* **26** (1990), 1185.
- ⁴² M. Bacquet, D. Lemarguer and C. Caze, *Eur. Polym. J.* **24** (1988), 533.
- ⁴³ X.X. Zhu, K. Banana, H.Y. Liu, M. Krause and M. Yang, *Macromolecules* **32** (1999), 277.
- ⁴⁴ S.M. Howdle, K. Jerábek, Y. Leocorbo, P.C. Marr and D.C. Sherrington, *Polymer* **41** (2000), 7273.
- ⁴⁵ A. Chemin, H. Deleuze et B. Maillard, *Eur. Polym. J.* **34** (1998), 1395.

- ⁴⁶ M. Galia, F. Svec and J.M.J. Frechet, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **32** (1994), 2169.
- ⁴⁷ A. Tuncel, *J. Appl. Polym. Sci.* **71** (1999), 2291.
- ⁴⁸ Y.-D. Jo, K.-S. Park, J.-H. Ahn and S.-K. Ihm, *Eur. Polym. J.* **32** (1996), 967.
- ⁴⁹ R. Anthony, G.L. Tembe, M. Ravindranathan, R.N. Ram, *Eur. Polym. J.* **36** (2000), 1579.
- ⁵⁰ J.S. Downey, R.S. Frank, W.-H. Li, H.D.H. Stöver, *Macromolecules* **32** (1999), 2838.
- ⁵¹ D.J.T. Hill, M.C.S. Perera, P.J. Poney, H.K. Toh, *Eur. Polym. J.* **36** (2000), 241.
- ⁵² F. Suzuki, K. Nakane and Y. Hata, *J. Membr. Sci.* **104** (1995), 283.
- ⁵³ G. Koßmehl, A. Fluthwedel and H. Schäfer, *Makromol. Chem* **193** (1992), 2289.
- ⁵⁴ M. R. Landry, B.K. Coltrain, C.J.T. Landry and J.M. O'Reilly, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **33** (1995), 637.
- ⁵⁵ O. Glater, O. Kratty, "Small angle X-ray scattering", Academic Press, London, 1982.
- ⁵⁶ P.J Debye, *J. Phys. Chem.* (1957), 234.
- ⁵⁷ G. Beaucage, *J. Appl. Crystallography* **28** (1995), 717.
- ⁵⁸ S.U. Azolino and I.V.P. Yoshida, *Polymer*, no prelo.
- ⁵⁹ D.M. Vollet, J.C. Moreira, L.T. Kubota, J.A. Varela, Y. Gushiken, *Colloids and Surfaces* **40** (1988), 1.
- ⁶⁰ D.W. Schaefer, *Science* **243** (1989), 1025.
- ⁶¹ N. Rosa-Fox, L. Esquivias, A.F. Craievich and J. Zarzycki, *J. Non-Crystalline Solids* **121** (1990), 211.
- ⁶² F. Fricke, *J. Non-Crystalline Solids* **121** (1990), 188.
- ⁶³ M. Anthamatten and P.T. Hammond, *Macromolecules* **32** (1999), 8066.
- ⁶⁴ R.F. Storey and D.W. Baugh III, *Polymer* **41** (2000), 3205.
- ⁶⁵ T. Lours, J. Zarzycki, A. Craievich and M.A. Aegerter, *J. Non-Crystalline Solids* **121** (1990), 216.
- ⁶⁶ G. Garcia-Ayuso, R. Salvarezza, J.M. Martinez-Duart, O. Sanchez and L. Vasquez, *Adv. Mater.* **9** (1997), 654.

-
- ⁶⁷ D.W. McCarthy, J.E. Mark and D.W. Schaefer, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics* **36** (1998), 1167.
- ⁶⁸ S. Sakurai, S. Nokuwa, M. Morimoto, M. Shibayama and S. Nomura, *Polymer* **35** (1994), 532.
- ⁶⁹ L. Matějka, J. Plestil and K. Dusek, *J. Non-Crystalline Solids* **226** (1998), 114.
- ⁷⁰ J.I. Goldstein, A.D. Romong Jr., D.E. Newbury, C.E. Lyman, P. Echlin, C. Fiori, D.C. Joy, E. Lifshin, "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, 1992, Second Edition, Plenum Press, NY.
- ⁷¹ Y. Martin, C. C. Williams e H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* **61** (1987), 4723.
- ⁷² Y. Martin e H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987), 1455.
- ⁷³ J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin e D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988), 2717.
- ⁷⁴ T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, C. F. Quate, *J. Vac. Sci & Technol. A* **8** (1990), 3386.
- ⁷⁵ S. M. Hues, C. F. Dreper e R. J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994), 2211.
- ⁷⁶ J. S. G. Ling e G. J. Leggett, *Polymer* **11**(1997), 2617.
- ⁷⁷ A. Hammiche, D. J. Hourston, M. Reading e M. Song, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996), 1486.
- ⁷⁸ R. J. Colton, "Procedures in Scanning Probe Microscopy", Wiley & Sons, New York, 1996.
- ⁷⁹ D. P. E. Smith, *Ver. Sci. Instr.* **66** (1995), 3191.
- ⁸⁰ Y. Thomann, H. J. Cantow. G. Bar e M. H. Whangbo, *App. Phys. A*, 1998, 66:S1236.
- ⁸¹ G. Calzaferri, C. Marcolli, R. Imhof and K.W. Törnroos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **15** (1996), 3313.
- ⁸² L.J. Bellamy, "The Infrared of Complex Molecules", Methuen&Co. Ltd., 1966, Second Edition
- ⁸³ P. Bornhauser and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **100**, 2035 (1996)
- ⁸⁴ B. Riegel, I. Hatmann, W. Kiefer, J. Groß and J. Fricke, *J. Non-Crystalline Solids* **211**, 294 (1997)

-
- ⁸⁵ G. Calzaferri, C. Marcolli, R. Imhof and K.W. Törnroos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **15** (1996), 3313.
- ⁸⁶ L.J. Bellamy, "The Infrared of Complex Molecules", Methuen&Co. Ltd., 1966, Second Edition
- ⁸⁷ P. Bornhauser and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **100**, 2035 (1996)
- ⁸⁸ B. Riegel, I. Hatmann, W. Kiefer, J. Groß and J. Fricke, *J. Non-Crystalline Solids* **211**, 294 (1997)
- ⁸⁹ H.F. Mark, N.M. Bikals, C.G. Overberger, G. Menges, "Encyclopedia of Polymers Science and Engineering", 1995, Second Edition, John Wiley & Sons.
- ⁹⁰ R. Corriu, D. Leclerq, P.H. Mutin, H. Samson, A. Vioux, *J. Organometallic Chemistry* **466** (1994), 43.
- ⁹¹ M. Ikeda, T. Nakamura, Y. Nagase, K. Ikeda, Y. Sekine, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **19**, 2595 (1981)
- ⁹² T.H. Thomas and T.C. Kendrick, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **7** (1969), 537.
- ⁹³ N. Nakanishi, Y. Sagawa, N. Soga, *J. Non-Crystalline Solids* **134** (1991) 39-46
- ⁹⁴ J.J. Fitzgerald, S.E. Tunney, M.R. Landry, *Polymer* **34** (1993) 1823 -1832.
- ⁹⁵ W.K. Busfield and J.M.G. Cowie, *Polym. Bull* **2** (1980), 619.
- ⁹⁶ P-S. Chang, T.S. Hughes, Y. Zhang, G.R. Webster Jr., D. Poczynok and M.A. Buese, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **31** (1993), 891.
- ⁹⁷ A.J. Chalk and J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965), 16.
- ⁹⁸ M.K. Lee and D.J. Meier, *Polymer* **34** (1993), 4882.
- ⁹⁹ K.C. Kulbe, B. Kruzeck, G. Chowdhury, S. Gagné and T. Matsuura, *J. Appl. Polym. Sci.* **59** (1996), 1151.
- ¹⁰⁰ W.W. Merrill and A.V. Pocius, *Langmuir* **7** (1991), 1975.
- ¹⁰¹ K.C. Kulbe and T. Matsuura, *Polymer* **41** (2000), 1917.
- ¹⁰² Y. Kawakami, H. Karasawa, *Polym. J.* **18** (1986), 237.