



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Tese de Doutorado



Resinas de Silicona à Base de Silsesquioxanos:

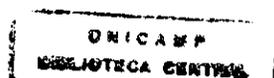
Síntese, Estudo Estrutural, Morfológico e

Avaliação do Comportamento Térmico

Aluno: Luís Antônio Sanchez de Almeida Prado

Orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida

200124296



*Aos meus pais Neuza e Gastão, bem como, a meus irmãos Luís Alexandre,
María Isabel e João Paulo, por todo o apoio desde 26/08/1971.
A Deus, e a todos os espíritos que lutam com Ele e por Ele, pelo apoio nesta e
Nem sei quantas jornadas, dedico esta Tese.*

Desejo primeiro que você ame,
E que amando, também seja amado.
E que se não for, seja breve em esquecer.
E que esquecendo, não guarde mágoa.
Desejo, pois, que não seja assim,
Mas se for, saiba ser sem desesperar.

Desejo também que tenha amigos,
Que mesmo maus e inseqüentes,
Sejam corajosos e fiéis,
E que pelo menos num deles
Você possa confiar sem duvidar.
E porque a vida é assim,
Desejo ainda que você tenha inimigos.
Nem muitos, nem poucos,
Mas na medida exata para que, algumas
vezes,
Você se interpele a respeito
De suas próprias certezas.
E que entre eles, haja pelo menos um que
seja justo,
Para que você não se sinta demasiado
seguro.

Desejo depois que você seja útil,
Mas não insubstituível.
E que nos maus momentos,
Quando não restar mais nada,
Essa utilidade seja suficiente para manter
você de pé.

Desejo ainda que você seja tolerante,
Não com os que erram pouco, porque isso é
fácil,
Mas com os que erram muito e
irremediavelmente,
E que fazendo bom uso dessa tolerância,
Você sirva de exemplo aos outros.

Desejo que você, sendo jovem,
Não amadureça depressa demais,
E que sendo maduro, não insista em
rejuvenescer
E que sendo velho, não se dedique ao
desespero.
Porque cada idade tem o seu prazer e a sua
dor e
É preciso deixar que eles escorram por entre
nós.

Desejo por sinal que você seja triste,

Não o ano todo, mas apenas um dia.
Mas que nesse dia descubra
Que o riso diário é bom,
O riso habitual é insosso e o riso constante é
insano.

Desejo que você descubra,
Com o máximo de urgência,
Acima e a respeito de tudo, que existem
oprimidos,
Injustiçados e infelizes, e que estão à sua
volta.

Desejo ainda que você afague um gato,
Alimente um cuco e ouça o joão-de-barro
Erguer triunfante o seu canto matinal
Porque, assim, você se sentirá bem por
nada.

Desejo também que você plante uma
semente,
Por mais minúscula que seja,
E acompanhe o seu crescimento,
Para que você saiba de quantas
Muitas vidas é feita uma árvore.

Desejo, outrossim, que você tenha dinheiro,
Porque é preciso ser prático.
E que pelo menos uma vez por ano
Coloque um pouco dele
Na sua frente e diga "Isso é meu",
Só para que fique bem claro quem é o dono
de quem.

Desejo também que nenhum de seus afetos
morra,
Por ele e por você,
Mas que se morrer, você possa chorar
Sem se lamentar e sofrer sem se culpar.

Desejo por fim que você sendo homem,
Tenha uma boa mulher,
E que sendo mulher,
Tenha um bom homem
E que se amem hoje, amanhã e nos dias
seguintes,
E quando estiverem exaustos e sorridentes,
Ainda haja amor para recomeçar.
E se tudo isso acontecer,
Não tenho mais nada a te desejar".

Agradecimentos:

Todas as teses começam com aquela pieguice de “obrigado ao professor *fulano* pela amizade, orientação segura e dedicação sempre presentes no desenrolar deste trabalho”. Embora esta frase também se aplique à orientação da professora Valéria, gostaria de tentar colocar em palavras o que a professora têm expressado em atitudes, durante estes quatro anos de trabalho em conjunto. Qualquer ser humano, por mais egocêntrico que seja, não pode ignorar as qualidades da professora doutora Inez Valéria Pagotto Yoshida, pois estas falam por si. O meu muito obrigado pelo exemplo de pessoa e pesquisadora que recebi neste período, durante o qual só tive a ganhar.

Também não poderia deixar de mencionar a contribuição da professora doutora Heloise de Oliveira Pastore, *Lolly*, durante o período em que eu trabalhei em seu grupo de pesquisa.

À professora Íris L. de Torriani e aos funcionários do LNLS pelo auxílio na obtenção e tratamento das curvas de SAXS e pelo apoio dado durante o meu tempo neste laboratório.

Aos funcionários do IQ pelas análises efetuadas, mas sobretudo pela amizade que se firmou durante os meus dez anos no instituto.

Às muitas pessoas que me deram amparo material, espiritual e profissional durante o meu doutorado. A lista de nomes é realmente extensa, e não gostaria de esquecer alguém, mas existem alguns que eu não poderia deixar de mencionar: *Rubens, Márcio (e toda a família Parra e Grama), aos amigos do GECC (Nugyen, Cristina, Carlos Jorge, Cláudia, Márcia, Marci, Marli, Ricardão, Ricardinho, Zezé, Meire, César, Flor, Aécio, Rafa, Paulo, Rose, Nivaldo, Felipe, D. Maria, Vanda, Caponi, e ao queridíssimo Sr. Romeu, entre outros), aos amigos do GPMMM (Artur, Marcelo, Érica, Ana, Carol, Marcelo, Marilene, Nancy, Gau), ao Valdir (Frau Bertolina), aos vizinhos Adriano, Gui e Gustavo, pelas festinhas; Márcia e Tixa, pelos altos papos; Gilson, pela amizade e aulas de violino; e à Cristiane, simplesmente por existir em minha vida e por morar tão pertinho (e ao seu namorado Marcus, afinal iria pegar mal se eu não falasse né ?, ao Sérgio*

Antônio). À Roseli, Maurício, Fernando, Eduardo (pela amizade e pelas micrografias), Daniel (Ângela e Juliana), Simone, Ralf, Marco (Chancho), Nádia (Adilson, Totoy e Thiago), Patrícia (Paty Bauxita), Samanta (a Estrela..), Valdiva, Bete (que ..), Silvana (mega-Diva), Valéria Rosa, Cristina (Macê), Helena (e Matheus), Sandra (e toda a família Rocha), Sílvia, Luís Eduardo (Leds), Lucila (a minha "noiva virtual"), Antônio (Osso), Clodoaldo, Lilian, Vinícius, Renato, Regina, Larissa, Walquíria (Val Kulmer), Cleide (Alexandre e Aninha), Bel Felisbertti (¡Jo non quero nem saber !), Andre (Jamanta), Jair (Gaúcho), Edmir (Cobaia), Almir (Continuemos amigos), Adair (Brode..), Gislaine (cabelo de bombri!), Adão (Gaúcho), Denise (Cléo), Márcia, Maurício Sforça, Uiram, Sheila (Amiga), Leonardo, Paula, Viviane, Grazielle, John, Verena, Stefan e Andreas, mais uma vez o meu muito obrigado. À Adriana (super-Dri), Rodrigo (Penélope Docinho-de-Leite), Ítalo e Ricardo (Ceará) agradeço pela paciência com esse chefe tão carrasco que a Valéria arrumou para vocês, à Carminha, por tolerar quatro anos ininterruptos de imitações, e aos colegas e amigos dos laboratórios I-102 e I-113, por terem feito de cada dia da minha vida profissional e pessoal um momento especialmente gostoso. À Fabby, Ricardo e Alexandre pela amizade e pelo ritual de todas as terças-feitas; a pastelança, e ao grupo do professor Volpe pela amizade (ai gentê, não esqueci da Carmelita não, viu ?). À todos que, por ventura, eu não tenha mencionado, sintam-se lembrados e homenageados desde já.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a síntese, estrutura, a morfologia e o comportamento térmico de resinas de silicona do tipo T e TD, preparadas a partir de feniltriclorossilano ou feniltrietoxissilano; n-octiltrietoxissilano ou n-dodeciltrietoxissilano como fontes de unidades T e poli(dimetilsiloxano) ou 1,3-dietoxitetrametildissiloxano como fontes de unidades D.

Foram preparadas duas séries de resinas: a primeira constituída de amostras de poli(fenilsilsesquioxano), PPSQ, obtidas em diferentes condições sintéticas e experimentais, e a segunda constituída de resinas T e TD, preparadas pelo processo sol-gel. Neste última série, obteve-se resinas T^{Ph} , T^{Oc} e T^{Do} , na ausência de solventes, e resinas TD, contendo no máximo 50% em mols de unidades D, correspondentes a segmentos longos, D^L , ou curtos, D^C , de dimetilsiloxano, empregando-se tolueno como solvente. O aspecto físico das amostras de PPSQ variou de vidros resinosos a pós brancos. Os filmes obtidos pelo processo sol-gel foram transparentes, para os derivados de T^{Ph} , e os demais translúcidos, com exceção de $T^{Do}D^C$.

A estrutura molecular destas resinas foi caracterizada por FTIR e ^{29}Si MAS NMR. Observou-se uma dependência da porcentagem de sítios T^2 e T^3 com as condições de preparação, para as resinas de PPSQ. Os polímeros obtidos em meio aquoso, na presença de CTABr ou TPABr, exibiram maior porcentagem de sítios T^3 , especialmente no caso do primeiro surfatante. A amostra de PPSQ obtida em meio homogêneo de solvente orgânico, exibiu uma estrutura mais desorganizada e rica em grupos silanóis. As demais resinas T e TD apresentaram graus de condensação variando de 81% a 100 %.

A organização das cadeias poliméricas das resinas de PPSQ foi avaliada por difração de raios-X em pó, evidenciando-se dois halos referentes aos espaçamentos inter-segmentos e intra-segmentos de cadeias de 12,5 e 4,6 Å, respectivamente. Constatou-se uma dependência da organização das amostras com o grau de condensação. As demais resinas exibiram halos mais difusos, indicando uma baixa organização estrutural para as mesmas. Notou-se um aumento no espaçamento inter-segmentos de cadeia para as resinas derivadas do

T^{D^0} e T^{O^c} , em relação ao PPSQ.

As resinas de PPSQ também foram analisadas por espalhamento de raios-X em baixos ângulos, SAXS, evidenciando um comportamento de fractal de superfície, com exceção da amostra obtida em solvente, a qual se comportou como fractal de massa em baixos valores de q e de superfície, em valores maiores de q . As resinas do tipo T e TD derivadas de T^{O^c} e T^{D^0} exibiram halos referentes ao espaçamento entre os segmentos de cadeia. O material $T^{Ph}D^L$ apresentou um halo indicativo da presença de centros espalhadores concentrados e com correlação espacial, ao passo que $T^{Ph}D^C$ apresentou uma curva característica de sistemas contendo centros espalhadores de tamanhos polidispersos. T^{Ph} não apresentou espalhamento, evidenciando uma alta homogeneidade neste material.

As amostras de PPSQ obtidas na presença de CTABr, apresentaram uma morfologia caracterizada pela presença de esferas de tamanhos variados dispersas numa matriz densa. Em outras amostras preparadas em meio aquoso, a morfologia observada pode ser atribuída à coalescência de esferas originando aglomerados de superfície rugosa.

A estabilidade térmica das resinas de PPSQ, avaliada por análise termogravimétrica mostrou-se dependente da porcentagem de grupos silanóis, sendo menor em amostras menos condensadas. Para as resinas preparadas pelo processo sol-gel, constatou-se uma boa estabilidade térmica até $350^{\circ}C$, independentemente da presença de unidades D.

As resinas derivadas de T^{O^c} apresentaram T_g próxima a $-70^{\circ}C$, ao passo que os materiais contendo grupos n-dodecil exibiram uma transição de primeira ordem, associada à fusão do material, na faixa de $-0,7$ a $-16^{\circ}C$. Resinas derivadas de T^{Ph} exibiram transições largas no intervalo de -150 a $150^{\circ}C$.

Abstract

In the present work the synthesis, structure, morphology and thermal behaviour of silicone resins prepared from phenyltrichlorosilane, phenyltriethoxysilane, n-octyltriethoxysilane or n-dodecyltriethoxysilane, as sources of T units, and poly(dimethylsiloxane) or 1,3-diethoxytetramethyldisiloxane, as sources of D units were investigated.

Two series of resins were prepared: the first one, based on poly(phenylsilsesquioxane) polymers, PPSQ, was prepared under different experimental conditions and the second was composed of T and TD resins obtained through the sol-gel process. In this last series, T^{Ph} , T^{Oc} and T^{Do} resins were synthesized in the absence of solvents, while the TD ones, containing 20-50% D units, which present as long or short dimethylsiloxane segments D^L and D^C , were obtained in toluene. The appearance of the resins varied from resin-like glasses to white powders, in the first series, while the films derived from T^{Ph} were transparent and the others were translucent, except for $T^{Do}D^C$,

The molecular structure of these resins was investigated by FT-IR and ^{29}Si MAS NMR spectroscopies. A dependence of the percent of T^2 and T^3 sites on the experimental conditions used for the preparation of PPSQ samples was observed. The polymers obtained in aqueous medium, in the presence of CTABr or TPABr showed a higher amount of T^3 sites. The PPSQ polymer prepared in organic solvent exhibited a less-organized structure with higher amount of residual silanol groups. The other T and TD resins presented condensation degrees in the range of 81 up to 100%.

The organization of PPSQ resins were evaluated by XRD. Two well-defined halos at repeating distances of 12,5 and 4,6 Å were assigned to intra-segmental and intersegmental spacing, respectively. The organization of these materials was dependent on the condensation degree. The resins prepared by the sol-gel process exhibited less-defined halos. An increase in the inter-segmental spacing for the T^{Do} and T^{Oc} derived resins in relation to PPSQ ones was also observed.

Small-angle X-ray scattering, SAXS, curves were also obtained for these materials. A surface-fractal behavior was observed for the PPSQ resins prepared

in the aqueous medium, and a surface and mass-fractal curves, for low and high q values, was observed for the sample prepared in the organic solvent. The T and TD resins derived from T^{Oc} and T^{Do} showed halos associated to intersegmental spacing. The $T^{Ph}D^L$ material presented a halo indicative of a system containing concentrated scattering centers with some spatial correlation, while $T^{Ph}D^C$ showed a typical curve of a polydisperse system. T^{Ph} exhibited no scattering, which confirmed the high homogeneity of this material.

FEM micrographs of the PPSQ samples prepared in the presence of CTABr showed the presence of spheres dispersed on a dense matrix. Other PPSQ samples, obtained in aqueous medium, showed a morphology characterized by the coalescence of spheres. The morphology of the resins obtained through sol-gel method was typical of homogeneous, non-porous materials.

The thermal stability of the PPSQ resins was investigated by TGA traces and was lower for the silanol-rich samples. Regardless of the presence of D units, a good thermal stability up to $350^{\circ}C$ was observed for resins prepared by the sol-gel method.

Whereas the DSC traces of the T^{Oc} derived resins showed a glass-transition at $-70^{\circ}C$, the n-dodecyl containing materials exhibited a first-order transition associated with a melting process in the range between $-0,7^{\circ}C$ and $-16^{\circ}C$. The T^{Ph} resins exhibited a broad transition from -150 to $150^{\circ}C$ range.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Doutorado em Química

Período: julho de 1996 a janeiro de 2000.

Orientadora: Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida.

Título: Resinas de silicóna a base de silsesquioxanos: síntese, estudo estrutural, morfológico e avaliação do comportamento térmico.

Instituição: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Mestrado em Química

Período: outubro a julho de 1996.

Orientador: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias.

Título: Síntese e caracterização de complexos de platina contendo o ligante azodicarboxilato de dietila (DAC).

Instituição: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.

Bacharelado em Química

Período: março de 1989 a dezembro de 1992.

Instituição: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.

Atividades Didáticas

Estágio de Capacitação Docente: março-julho de 1999.

Trabalhos Apresentados em Congressos (seleção dos mais recentes)

XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

“Obtenção e Estudo Estrutural de Redes de Silicona à Base de Poli(n-octilsilsesquioxanos)”.

Luís A. S. de A. Prado e Inez V. P. Yoshida.

Poços de Caldas-MG, 2000.

XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais

“Resinas de Silicona à base de Poli(fenilsilsesquioxano): Síntese, Caracterização e Estudo Estrutural via SAXS”.

Luís A. S. de A. Prado e Inez V. P. Yoshida.

São Pedro, 2000.

XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais

“Estudos da Estrutura e do Comportamento Térmico de Redes à Base de Poli(n-alquilsilsesquioxanos)”.

Luís A. S. de A. Prado e Inez V. P. Yoshida.

São Pedro, 2000.

XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais

“Membranas à Base de PPSQ: Síntese, Caracterização Estrutural e Avaliação da Permeabilidade a Gases”.

Adriana G. de Oliveira, Maurício L. Sforça, Eduardo Radovanovic, Luís A. S. de A. Prado e Inez V. P. Yoshida.

São Pedro, 2000.

Artigos Publicados

L. A. S. A. Prado, E. Radovanovic, H. O. pastore, I. L. de Torriani e I. V. P. Yoshida J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 2000, **38**, 1580.

Índice Geral

Índice de Figuras	xix
Índice de Tabelas	xxiii
Lista de Abreviaturas	xxv
1 Introdução	1
1.1 Polissiloxanos	1
1.2 Polissilsesquioxanos	2
1.2.1 Modelos estruturais descritos para os polissilsesquioxanos	2
1.2.2 Métodos de obtenção dos polissilsesquioxanos	6
1.3 Outros polissilsesquioxanos e materiais relacionados	12
1.3.1 Polissilsesquioxanos em ponte, PSP	12
1.3.2 Resinas de Silicona diferentes de polissilsesquioxanos	12
1.4 Aplicações dos Polissilsesquioxanos e outras Resinas de Silicona	14
2 Objetivos	19
3 Experimental	21
3.1 Materiais de partida	21
3.2 Métodos físicos utilizados na caracterização	21
3.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR)	21
3.2.2 Ressonância magnética nuclear (NMR)	22
3.2.3 Medidas de área superficial	22
3.2.4 Termogravimetria (TG)	23
3.2.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	23
3.2.6 Difração de raios-X (XRD)	23
3.2.7 Difração de raios-X em baixa temperatura	24
3.2.8 Espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS)	24
3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEM)	24
3.3 Preparação das resinas de silicona deste trabalho	25
3.3.1 Obtenção de PPSQ pela rota do refluxo azeotrópico	25
3.3.2 Preparação do PPSQ em meio aquoso	26
3.3.3 Preparação das amostras de polissilsesquioxanos, resinas T, pelo processo sol-gel	27
3.3.4 Obtenção de resinas de silicona do tipo TD, a partir de precursores trifuncionais, contendo segmentos lineares de siloxanos	27

4 Resultados e Discussão	29
4.1 Estudo sistemático de poli(fenilsilsesquioxanos) preparados em benzeno ou em meio aquoso	29
4.1.1 Estratégias empregadas nas sínteses	29
4.1.2 Análise da estrutura molecular	34
4.1.3 Espalhamento de raios-X em baixos ângulos	43
4.1.4 Análise da morfologia	48
4.1.5 Estabilidade térmica	53
4.1.6 Considerações gerais sobre a obtenção de poli(fenilsilsesquioxanos)	55
4.2 Obtenção de filmes das resinas de silicona dos tipos T e TD, pelo processo sol-gel	57
4.2.1 Estratégia de preparação das resinas.	57
4.2.2 Análise estrutural	59
4.2.3 Espalhamento de raios-X em baixos ângulos	77
4.2.4 Análise morfológica dos filmes das resinas	74
4.2.5 Análise do comportamento térmico	82
4.2.6 Considerações parciais	92
5 Conclusões	95
6 Continuidade do trabalho	97
7 Referências Bibliográficas	99

Índice de Figuras

1	Introdução	1
Figura 1.1	Fórmulas estruturais das unidades de repetição encontradas em polissiloxanos.	1
Figura 1.2	Representação de algumas estruturas descritas para os oligossilsesquioxanos poliédricos.	3
Figura 1.3	Modelos estruturais para o poli(fenilsilsesquioxano): (a) estrutura tipo-escada, (b) estrutura menos organizada.	4
Figura 1.4	Alguns métodos de obtenção de oligossilsesquioxanos funcionalizados.	11
Figura 1.5	Aplicabilidade das resinas de silicona e dos polissilsesquioxanos.	17
4	Resultados e Discussão	27
Figura 4.1	Modelos propostos para a formação de redes de polissilsesquioxanos.	31
Figura 4.2	Modelo proposto para a formação do PPSQ em meio aquoso na presença de (a) TPABr ; (b) CTABr ; (c) ou na ausência de aditivos. Na primeira linha está ilustrada a dispersão FTES/água, na linha abaixo a mistura após 18 h de reação a 90°C e, na última, a mistura final após a reação em autoclave a 150°C.	33
Figura 4.3	Espectros de absorção no infravermelho de algumas amostras de PPSQ obtidas em meio aquoso e pela rota do refluxo azeotrópico.	34
Figura 4.4	Espectros de ²⁹ Si MAS NMR das amostras de PPSQ (a) PP, (b) PP2, (c) PC2, (d) PCd2, (e) PC, (f) PCd, (g) PB e (h) PT.	38
Figura 4.5	Difratogramas de raios-X das amostras PCd, PT, PC, PP e PB.	41
Figura 4.6	Correlação entre a porcentagem de sítios T ³ e o tamanho da região ordenada das amostras de PPSQ obtidas em meio aquoso e pela rota de refluxo azeotrópico.	42
Figura 4.7	Curva de SAXS mostrando as regiões mais comuns de análise.	44
Figura 4.8	Curvas de SAXS das amostras PP, PT, PCd, PC e PB, na região de Potência.	48
Figura 4.9	Micrografias de FEM das amostras PP (a); e PP2 (b).	49

Figura 4.10 Micrografias de FEM da amostra PB. _____	50
Figura 4.11 Micrografias de FEM da amostra PT. _____	51
Figura 4.12 Micrografias de FEM das amostras PC(a) e PC2 (b). _____	51
Figura 4.13 Micrografias de FEM das amostras PCd2 (a) e (b), e PCd (c) e (d). _____	52
Figura 4.14 Curvas de TG para as amostras PB, PT, PP, PP2, PC, PC2, PCd e PCd2. _____	53
Figura 4.15 Perda de massa até 500°C em função da porcentagem de sítios T ³ para as amostras PB, PT, PP, PP2, PC e PCd. _____	55
Figura 4.16 Etapas possíveis de conversão de organotrialcóxissilano a polissilsesquioxano (100% condensado) ^[32] . _____	57
Figura 4.17 Espectros FTIR das resinas T ^{Ph} , T ^{Oc} e T ^{Do} . _____	57
Figura 4.18 Espectros FTIR das resinas TD ^L e TD ^C : (a) derivadas de T ^{Ph} ; (b) derivadas de T ^{Oc} e (c) derivadas de T ^{Do} . _____	60
Figura 4.19 Espectros ²⁹ Si MAS NMR das resinas T ^{Ph} , T ^{Oc} e T ^{Do} . _____	62
Figura 4.20 Esquemas ilustrativos propostos para as resinas T ^{Ph} , T ^{Oc} e T ^{Do} . _____	63
Figura 4.21 Espectros de ²⁹ Si MAS NMR das resinas TD ^L e TD ^C derivadas de: (a) T ^{Ph} , (b) T ^{Oc} e (c) T ^{Do} . Os espectros das resinas T foram ilustrados a título de comparação. _____	65
Figura 4.22 Esquemas ilustrativos para as resinas TD ^L (os substituintes orgânicos ligados ao silício foram omitidos por clareza). _____	66
Figura 4.23 Esquemas ilustrativos para as resinas TD ^C (os substituintes orgânicos ligados ao silício foram omitidos por clareza). _____	68
Figura 4.24 Difractogramas de raios-X das resinas T ^{Ph} , T ^{Oc} e T ^{Do} . _____	68
Figura 4.25 Difractogramas das resinas TD ^L e TD ^C derivadas de: FTES, (a); OTES, (b) e DTES, (c) n-dodecil (Os difractogramas das resinas T foram inseridos para comparação). _____	69

Figura 4.26 Curvas de SAXS das resinas $T^{Ph}D^L$ e $T^{Ph}D^C$: (a) curvas de Intensidade versus q , e (b) curvas bilogáritmicas da intensidade em função de q (região de Potência) _____	71
Figura 4.27 Curvas de SAXS das resinas alquiladas: (a) T^{Oc} , $T^{Oc}D^L$ e $T^{Oc}D^C$, e (b) T^{Do} e $T^{Do}D^L$ _____	74
Figura 4.28 Micrografias das resinas T^{Ph} ; (a) e (b), T^{Oc} ; (c) e (d) e T^{Do} (e) e (f). _____	76
Figura 4.29 Micrografias da resina $T^{Ph}D^L$. _____	78
Figura 4.30 Micrografias da resina $T^{Ph}D^C$ _____	80
Figura 4.31 Micrografias das resinas $T^{Oc}D^L$; (a) e (b), e $T^{Oc}D^C$ (c) e (d). _____	81
Figura 4.32 Micrografias da resina $T^{Do}D^L$ _____	82
Figura 4.33 Curvas de TG das resinas T preparadas neste trabalho. _____	83
Figura 4.34 Curvas de TG e DTG das resinas T^{Ph} , $T^{Ph}D^L$ e $T^{Ph}D^C$. _____	84
Figura 4.35 Curvas de TG e DTG das resinas alquiladas: (a) T^{Oc} , $T^{Oc}D^L$ e $T^{Oc}D^C$ e (b) T^{Do} , $T^{Do}D^L$ e $T^{Do}D^C$. _____	86
Figura 4.36 Curvas de DSC das resinas T^{Ph} , $T^{Ph}D^L$ e $T^{Ph}D^C$. _____	87
Figura 4.37 Curvas de DSC das resinas T^{Oc} , $T^{Oc}D^L$ e $T^{Oc}D^C$. _____	89
Figura 4.38 Curvas de DSC das resinas T^{Do} , $T^{Do}D^L$ e $T^{Do}D^C$. _____	90
Figura 4.39 Curvas de DSC das resinas T^{Do} , $T^{Do}D^L$ e $T^{Do}D^C$, empregando-se taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ (a) e de $5^{\circ}C/min$ (b). _____	91
Figura 4.40 Difrátogramas de raios-X de pós das resinas T^{Do} (a) e $T^{Do}D^C$ (b), obtidos em diferentes temperaturas. _____	93
Figura 4.41 Variação do tamanho da região ordenada com a temperatura para as resinas T^{Do} e $T^{Do}D^C$. _____	94

Índice de Tabelas

1	Introdução	1
	Tabela 1.1 Número de patentes contendo os termos "silsesquioxano" e "resina de sílica" (2000-1995). ^{III}	16
3	Experimental	21
	Tabela 3.1 Condições experimentais para a obtenção das amostras PB, PT, PP, PP2, PC, PC2, PCd e PCd2.	27
	Tabela 3.2 Composição da mistura reacional e algumas características dos filmes à base de resinas de sílica obtidos pelo processo sol-gel.	28
4	Resultados e Discussão	29
	Tabela 4.1 Amostras PP, PP2, PC, PC2, PCd, PCd2 e PT, aspecto final do meio reacional e do produto.	31
	Tabela 4.2 Principais absorções do poli(fenilsilsesquioxano), na região do infravermelho.	35
	Tabela 4.3 Sítios de ²⁹ Si observados nas amostras PB, PP, PP2, PT, PC, PC2, PCd e PCd2.	38
	Tabela 4.4 Inclinação da reta (-α) de log I versus log q, na região de Potência e valores da dimensão fractal das amostras PB, PP, PC, PCd2 e PT.	46
	Tabela 4.5 Principais absorções das resinas T ^{Ph} , T ^{Oc} e T ^{Do} no infravermelho e uma tentativa de atribuição.	61
	Tabela 4.6 Deslocamentos químicos (ppm) e grau de condensação das resinas T ^{Ph} , T ^{Oc} e T ^{Do} .	64
	Tabela 4.7 Composições das resinas TD ^L e TD ^C determinadas a partir dos espectros de ²⁹ Si MAS NMR.	66

Tabela 4.8 Valores de 2θ no máximo dos halos de difração e as correspondentes distâncias de repetição, em Å, para as resinas T^{Ph} , T^{Oc} e T^{Do} .	69
Tabela 4.9 Ângulos de difração e distâncias de repetição observados nos difratogramas das resinas TD^L e TD^C .	72
Tabela 4.10 Valores de distância de correlação, R_c , dimensão fractal de volume, D_v , e de superfície, D_s , para as resinas $T^{Ph}D^L$ e $T^{Ph}D^C$.	75
Tabela 4.11 Valores de valor de espalhamento (Å^{-1}) no máximo da halo e distâncias de repetição (Å) das resinas T^{Oc} , $T^{Oc}D^L$, $T^{Oc}D^C$, T^{Do} e $T^{Do}D^L$.	76
Tabela 4.12 Alguns dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG das resinas T^{Ph} , $T^{Ph}D^L$ e $T^{Ph}D^C$.	85
Tabela 4.13 Alguns dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG das resinas T^{Oc} , $T^{Oc}D^L$, $T^{Oc}D^C$, T^{Do} , $T^{Do}D^L$ e $T^{Do}D^C$.	86
Tabela 4.14 Temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c) dos domínios de grupos n-dodecil para as resinas derivadas do DTES em diferentes taxas de aquecimento, ilustradas como índices.	91

Lista de Abreviaturas

1. Metodologia de caracterização

- ✓ FTIR: espectroscopia de absorção no infravermelho, com transformada de Fourier.
- ✓ ν : estiramento
- ✓ ρ : rocking
- ✓ δ : deformação (espectroscopia FTIR)
- ✓ ^{29}Si MAS NMR: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si com rotação no ângulo mágico.
- ✓ CP: polarização cruzada.
- ✓ ppm: partes por milhão.
- ✓ δ : deslocamento químico (espectroscopia NMR).
- ✓ XRD: difratometria de raios-X.
- ✓ SAXS: espalhamento de raios-X em baixos ângulos.
- ✓ q : vetor de espalhamento.
- ✓ λ : comprimento de onda.
- ✓ τ tamanho da região ordenada.
- ✓ D_v : dimensão fractal de volume.
- ✓ D_s : dimensão fractal de superfície.
- ✓ FEM: microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo.
- ✓ TG: termogravimetria.
- ✓ DTG: termogravimetria derivativa.
- ✓ $T_{\text{máx}}$: temperatura onde a velocidade de decomposição do material é máxima.
- ✓ $m'(T)$: derivada da perda de massa em relação à temperatura.
- ✓ DSC: calorimetria de varredura diferencial.
- ✓ T_g : transição vítrea.
- ✓ T_m : temperatura de fusão.
- ✓ T_c : temperatura de cristalização.

2. Reagentes

- ✓ CTABr: brometo de n-hexadeciltrimetilamônio (ou cetiltrimetilamônio).
- ✓ TPABr: brometo de tetra(n-propilamônio).
- ✓ TMAOH: hidróxido de tetrametilamônio.
- ✓ DBTDA: diacetato de di(n-butil)estanho (IV).
- ✓ PPSQ: poli(fenilsilsesquioxano).
- ✓ POSQ: poli(organossilsesquioxano).
- ✓ FTCS: feniltriclorossilano.
- ✓ FTES: feniltrietoxissilano.
- ✓ OTES: n-octiltrietoxissilano.
- ✓ DTES: n-dodeciltrietoxissilano.

1 Introdução

1.1 Polissiloxanos

Polissiloxanos são polímeros inorgânicos contendo átomos de silício e oxigênio dispostos alternadamente na cadeia principal. As várias unidades de repetição que constituem estes materiais podem ser classificadas em função da funcionalidade, f , e são descritas pela fórmula $R_{(4-f)}SiO_{f/2}$, onde $1 \leq f \leq 4$. Embora unidades difuncionais, D, e trifuncionais, T, sejam os constituintes mais comuns dos polissiloxanos, as unidades monofuncionais, M, e tetrafuncionais, Q, ou silicatos, também podem ser encontradas nestes materiais. As estruturas das unidades M, D, T e Q estão ilustradas na Figura 1.1

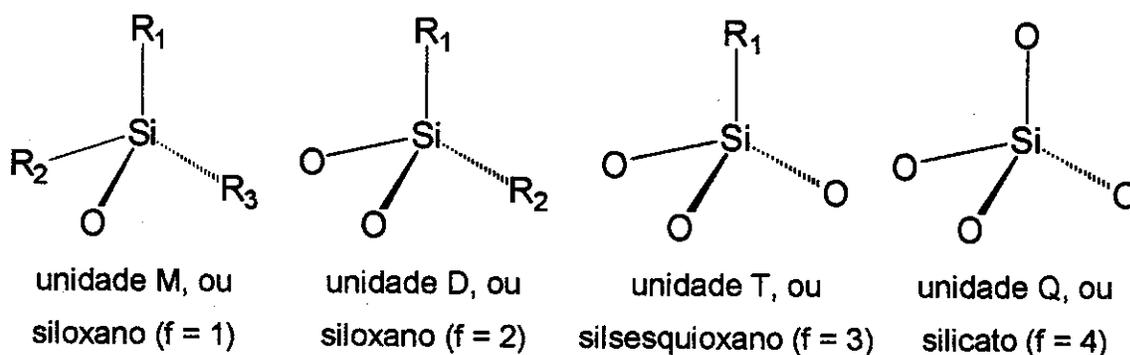


Figura 1.1 Fórmulas estruturais das unidades de repetição encontradas em polissiloxanos.

Os poli(diorganossiloxanos) e os polissilsesquioxanos possuem apenas unidades D e T em sua estrutura, respectivamente, e são os que apresentam uma maior importância tecnológica^[1]. Materiais constituídos por combinações de unidades M, D, T e Q também são descritos, sendo conhecidos genericamente por resinas de silicona, categoria que engloba os polissilsesquioxanos.

1.2 Polissilsesquioxanos

O termo polissilsesquioxano, POSS, designa uma classe de polímeros descrita pela fórmula $(RSiO_{3/2})_n$, onde R pode ser um hidrogênio, grupo arila^[2,3,4,5, 6] ou alquila^[7,8,9], contendo ou não uma função orgânica qualquer (epóxido^[10, 11], tiol^[11], vinila^[10], metacrilato^[10], entre outras^[11]).

Os polissilsesquioxanos são conhecidos desde o início da década de 40^[1], e têm sido objeto de muitos estudos, os quais contribuíram para o entendimento de suas estruturas e propriedades. Algumas estruturas de espécies oligoméricas encontram-se bem estabelecidas por cristalografia de raios-X^[12]. No caso de espécies com maior massa molar, há inúmeras possibilidades de arranjos estruturais, dificultando o entendimento das propriedades destes materiais. Os aspectos estruturais das resinas de silicona ainda constituem um tópico aberto e estimulante de estudos.

1.2.1 Modelos estruturais descritos para os polissilsesquioxanos

Existem muitas estruturas propostas para os polissilsesquioxanos. Algumas espécies oligoméricas, apresentando de 8 a 12 átomos de silício, têm sido descritas como poliedros de várias simetrias^[13]. Frequentemente, estas são representadas por poliedros cujas arestas representam as ligações Si-O-Si e as faces correspondem a ciclossiloxanos de oito a doze membros. Outros exemplos de estruturas parcialmente condensadas, contendo como substituintes orgânicos grupos ciclopentil, cicloexil ou cicloeptil, foram descritos por Feher e colaboradores^[14]. A Figura 1.2 ilustra as estruturas de alguns oligossilsesquioxanos poliédricos.

A nomenclatura usualmente empregada para estes poliedros baseia-se no número de unidades T dos mesmos; assim sendo, um octâmero será denominado T₈, um decâmero T₁₀, e assim por diante. Quando se deseja destacar um

substituinte, normalmente, ele é introduzido como um índice. Deste modo o $[(C_6H_5)_8Si_8O_{12}]$ pode ser representado pela sigla T_8^{Ph} .

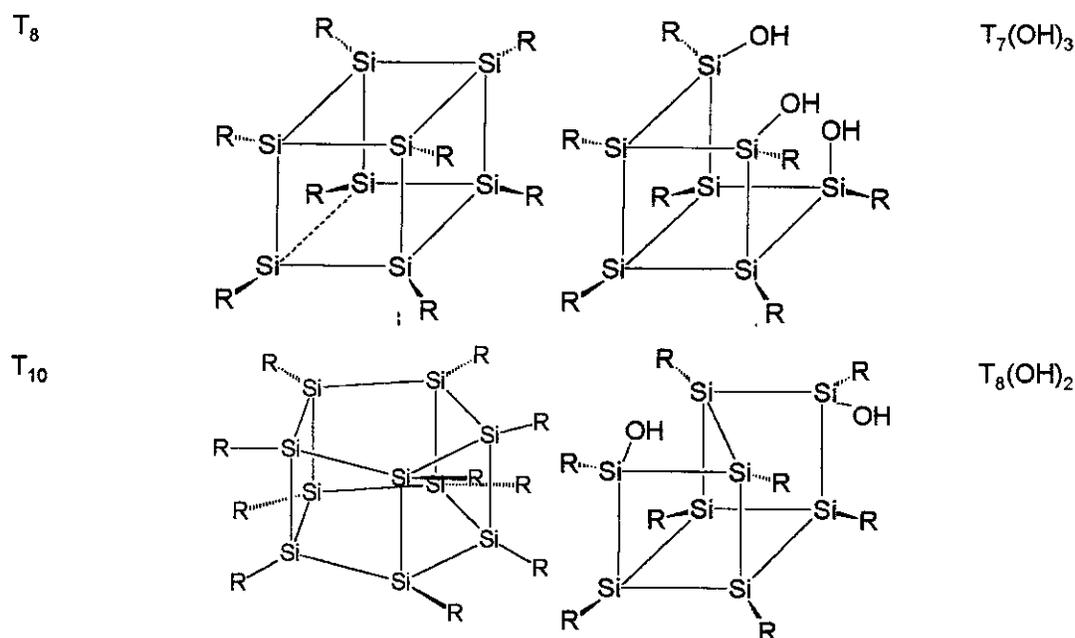


Figura 1.2 Representação de algumas estruturas descritas para os oligossilsesquioxanos poliédricos.

Os primeiros estudos voltados aos aspectos estruturais dos polissilsesquioxanos de alta massa molar devem-se a Brown e colaboradores^[15,16,17,18], nos quais encontra-se descrita a obtenção do poli(fenilsilsesquioxano), PPSQ, de massa molar, 10^5 g.mol^{-1} , solúvel em solventes orgânicos como THF, $CHCl_3$, tolueno, etc.. O modelo estrutural para este polímero, foi associado a um arranjo estereorregular de unidades cíclicas de oito membros, dispostas sindiotaticamente, ou seja, numa estrutura de cadeias-duplas. Esta estrutura foi proposta a partir dos resultados da caracterização efetuada por diversas técnicas incluindo: espectroscopia de absorção no infravermelho, FTIR, difratometria de raios-X, dicroísmo no ultravioleta e cálculos de ângulo de ligação. Todavia, a evidência mais forte para o modelo de Brown foi a medida da

viscosidade, η , de soluções de PPSQ de várias massas molares, através da equação de **Mark-Houwink**^[1], equação (1.1), a qual relaciona η com a massa molar, M_w .

$$\eta = K[M_w]^a \quad (1.1)$$

onde K é uma constante e a está relacionado à forma ou conformação do polímero em solução.

O valor da constante a para amostras de PPSQ de massa molar menor que 10^5 g.mol^{-1} é próximo de 1, sugerindo uma estrutura linear, conforme ilustrado pela Figura 1.3(a).

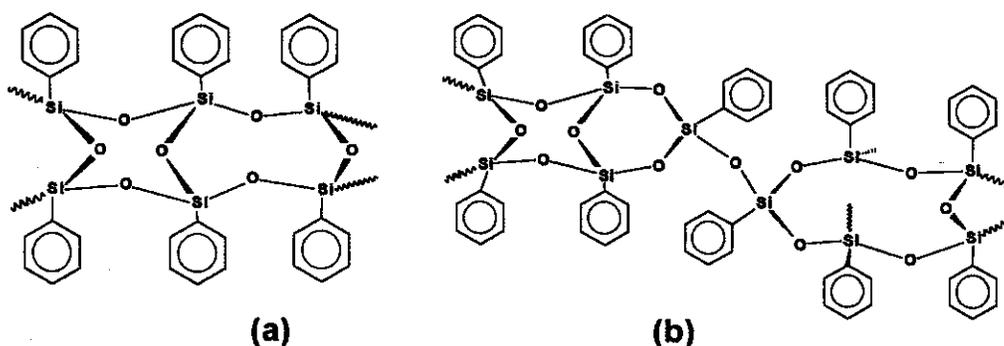


Figura 1.3 Modelos estruturais para o poli(fenilsilsesquioxano): (a) estrutura tipo-escada, (b) estrutura menos organizada.

A análise de soluções diluídas de PPSQ por espalhamento de luz em baixos ângulos foi efetuada por Helminiak e colaboradores^[19], os quais sugeriram uma estrutura semelhante a um anelídeo, o que reforçou a proposta de Brown. Outra evidência para esta proposta foi o valor elevado de comprimento de persistência de Kuhn^[1], que confirmou a rigidez e organização deste polímero.

Frye e Klosowsky^[20] discordaram do modelo estrutural proposto por Brown, questionando os estudos reológicos descritos, e sugerindo um arranjo aleatório de

ciclos e poliedros abertos para estes polímeros, ilustrado na Figura 1.3(b). Baney e colaboradores^[1] estudaram o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , NMR ^{29}Si , do PPSQ em solução, o qual apresenta um sinal largo por volta de -78 ppm, indicativo da presença de várias subestruturas neste material.

Nos estudos estruturais efetuados por Brown e colaboradores^[18], foi dada uma ênfase especial ao espectro infravermelho, admitindo-se ser este o método mais rápido para a caracterização da estrutura tipo-escada. Todavia, é evidente que esta técnica sozinha não permite fazer tal constatação. Este e outros trabalhos de Brown acabaram por dar margem a generalizações. Em artigos publicados posteriormente, os espectros FTIR^[6] e NMR ^{29}Si ^[21] têm sido utilizados para atribuir uma estrutura tipo-escada a diversos polissilsesquioxanos. Recentemente, a porcentagem de grupos $\equiv\text{SiOH}$ residuais foi associada à fração de material com estrutura diferente da tipo-escada, visto que esta é totalmente condensada^[21]. Todavia, existem outros exemplos de polissilsesquioxanos totalmente condensados, tais como os poliedros fechados T_8 e T_{12} , que invalidam esta proposta.

Parte da polêmica sobre a estrutura do PPSQ deve-se a interpretações pouco precisas dos resultados experimentais e à grande dependência da estrutura destes materiais com as condições de obtenção dos mesmos. Nesse sentido, o trabalho de Prado e colaboradores^[22] foi importante ao correlacionar a estrutura molecular de amostras de PPSQ, obtidas em diferentes condições experimentais, com a organização estrutural e com a estabilidade térmica.

Entre as técnicas que têm contribuído para o esclarecimento da estrutura, da organização estrutural e da morfologia de polissilsesquioxanos encontram-se: ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , ^{29}Si MAS NMR, difratometria de raios-X, XRD, e microscopia eletrônica, e, mais recentemente, espalhamento de raios-X em baixos ângulos, SAXS. Alguns princípios desta última técnica encontram-se descritos no item 4.1.3 deste trabalho.

1.2.2 Métodos de obtenção dos polissilsesquioxanos

1.2.2.1 Metodologia de obtenção do PPSQ

Os polissilsesquioxanos são obtidos a partir de precursores trifuncionais RSiX_3 , onde X representa um grupo susceptível à hidrólise^[1] (X = -Cl, -OCH₃, -OC₂H₅, -OOCCH₃, entre outros). A preparação destes materiais envolve basicamente dois passos: a hidrólise, equação (1.2), e a condensação, equações (1.3) e (1.4).

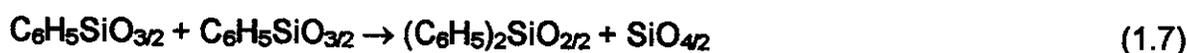


Este processo é bastante complexo, envolvendo diversas variáveis tais como: tempo e temperatura de reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, etc... Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, inclusive a distribuição de massa molar, porcentagem de hidrólise e condensação, grau de polimerização e de reticulação, entre outras.

O método mais usual de obtenção do PPSQ^[1] envolve inicialmente a hidrólise e policondensação do precursor trifuncional, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiX}_3$, em benzeno ou tolueno produzindo-se um polímero de massa molar da ordem de 10^3 g.mol^{-1} . Posteriormente, pode ser efetuada uma condensação forçada dos grupos silanóis deste polímero, empregando-se um frasco coletor de Deam-Stark para a remoção do azeótropo água/solvente, dando origem a um material com massa molar da ordem de 10^4 g.mol^{-1} . Polímeros de alta massa molar, tipicamente 10^5 g.mol^{-1} , podem ser obtidos tratando-se soluções concentradas de polímeros preparados pelo método tradicional, em alta temperatura, cerca de 250°C . Durante as etapas

de formação do PPSQ podem ser gerados oligômeros insolúveis, T₈, T₁₀ e T₁₂ como sub-produtos.

Recentemente, Bourget e colaboradores^[23] descreveram um método não-hidrolítico baseado em reações de redistribuição. Neste processo, um clorossilano reage com um "doador de oxigênio", que pode ser um organotrietoxisilano ou um éter. Normalmente, ácidos de Lewis são empregados como catalisadores. Por este método as ligações Si-Cl são convertidas a Si-O-Si, conforme ilustrados pelas equações (1.5) e (1.6). Embora este método ofereça novas possibilidades de obtenção do PPSQ e de outros polissilsesquioxanos, observou-se. Também. a formação de unidades Q e D, equação (1.7), o que nem sempre é desejável.



Outra rota de obtenção de polissilsesquioxanos, bastante inovadora, envolve o uso de enzimas de moluscos, que assimilam silicatos do meio, para produzir o exoesqueleto desses animais. Embora esta rota ainda não esteja definitivamente testada, ela é promissora para a obtenção de polissilsesquioxanos fenilados ou metilados com novas morfologias e propriedades^[24].

1.2.2.2 Obtenção de poli(alquilsilsesquioxanos) e outros polissilsesquioxanos.

Enquanto amostras solúveis de PPSQ são usualmente preparadas pela rota do refluxo azeotrópico, a síntese do poli(metilsilsesquioxano), PMSQ, nas mesmas condições leva à formação de um gel pouco solúvel. Entretanto, Zushuo e colaboradores^[25] descreveram a preparação de amostras solúveis deste polímero, através da aminólise do CH₃SiCl₃, empregando-se etilenodiamina. A polisilazana

formada sofreu hidrólise e policondensação, convertendo-se a PMSQ de massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 g.mol⁻¹. Este polímero pode ser obtido como sólido insolúvel através do processo sol-gel^[26].

Têm sido descrita na literatura, a formação de poli(alquilsilsesquioxanos) apresentando substituintes maiores que metil ^[27,28,29]. Todavia, com o aumento do substituinte orgânico ligado ao silício, a reatividade destes precursores frente à hidrólise e condensação decresce consideravelmente^[30,31,32], o que dificulta a preparação de materiais com alta massa molar. Além disso, um aumento na massa molar e/ou no grau de condensação leva a uma diminuição na solubilidade destes materiais^[33], o que vêm desencorajando pesquisas voltadas ao estudo estrutural destes polissilsesquioxanos.

Os primeiros estudos que descreveram a preparação de polissilsesquioxanos alquilados devem-se à Andrianov e Izmaylov^[27]. Estes polímeros foram obtidos na forma de graxas ou óleos empregando precursores organotriclorossilanos, contendo grupos iso-nonil, n-octil, n-heptil ou n-hexil, e suas estruturas foram propostas com base nas massas molares determinadas por ebulioscopia, ou crioscopia. Pós à base de poli(alquilsilsesquioxanos) foram sintetizados por Parikh e colaboradores^[28], por Stucky e colaboradores^[29] e por Shimojima e colaboradores^[33]. Todavia, a porcentagem de grupos silanóis encontrada nestes produtos foi alta, sugerindo estruturas pouco reticuladas.

Filmes à base de polissilsesquioxanos fluorados^[21,34] foram obtidos a partir de fluororganotrialkoxissilanos, empregando-se o processo sol-gel, originando produtos com graus de condensação relativamente baixos.

1.2.2.3 Obtenção de polissilsesquioxanos, empregando-se precursores diferentes de RSiX_3

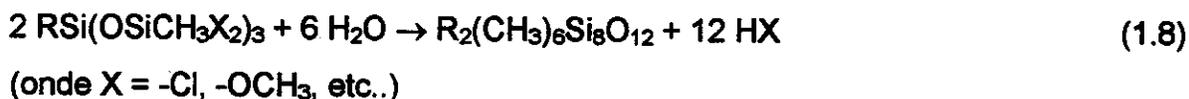
Lee e Kimura^[36] descreveram a obtenção de PPSQ com organização a nível molecular considerável, empregando como precursor um silanol cíclico de fórmula $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}(\text{OH})]_4$. Este precursor sofreria polimerização gerando um polímero tipo-escada. Contudo, como a reação de condensação não é seletiva pode-se questionar a organização proposta para o material.

O uso de poli(metilsiloxano) e oligômeros cíclicos deste material tem sido descrito como método de obtenção do PMSQ. Segundo este processo, ligações $\equiv\text{Si-H}$ são convertidas à ligações $\equiv\text{Si-OH}$ e $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, empregando-se diversos catalisadores^[36,37].

1.2.2.4 Obtenção de oligômeros poliédricos do PPSQ, PMSQ e materiais análogos

A formação de oligômeros poliédricos de polissilsesquioxanos com bom rendimento pode ocorrer em condições especiais, conforme descrito por Voronkov e Lavrent'yev^[13]. Geralmente, estes materiais são preparados em temperaturas mais próximas da ambiente, partindo-se de soluções diluídas de organotriclorossilanos ou de organotrialcoxossilanos, visto que estas condições favorecem reações de condensação intramoleculares.

Outra rota, citada em patente^[38], emprega um precursor oligomérico representado pela fórmula $\text{RSi}(\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{X}_2)_3$, onde R é um grupo fenila, vinila ou alila. A formação do poliedro se dá através da seguinte reação:



O oligômero T₁₂ fenilado também pode ser preparado a partir da despolimerização do PPSQ em solução^[18], mostrando a viabilidade das reações de redistribuição de diferentes sítios de silício, embora estas sejam bastante lentas.

Oligossilsesquioxanos poliédricos podem ser precursores de outros polissilsesquioxanos de mesma natureza através da modificação de um grupo funcional, mantendo-se o número de átomos de silício no poliedro. Por esta rota foram obtidos poliedros do tipo T₈ contendo grupo epóxido, a partir de poliedros análogos contendo grupos vinila^[39]. A hidrossililação de oligômeros de fórmula, [H₈Si₈O₁₂], também tem-se mostrado versátil para a conversão destes aos correspondentes materiais alquilados, empregando-se α -olefinas^[40,41] e catalisadores apropriados. A reação de precursores trifuncionais, RSiX₃, com grupos ≡SiOH de oligômeros poliédricos parcialmente condensados tem sido empregada na obtenção de poliedros com maior número de átomos de silício, contendo um grupo funcional desejado^[42].

Estas rotas, ilustradas na Figura 1.4, exigem um controle criterioso nas condições experimentais, para que os produtos desejados sejam obtidos em bom rendimento.

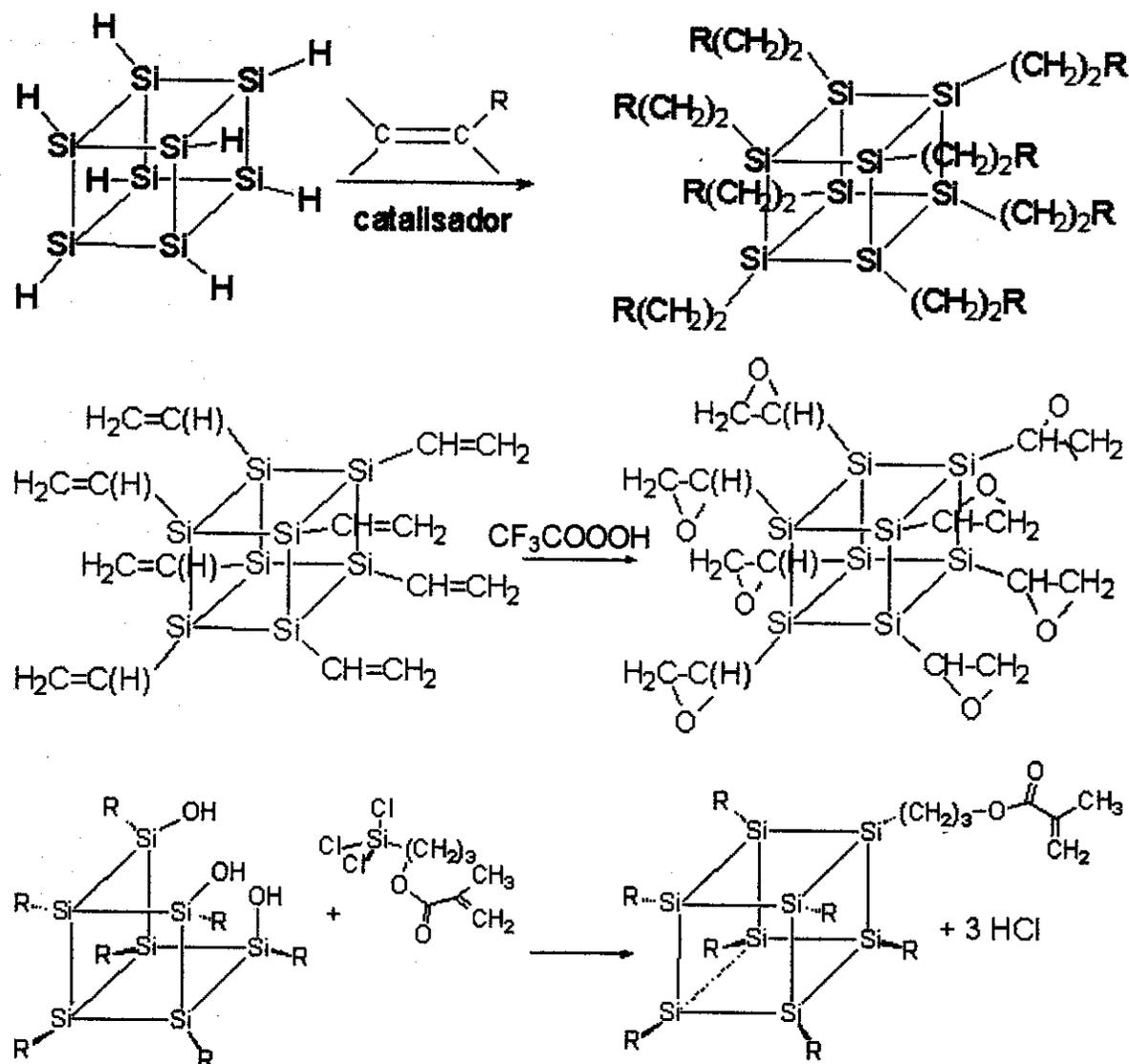


Figura 1.4 Alguns métodos de obtenção de oligosilsesquioxanos funcionalizados.

1.3 Outros polissilsesquioxanos e materiais relacionados

1.3.1 Polissilsesquioxanos em ponte, PSP

Alguns polissilsesquioxanos podem apresentar unidades de repetição contendo um grupo orgânico, R, ligado a mais de uma unidade $-\text{SiX}_3$. Nestes casos, têm-se os polissilsesquioxanos em ponte, $[(\text{R}(\text{SiO}_{3/2})_m)_n]$. O grupo R também pode ser um polímero orgânico. Deste modo, as propriedades dos componentes orgânico e inorgânico, representados pelo polímero e pela rede de polissiloxanos, podem ser combinadas, devido ao tamanho molecular destas fases. Estes materiais são descritos na literatura como híbridos organo-inorgânicos e têm sido discutidos em detalhes, em alguns artigos de revisão^[43,44,45,46]. Os PSP apresentam propriedades variáveis em função do grupo R. São descritos PSP microporosos^[47,48], como materiais para óptica não-linear^[49] ou espécies com atividade eletroquímica^[50]. Estes polímeros também têm sido descritos como hospedeiros de nanopartículas, "quantum-dots", de CdS^[47,48].

1.3.2 Resinas de Silicona diferentes de polissilsesquioxanos

1.3.2.1 Definição, Classificação e Nomenclatura^[1]

As resinas de silicona são materiais estruturalmente complexos, onde usualmente existe a combinação de unidades M, D, T e Q, embora os polissilsesquioxanos também possam ser incluídos nesta categoria. Industrialmente, as resinas de silicona são classificadas em função das unidades que as constituem^[1]. Por exemplo, uma resina MQ, é formada por unidades M e Q, uma resina TD só contém unidades T e D, e assim por diante. Representações mais sofisticadas incluem a porcentagem de cada constituinte, bem como os substituintes ligados aos respectivos átomos de silício.

1.3.2.2 Estruturas das Resinas de Silicona

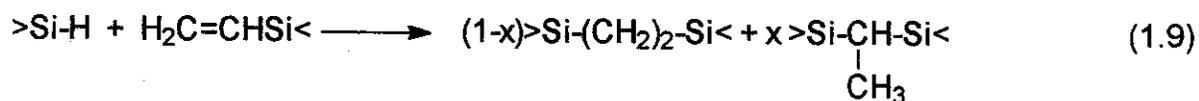
Genericamente, as estruturas das resinas de silicona são mais complexas do que as dos poli(diorganossiloxanos) e dos POSS devido ao maior número de combinações possíveis entre as unidades e às diferentes distribuições de sítios de silício. A natureza dos precursores, condições experimentais e a história térmica do material também devem ser levadas em consideração.

Muitos autores admitem que para um aproveitamento máximo das propriedades de resinas de siliconas deve-se ter um melhor critério na preparação destas, além de um conhecimento melhor da estrutura molecular das mesmas^[51,52].

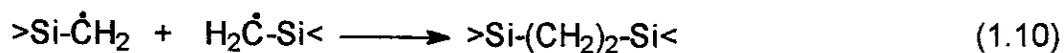
1.3.2.3 Métodos de Obtenção de Resinas de Silicona

De um modo geral, as resinas de silicona são formulações constituídas por um polímero base de silicona, organossiloxanos moleculares e outros aditivos. Estes constituintes combinam-se entre si, gerando uma rede polimérica insolúvel, que pode ser formada através de diferentes processos de cura:

- a) **Condensação.** Neste processo, a formação do polímero ocorre através de condensação das unidades reativas dos participantes. O poli(dimetilsiloxano), PDMS, com grupos silanóis em final de cadeia, sofre reticulação com alcoossilanos, com silanóis do reticulante^[53,54], ou com a superfície de cargas finamente divididas^[55]. Os catalisadores mais empregados são ácidos, bases, ou compostos de coordenação. Sais de estanho (II) e (IV) têm sido muito utilizados em escala industrial^[56].
- b) **Hidrossililação.** A reticulação neste caso se dá através de pontes de carbossilano entre o polímero base e o reticulante. Os materiais de partida devem conter grupos Si-H, que adicionam a uma insaturação, num processo catalisado por complexos organometálicos de platina (II) ou ródio (I).



c) **Peróxidos.** Grupos orgânicos ligados ao silício de um polímero base de silicona sofrem reações de cisão da ligação C-H ou Si-CH=CH₂, na presença de iniciadores de polimerização. Após a recombinação dos radicais ocorre a formação de centros de reticulação, como por exemplo:



d) **Cura por radiação gama ou por feixe de elétrons.** Semelhante à cura por peróxidos, a reticulação ocorre através de reações envolvendo radicais livres.

1.4 Aplicações dos Polissilsesquioxanos e outras Resinas de Silicona

As aplicações das resinas de silicona são variadas, podendo ser agrupadas em algumas categorias tais como: revestimentos, aditivos e precursores de materiais cerâmicos.

Devido à alta estabilidade térmica, excelente inércia química e à transparência destes materiais, os revestimentos à base de POSS ou de resinas de silicona têm sido empregados em circuitos eletrônicos^[57,58,59,60,61]. Outras aplicações descritas incluem: formulação de cosméticos, modificação da superfície de papel "paper-coating", tintas e vernizes para sistemas onde se deseja diminuir a hidrofiliabilidade e como materiais selantes^[1].

As siliconas também vêm sendo descritas como membranas que apresentam boa permeabilidade e seletividade à gases. Redondo e colaboradores^[62], empregaram resinas curadas por hidrossililação, obtendo membranas com boa permeabilidade e seletividade. Membranas com características semelhantes foram obtidas a partir de reações de condensação envolvendo o PPSQ,

^[1]Patentes encontradas no "website" de patentes da FAPESP (<http://www.fapesp.br>), <http://dii.derwent.com/>.

poli(dimetilsiloxano) e diferentes aditivos^[63] e, também, aquelas constituídas apenas de PPSQ^[64].

Na área de adesivos podem ser citadas aplicações em formulações de colas de silicona, empregando-se diversos processos de cura. Entre estas, pode-se citar a restauração de relíquias da antigüidade clássica^[65].

Aditivos à base de siliconas conferem uma série de propriedades interessantes ao material final^[66], tais como: repelência à água líquida, permeabilidade à vapor d'água, grande resistência ao fogo, às intempéries e à biodegradação, entre outras.

Os oligômeros poliédricos de polissilsesquioxanos têm encontrado grande aplicabilidade na preparação de plásticos nano-estruturados^[67], onde estas moléculas conferem ao material propriedades mecânicas de nanonúcleos de sílica organicamente modificadas. Compósitos de polissilsesquioxanos poliédricos com poliuretanas^[68], poliolefinas^[69,70], poliimidas^[71] têm sido obtidos e caracterizados em diversos trabalhos da literatura.

A utilização de resinas de silicona como precursores de oxicarbeto de silício têm sido descrita por vários grupos^[72,73,74,76,78,77]. Polissilsesquioxanos metilados e fenilados vêm sendo bastante empregados na preparação de corpos cerâmicos. Estas resinas também desempenham a função de agregantes de pós^[78], suporte e/ou ligantes para catalisadores^[79,80,81,82,83], ligantes em clusters^[84] e compostos de coordenação em geral^[85,86], resinas de troca iônica^[87,88] e em sistemas envolvendo ótica não-linear^[49,89].

Diversas patentes envolvendo a utilização de polissilsesquioxanos e outras resinas de silicona podem ser encontradas na literatura, conforme ilustrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Número de patentes contendo os termos "silsesquioxano" e "resina de silicona"^[1] (2000-1995).

	<i>Resina de silicona</i>	<i>Silsesquioxano</i>
Total de patentes	8504	562
Revestimentos em geral	2908	198
Modificação de papel ("paper coating")	7	0
Agentes desmoldantes	300	8
Formulação de tintas	425	6
Dispositivos eletrônicos	338	82
Tintas (incluindo toner p/ impressora)	560	20
Dispositivos ópticos	465	28
Formulação de cosméticos	142	15
Formulação de condicionadores para cabelos	22	0
Membranas	153	9
Selantes	85	4
Formulação de cimentos	135	6
Agregantes	982	29

^[1] Patentes encontradas no "website" de patentes da FAPESP (<http://www.fapesp.br>), <http://dii.derwent.com/>.

Em linhas gerais as aplicações das resinas de silicona podem ser agrupadas na Figura 1.5.

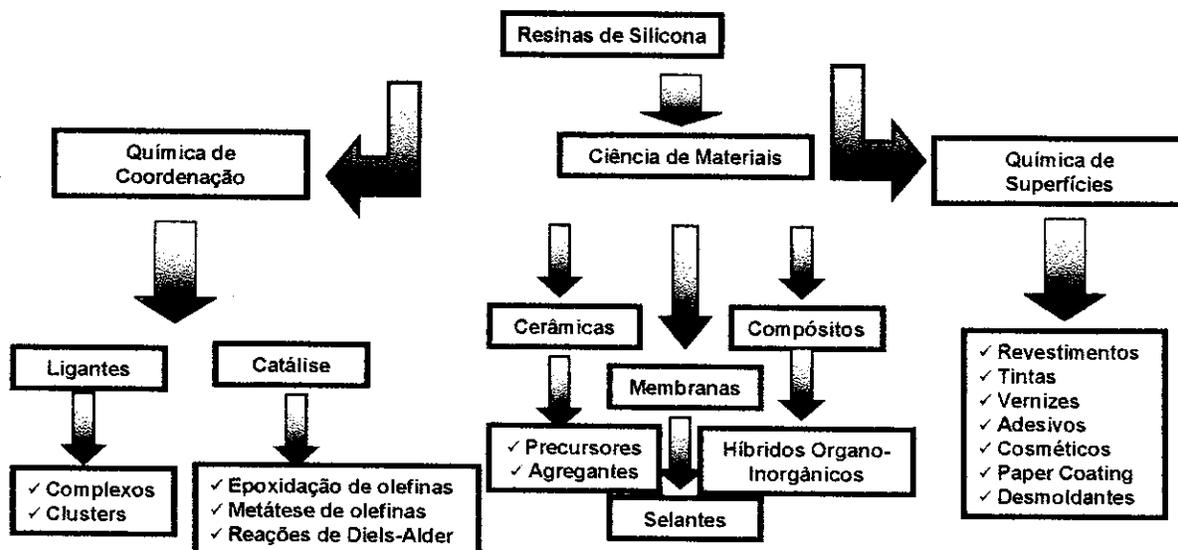


Figura 1.5 Aplicabilidade das resinas de silicóna e dos polissilsesquioxanos.

2 Objetivos

Conforme descrito anteriormente, os estudos estruturais de polissilsesquioxanos descritos na literatura geram polêmicas. A estrutura tipo-escada vem sendo atribuída a várias amostras de polissilsesquioxanos, com base em técnicas que são insuficientes para tal afirmação. Devido a esta crescente problemática, esta tese tem como objetivos principais:

- ✓ a geração de informações que forneçam maiores esclarecimentos sobre a estrutura molecular de amostras de PPSQ, obtidas por diferentes rotas sintéticas, enfatizando a correlação entre estrutura, organização e comportamento térmico;
- ✓ estudo de amostras de poli(alquilsilsesquioxanos) obtidas pelo processo sol-gel, avaliando o efeito do substituinte na estrutura molecular, na organização, na estabilidade térmica e na morfologia destes materiais.
- ✓ a síntese e a caracterização de resinas de silicóna do tipo TD, obtidas pela incorporação de segmentos lineares de siloxanos na estrutura de POSS alquilados ou fenilados, pelo processo sol-gel. A meta dessa síntese é a incorporação de unidades difuncionais, capazes de conferir melhor estabilidade mecânica e dimensional à resina, sem comprometer a estabilidade térmica do material.

3 Experimental

3.1 Materiais de partida

O n-dodeciltrietoxissilano 98%, DTES, $[n-C_{12}H_{25}Si(OC_2H_5)_3]$, e os aditivos: brometo de tetra(n-propil)amônio, TPABr 99%, $[N(n-C_4H_9)_4Br]$, e brometo de hexadeciltrimetilamônio 99%, CTABr, $[N(n-C_{16}H_{33})(CH_3)_3Br]$, foram obtidos da Aldrich. O hidróxido de tetrametilamônio, TMAOH 99,999%, $[N(CH_3)_4OH]$, em solução aquosa 25%, foi adquirido da Alfa Aesar e diluído dez vezes em água antes do uso, enquanto o n-octiltrietoxissilano 98%, OTES, $[n-C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3]$, e o feniltrietoxissilano 98%, FTES, $[C_6H_5Si(OC_2H_5)_3]$, foram obtidos da Hüls America. O feniltriclorossilano, FTCS, $[C_6H_5SiCl_3]$ e o 1,3-dietoxitetrametildissiloxano, TMDES 95%, $[C_2H_5OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OC_2H_5]$, foram adquiridos da Merck e da ABCR, respectivamente. O FTCS foi destilado sob argônio, na presença de CaH_2 , imediatamente antes do uso. O poli(dimetilsiloxano), com grupos silanóis em final de cadeia, PDMS ($M_n \approx 2200$ g/mol), $[H(OSi(CH_3)_2)_nOH]$, e a suspensão de diacetato de di(n-butil)estanho (IV) 3% em PDMS, DBTDA, $[Sn(n-C_4H_9)_2(OOCCH_3)_2]$, foram cedidos pela Dow Corning do Brasil.

3.2 Métodos físicos utilizados na caracterização

3.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho, com transformada de Fourier, foram obtidos em um espectrômetro Bomem Hartmann & Braum Series, com resolução de 4 cm^{-1} , após 16 acumulações, empregando-se pastilha de KBr, como método de amostragem.

3.2.2 Ressonância magnética nuclear (NMR)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de silício-29, para amostras sólidas, utilizando a técnica de rotação no ângulo mágico, empregando-se frequência de rotação de 3500-4000 Hz, ^{29}Si MAS NMR (59,6 MHz), foram registrados em um espectrômetro Bruker AC 300P, empregando-se um desacoplador de alta potência, com um tempo de espera entre pulsos, D_1 , de 100s e com um ângulo de pulso de 45° (equivalente a uma largura de pulso de 4 μs). Para as amostras obtidas pelo processo Sol-Gel, o valor de D_1 foi de 600s e não se usou desacoplador durante a obtenção dos espectros, empregando-se a mesma largura de pulso dos demais. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao tetrametilsilano, TMS, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$. A nomenclatura reduzida, empregada pela GE^[90] (short hand notation) foi utilizada para os diferentes sítios de ^{29}Si presentes no material, em função do número de ligações Si-O-R, onde R pode ser -H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, ou $\equiv\text{Si}$. T¹ equivale a uma espécie com um grupo orgânico R (fenil, n-octil ou n-dodecil) e i ligações Si-O-Si, e as notações D¹ e D² correspondem aos grupos $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{2/2}\text{OH}]$ e $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{2/2}]$, respectivamente.

3.2.3 Medidas de área superficial

A determinação da área superficial foi efetuada através do tratamento de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , sendo estas analisadas pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller). Estes experimentos foram conduzidos em um aparelho Micromeritics, Flowsorb 2300.

3.2.4 Termogravimetria (TG)

As curvas de análise termogravimétrica, TG, foram obtidas em um aparelho TA 2950 Thermal Analyser, com uma taxa de aquecimento de 20^oC/min na faixa de 30 a 920^oC, sob atmosfera de argônio.

3.2.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Os experimentos de DSC foram conduzidos em um equipamento da TA Instruments, TA 2910 DSC. A faixa de temperatura analisada foi de -150 a 150^oC sob atmosfera de argônio, a uma velocidade de aquecimento de 20^oC/min. Uma panela de alumínio vazia foi utilizada como referência. A metodologia de análise envolveu um aquecimento da amostra de 25^oC a 150^oC, seguido de resfriamento rápido à -150^oC e de uma nova rampa de aquecimento a 150^oC, a 20^oC/min. Para as amostras contendo PPSQ foram efetuados tratamentos isotérmicos à -150^oC por 15 minutos, com o intuito de tornar as possíveis transições vítreas mais nítidas.

Para as amostras derivadas do dodeciltrietoxissilano, também foram efetuadas varreduras empregando-se velocidades de aquecimento de 5^oC/min e 10^oC/min, num intervalo de temperatura de -50^oC a 70^oC. As amostras foram mantidas a -50^oC e 70^oC por 5 min para garantir o equilíbrio térmico das amostras.

3.2.6 Difração de raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XD 3A, ou no Shimadzu XRD-6000, empregando-se a radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418$ Å), sendo que a faixa de varredura foi de 1,8 a 50^o, em valores de 2 θ .

3.2.7 Difração de raios-X em baixa temperatura

Os experimentos de difração de raios-X em baixas temperaturas foram conduzidos em um difratômetro Rigaku XD 3A, empregando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), sendo que a faixa de varredura foi de $1,8$ a 40° , em valores de 2θ . As amostras foram analisadas na forma de pó e resfriadas da temperatura ambiente de 27°C a -173°C numa velocidade de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Difratogramas foram obtidos em intervalos de 20°C .

3.2.8 Espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS)

Estes experimentos foram realizados na estação de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS. As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente, sob vácuo, empregando raios-X de $\lambda = 1,609 \text{ \AA}$. A intensidade de raios-X espalhada, $I(q)$, foi determinada por um detetor unidimensional, sensível à posição. O espalhamento parasita foi subtraído da intensidade total, sendo que a absorção da amostra e a resposta do detetor também foram levadas em consideração no tratamento dos dados.

3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEM)

Esta análise foi efetuada em um microscópio com fonte de emissão de campo JEOL JSM 6340F, empregando-se uma voltagem de aceleração de 5 ou 10 KV. As amostras foram recobertas com ouro, pelo método de "sputtering" num metalizador Bal-tec, modelo MED-020.

3.3 Preparação das resinas de silicona deste trabalho

As resinas do tipo T, ou seja, POSS, foram preparadas por três métodos: a) refluxo azeotrópico, empregando benzeno como solvente; b) em meio aquoso; c) pelo processo sol-gel. Entretanto as duas primeiras rotas revelaram-se interessantes apenas para a obtenção do poli(fenilsilsesquioxano), visto que o poli(n-octilsilsesquioxano) e o poli(n-dodecilsilsesquioxano) obtidos por estes métodos, apresentaram-se na forma de óleos ou graxas de baixa massa molar e ricos em silanóis. Por conseguinte, será apresentado apenas a preparação do PPSQ, segundo as duas primeiras rotas.

3.3.1 Obtenção de PPSQ pela rota do refluxo azeotrópico^[22]

A uma mistura de 25 mL de benzeno seco e 4,5 mL de uma solução aquosa de HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, foram adicionados lentamente, e sob agitação vigorosa, 25 mL de FTCS. Concluída a adição do clorossilano, cerca de 20 min, a mistura resultante foi mantida sob refluxo por 16 h em um sistema acoplado a um frasco coletor de Deam-Stark, para remover o azeótropo $\text{H}_2\text{O}:\text{benzeno}$, formado durante a reação de policondensação. Em seguida, destilou-se parte do benzeno sob pressão reduzida à 60°C , produzindo-se uma solução viscosa de PPSQ em benzeno. O polímero foi purificado pela adição lenta desta solução à metanol, na proporção de 1:5 (v.v) benzeno:metanol, sob agitação vigorosa. A goma branca resultante foi seca ao ar, dando origem a um sólido resinoso branco que foi triturado. O pó branco obtido foi seco em estufa sob vácuo à 80°C , por 24 h. Esta amostra foi designada **PB**.

3.3.2 Preparação do PPSQ em meio aquoso^[22]

A hidrólise do FTES foi conduzida em uma solução aquosa de TPABr (ou de CTABr), com o pH ajustado previamente em 8 pela adição de solução aquosa de TMAOH 25%. A proporção em mol inicial FTES:aditivo:água foi 1:0,5:60, sendo utilizados CTABr ou TPABr, como aditivos. A solução foi mantida à 90°C, sob agitação vigorosa, por um período de 18 h ou de 7 dias. Observou-se a precipitação de um sólido branco, com exceção da reação efetuada na presença de TPABr, durante o período de 18 h. A mistura reacional foi transferida para uma autoclave revestida de Teflon[®], mantida à 150°C por 6 ou 7 dias. Um resumo das condições de preparação destes materiais encontra-se na Tabela 3.1. As amostras preparadas por este método foram designadas **PC** e **PCd**, **PT** e **PP**. As amostras **PT** e **PP** foram obtidas na forma de resinas vítreas e foram trituradas em almofariz de ágata e peneiradas, enquanto as amostras **PC** e **PCd** foram obtidas na forma de pós finos, que foram somente peneirados. Durante a preparação das amostras de PPSQ em meio aquoso, separou-se parte da mistura reacional antes do tratamento em autoclave. Os polímeros foram isolados por filtração e lavados com água destilada. Deste modo foram obtidas as amostras **PP2**, **PC2** e **PCd2**, todas na forma de pós finos, como intermediários, durante a preparação de **PP**, **PC** e **PCd**, respectivamente.

Tabela 3.1 Condições experimentais para a obtenção das amostras PB, PT, PP, PP2, PC, PC2, PCd e PCd2.

Amostra	Aditivo	Tempo de reação à 90^oC	Tempo de reação à 150^oC
PP	nenhum	18 h	6 dias
PP2	nenhum	18 h	0
PT	TPABr	18 h	6 dias
PC2	CTABr	18 h	0
PC	CTABr	18 h	6 dias
PCd2	CTABr	7 dias	0
PCd	CTABr	7 dias	7 dias
PB	nenhum ^a	-	-

^a A amostra PB foi obtida pela rota do refluxo azeotrópico.

3.3.3 Preparação das amostras de polissilsesquioxanos, resinas T, pelo processo sol-gel^[91]

Em um béquer de Teflon®, dissolveu-se 0,5814 g de DBTDA em 0,03 mol de precursor trifuncional, OTES, DTES ou FTES. A solução resultante foi aquecida à 130^oC, por 30 min, sob agitação vigorosa, e transferida para placas de Petri, onde se deu a formação dos filmes auto-suportados. Após 24 h, estes filmes foram secos em estufa sob vácuo, por 48 h à 80^oC. Por essa rota foram obtidos os materiais T^{Oc} (POSQ), T^{Do} (PDSQ) e T^{Ph} (PPSQ) a partir do OTES, DTES e FTES, respectivamente. Algumas características dos filmes obtidos estão resumidas na Tabela 3.2.

3.3.4 Obtenção de resinas de silicona do tipo TD, a partir de precursores trifuncionais, contendo segmentos lineares de siloxanos ^[91]

Preparou-se uma solução contendo o precursor trifuncional, $\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, onde $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ou $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, e um siloxano linear, PDMS ou TMDES, em 10 mL de tolueno de modo a se obter uma solução $1,30 \text{ mol.L}^{-1}$ em relação ao silício total do meio. Esta solução recebeu 0,19 g de DBTDA, permanecendo 30 min sob agitação, à temperatura ambiente. Transferiu-se a solução resultante para placas de Petri, onde ocorreu a gelatinização e a formação dos filmes. Depois de permanecerem em repouso por 24 h, os filmes obtidos foram secos sob vácuo, à 80°C por 48 h. A composição da mistura reacional e algumas características macroscópicas das redes obtidas também estão descritas na Tabela 3.2. A grande maioria das redes apresentou-se na forma de filmes auto-suportados e translúcidos.

Tabela 3.2 Composição da mistura reacional e algumas características dos filmes à base de resinas de siliconas obtidos pelo processo sol-gel.

<i>Amostra</i>	<i>Precursor trifuncional</i>	<i>Segmento linear de siloxano</i>	<i>Porcentagem, em mol de sítios D</i>	<i>Características macroscópicas</i>
T^{O^c}	OTES	-	0	Rígido e frágil
$\text{T}^{\text{O}^c\text{D}^L}$	OTES	PDMS (D^L)	20	Flexível e tenaz
$\text{T}^{\text{O}^c\text{D}^C}$	OTES	TMDES (D^C)	50	Flexível e frágil
T^{D^o}	DTES	-	0	Rígido e frágil
$\text{T}^{\text{D}^o\text{D}^L}$	DTES	PDMS (D^L)	20	Flexível e frágil
$\text{T}^{\text{D}^o\text{D}^C}$	DTES	TMDES (D^C)	50	Não formou filme
T^{Ph}	FTES	-	0	Rígido e tenaz
T^{PhD^L}	FTES	PDMS (D^L)	20	Rígido e frágil
T^{PhD^C}	FTES	TMDES (D^C)	50	Rígido e frágil

4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo sistemático de poli(fenilsilsesquioxanos) preparados em benzeno ou em meio aquoso

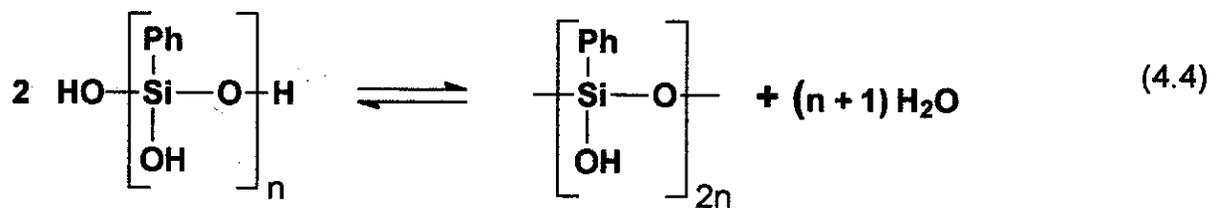
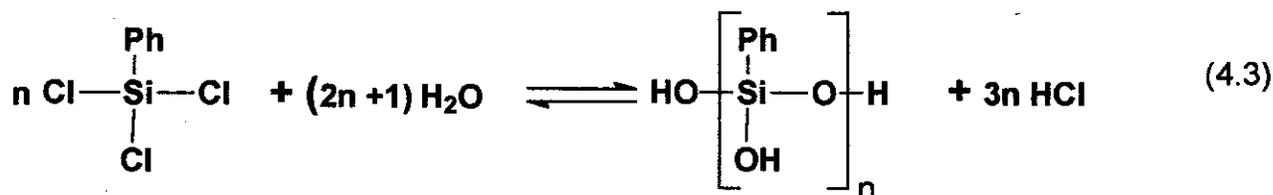
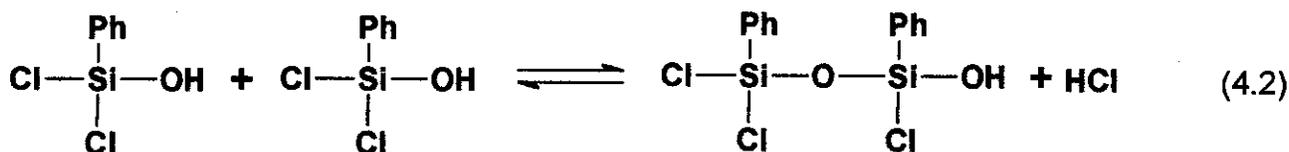
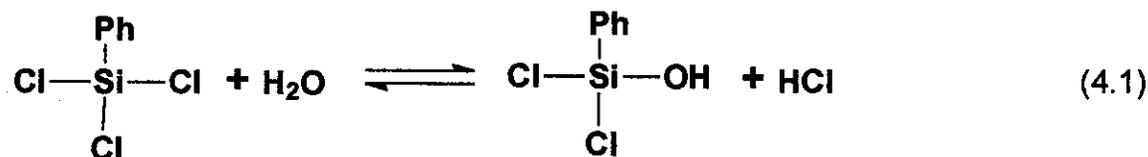
Neste item serão abordadas a obtenção e a caracterização de poli(fenilsilsesquioxanos), a partir da hidrólise e condensação de monômeros trifuncionais, em solvente orgânico e em meio aquoso. Todas as amostras foram analisadas na forma de pó.

4.1.1 Estratégias empregadas nas sínteses

Conforme mencionado na introdução deste trabalho, o poli(fenilsilsesquioxano), PPSQ, é obtido através de reações de hidrólise e condensação de precursores trifuncionais, $[C_6H_5SiX_3]$, onde X pode ser um grupo $-Cl$, $-OOCCH_3$, alcóxido, entre outros. Ambas ocorrem segundo um mecanismo de substituição nucleofílica de segunda ordem, onde um nucleófilo ataca o átomo de silício, conduzindo à eliminação do grupo abandonador^[92]. O tipo de catalisador desempenha um papel importante na formação da cadeia polimérica. A catálise por H^+ , por exemplo, favorece as reações de condensação, em relação às de hidrólise. Deste modo, um grupo silanol formado sofrerá condensação rapidamente, iniciando a formação de uma cadeia linear. A reticulação ocorre através de reações entre os segmentos de cadeia. Paralelamente a este processo, pode ocorrer ciclização, que também contribui para a reticulação do material, conforme ilustrado na Figura 4.1.

Na preparação da amostra **PB**, partiu-se do $[C_6H_5SiCl_3]$ em benzeno empregando-se HCl como catalisador. Devido à alta reatividade da ligação $Si-Cl$, a hidrólise ocorre rapidamente, seguida pela condensação, levando à formação de oligômeros lineares ricos em silanóis, conforme ilustrado nas reações (4.1) a (4.3). Todavia, na presença de água, a condensação pode ser reversível,

impedindo o crescimento acentuado da cadeia polimérica. No sistema em estudo, a água pôde ser removida pela formação de um azeótropo com o solvente, o qual foi destilado e coletado num frasco de Deam-Stark, deslocando o equilíbrio na direção dos produtos, como ilustrado pela equação (4.4). O feniltriclorossilano foi escolhido como precursor, pois este gera apenas HCl como subproduto de hidrólise, o que não interferiria na destilação do azeótropo água/benzeno, durante a polimerização sob refluxo.



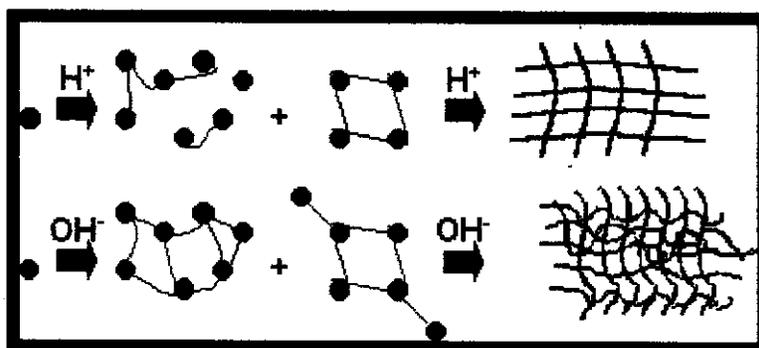


Figura 4.1 Modelos propostos para a formação de redes de polissilsesquioxanos.

Outras amostras de PPSQ foram obtidas empregando-se catálise básica. Supondo-se analogia à hidrólise e condensação de TEOS^[93,94] espera-se, neste caso, a formação de estruturas mais ramificadas, pois em meio básico a reação de hidrólise é favorecida em relação à condensação. A Tabela 4.1 ilustra aspectos da mistura reacional e do produto, em função do aditivo presente no meio reacional.

Tabela 4.1 Amostras PP, PP2, PC, PC2, PCd, PCd2 e PT, aspecto final do meio reacional e do produto.

Amostra	Aditivo	Aspecto final da mistura reacional	Aspecto do Produto
PP	nenhum	Sólido resinoso e sobrenadante	Resina branca
PP2	nenhum	Goma e sobrenadante	Pó branco
PT	TPABr	Sólido resinoso e sobrenadante	Resina branca
PC	CTABr	Emulsão estável	Pó branco
PC2	CTABr	Emulsão estável	Pó branco
PCd	CTABr	Emulsão estável	Pó branco
PCd2	CTABr	Emulsão estável	Pó branco

O FTES é insolúvel em água e, para que ocorra hidrólise significativa, seguida de condensação, é necessário que haja um contato íntimo entre estes dois reagentes. O TPABr é uma espécie iônica, não anfifílica, que tende a diminuir a solubilidade deste silano em água, dificultando a etapa de hidrólise. De fato, foi observado que não houve evidência de polimerização, mesmo após 18 horas de reação a 90°C. Quando a mesma reação foi conduzida na ausência de aditivos observou-se a formação de produto sólido neste período. Todavia, após o tratamento hidrotérmico da mistura reacional em autoclave a 150°C foram obtidos vidros de aspecto resinoso tanto na presença de TPABr quanto na ausência de aditivos, indicando que o processo de polimerização foi mais ostensivo para estas amostras.

Por sua vez, a conversão do FTES a PPSQ em meio aquoso, na presença de CTABr, aconteceu mais facilmente, pois este aditivo atuou como um surfatante. Observou-se a formação de uma emulsão desde os primeiros estágios da reação, a qual se tornou mais estável no decorrer do processo devido, provavelmente, à formação de oligômeros de PPSQ com maior afinidade pelo surfatante.

O que estes três sistemas apresentaram em comum foi a policondensação em sistema heterogêneo, contendo duas fases: uma constituída por FTES e oligômeros de PPSQ, e outra aquosa. A formação do polímero aconteceu principalmente na fase orgânica, onde se pode supor condições análogas às da polimerização em "bulk", levando à coalescência do material. Para o sistema contendo CTABr este último processo foi desfavorecido, pois as gotículas de FTES tornaram-se carregadas positivamente, devido à interação destas com a cauda apolar do cátion CTA^+ , ocorrendo uma repulsão entre as mesmas. Isto explica porque os materiais obtidos na ausência de CTABr apresentam-se como resinas vítreas, após o tratamento hidrotérmico em autoclave, ao passo que os obtidos na presença deste surfatante são pós. A Figura 4.2 ilustra o esquema sugerido para a formação do PPSQ em meio aquoso, na presença de CTABr e TPABr, e sem a adição destes.

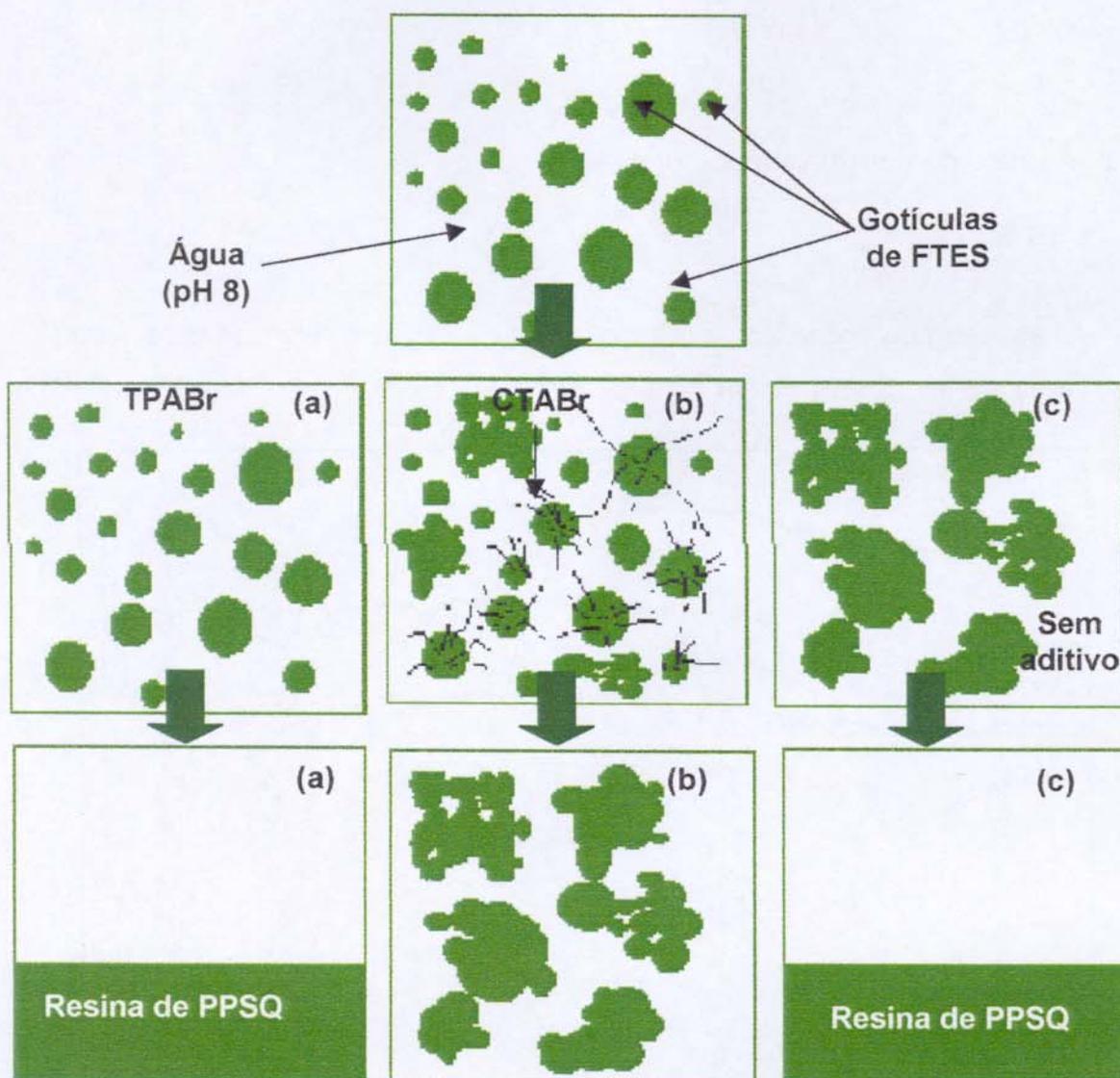


Figura 4.2 Modelo proposto para a formação do PPSQ em meio aquoso na presença de (a) TPABr ; (b) CTABr ; (c) ou na ausência de aditivos. Na primeira linha está ilustrada a dispersão FTES/água, na linha abaixo a mistura após 18 h de reação a 90°C e, na última, a mistura final após a reação em autoclave a 150°C.

Independente do método de preparação, as amostras de PPSQ exibiram

área superficial inferior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, o que permitiu caracterizá-las como materiais não-porosos.

4.1.2 Análise da estrutura molecular

4.1.2.1 FTIR

O espectro de absorção no infravermelho do PPSQ é relativamente simples conforme pode ser observado na Figura 4.3.

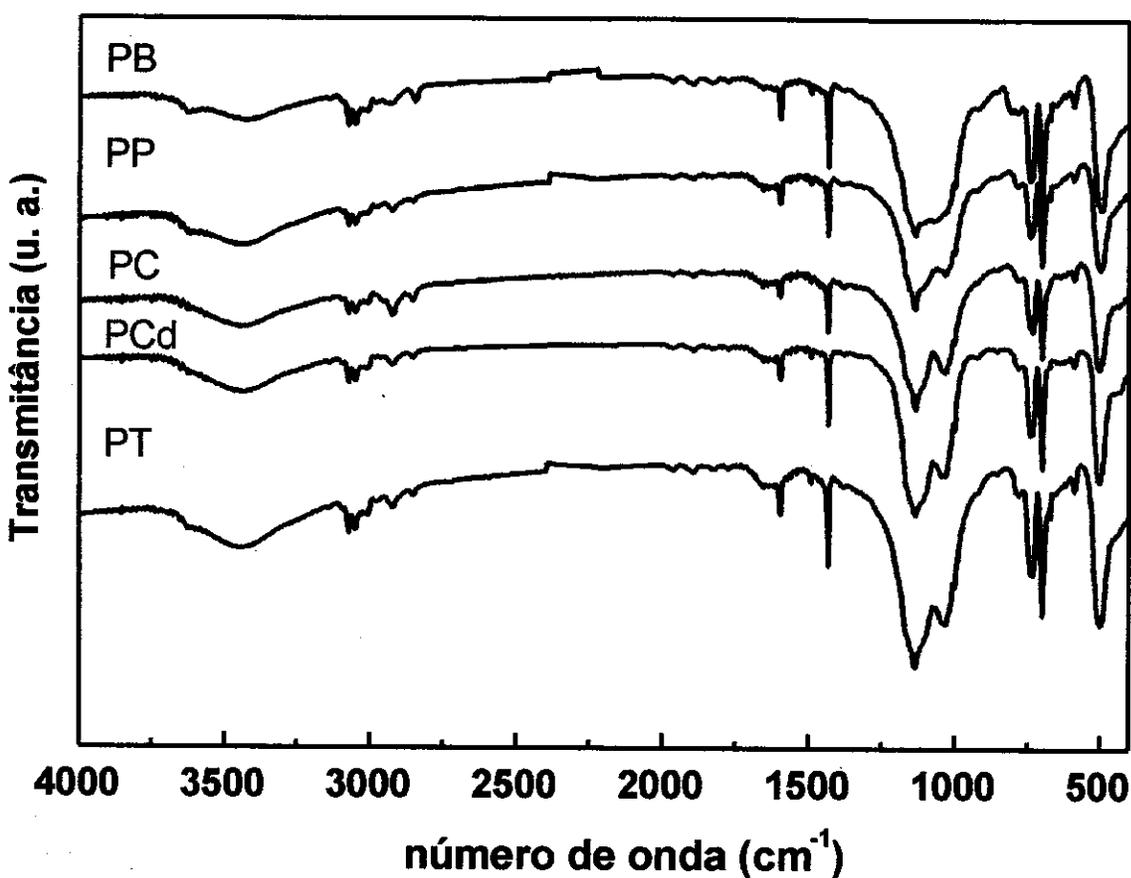


Figura 4.3 Espectros de absorção no infravermelho de algumas amostras de PPSQ obtidas em meio aquoso e pela rota do refluxo azeotrópico.

A Tabela 4.2 ilustra as principais absorções destes espectros das amostras

de PPSQ e uma tentativa de atribuição.

Tabela 4.2 Principais absorções do poli(fenilsilsesquioxano), na região do infravermelho.

<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuição^[95,96,97]</i>
3750-3250	$\nu(\text{O-H}, \equiv\text{SiOH}, \text{H}_2\text{O})$
3075, 3061	$\nu(\text{C-H})$
1596, 1423	$\nu(\text{C-C})$
1191, 1026	$\delta(\text{C-H})$
1200-1000	$\nu(\text{Si-O-Si})$
999	Respiração do anel fenila
743, 730	$\delta(\text{C-H})$
480	$\delta(\text{O-Si-O})$, estruturas cíclicas $(\text{Si-O})_4$

* ν : estiramento; δ : deformação.

As amostras de PPSQ exibiram uma absorção larga na região de 1250 a 1000 cm^{-1} associada ao estiramento Si-O-Si. Nesta região também se encontram absorções referentes ao substituinte fenila ligado ao silício por volta de 1026 cm^{-1} e 999 cm^{-1} . Deste modo, as estruturas destes polímeros podem ser interpretadas como um conjunto de diversas sub-estruturas, baseadas em arranjos dos *meros* $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{2/2}(\text{OH})$. A presença de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ nestes arranjos, caracterizada pelo estiramento O-H na região de 3750 a 3250 cm^{-1} , sugeriu uma estrutura parcialmente condensada, ou seja, estes grupos podem ser entendidos como defeitos nestas estruturas. De modo geral, a presença de CTABr ou de TPABr proporcionou um maior ordenamento estrutural, evidenciado pela menor largura e pela maior estruturação da absorção dos grupos siloxanos entre 1250 e 1000 cm^{-1} . A absorção em 480 cm^{-1} indicou a presença de segmentos contendo estruturas cíclicas em todas as amostras^[97].

A baixa intensidade relativa dos picos na faixa de 2960-2860 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento C-H de grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ dos grupos etoxila

residuais^[96], evidenciou alto grau de hidrólise para todas as amostras de PPSQ obtidas em meio aquoso. A análise quantitativa da estrutura molecular das amostras de PPSQ foi efetuada por ²⁹Si MAS NMR, conforme descrito nos itens subsequentes.

4.1.2.2 ²⁹Si MAS NMR

Os espectros ²⁹Si MAS NMR mostraram a presença de unidades T^{Ph} feniladas na região de -65 a -81 ppm. A medida da largura à meia altura (FWHM) dos picos referentes aos sítios T³ está diretamente associada à distribuição de ângulos de ligação Si-O-Si^[98]. Observou-se um valor relativamente alto de FWHM em todos os casos, típico de materiais com diferentes graus de organização estrutural, concordante com as observações efetuadas com base nos espectros de absorção no infravermelho. Os espectros foram analisados por ajuste de curvas, empregando-se o Microcal OriginTM. Observou-se a presença de três sítios T³ para a amostra PB, dois para PC, PC2, PCd e PCd2, e apenas um para PP, PP2 e PT, conforme encontra-se ilustrado na Figura 4.4.

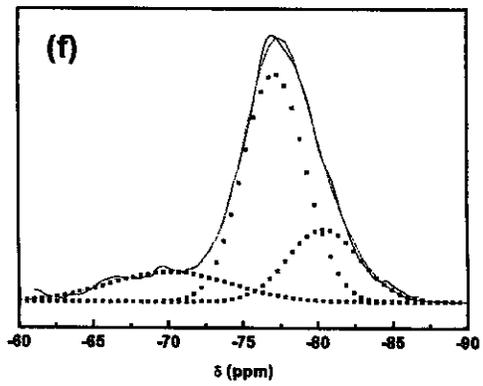
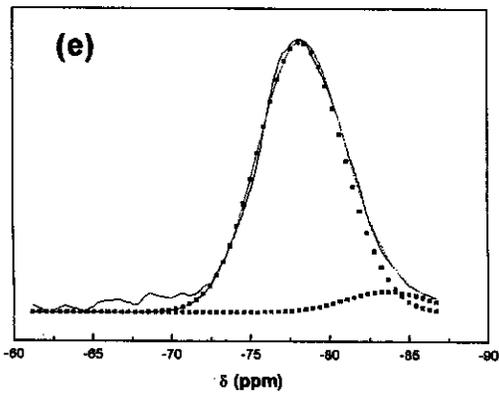
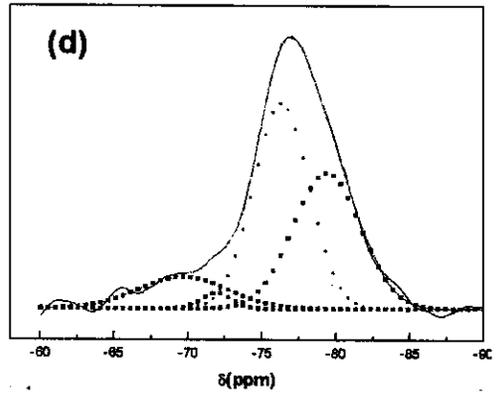
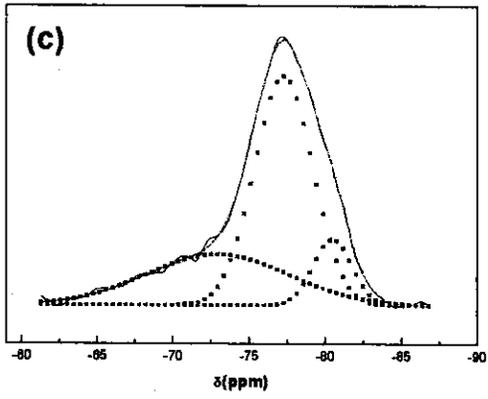
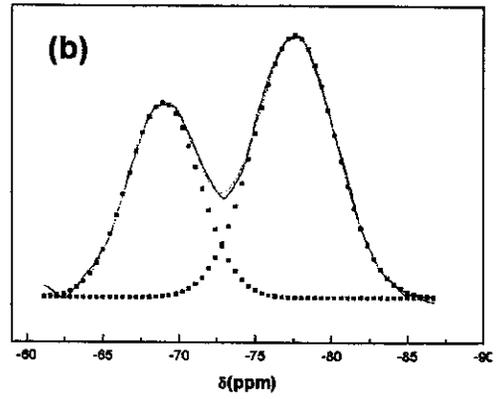
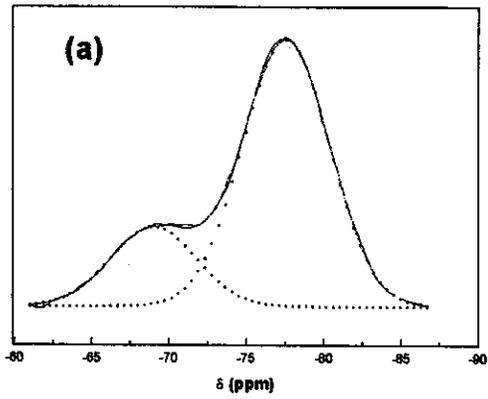
A ausência de unidades Q durante a preparação do PPSQ em todas as reações, indicou que não houve hidrólise da ligação Si-C do FTES, nas condições experimentais.

A partir das proporções em mol entre os sítios T² e T³ determinou-se o grau de condensação, GC, através da equação abaixo.

$$GC = (2/3)PT^2 + (3/3)PT^3 \quad (4.5)$$

Onde: PT² e PT³ correspondem às proporções em mol dos sítios T² e T³, respectivamente.

A Tabela 4.3 ilustra os valores de deslocamento químico (ppm) das ressonâncias, a atribuição e porcentagem das mesmas, e os valores de grau de condensação.



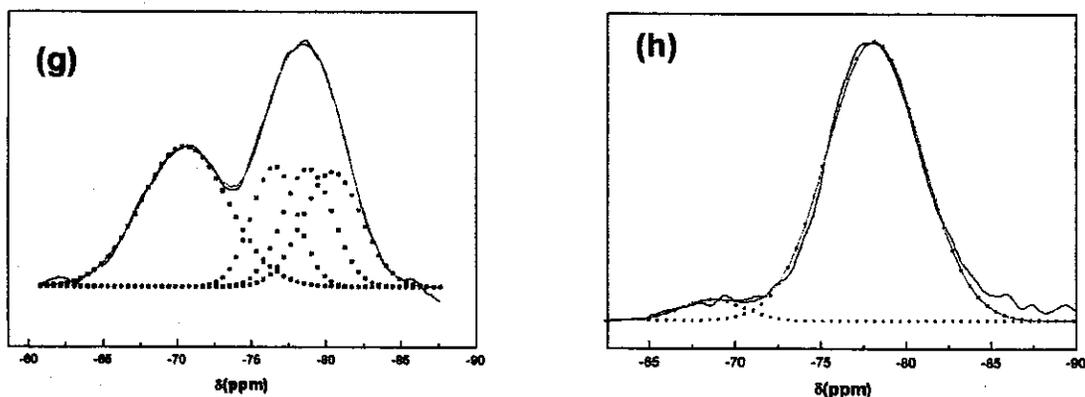


Figura 4.4 Espectros de ^{29}Si MAS NMR das amostras de PPSQ (a) PP, (b) PP2, (c) PC2, (d) PCd2, (e) PC, (f) PCd, (g) PB e (h) PT.

Tabela 4.3 Sítios de ^{29}Si observados nas amostras PB, PP, PP2, PT, PC, PC2, PCd e PCd2.

Amostra	δ (ppm) (porcentagem, atribuição) ^[99]	Grau de condensação
PB	-70,4 (40%, T ²), -76,0 (18%, T ³), -78,9 (20%, T ³), -80,4 (22%, T ³)	87%
PP	-69,0 (23 %, T ²), -77,5 (77%, T ³)	92%
PP2	-69,0 (40%, T ²), -77,6 (60%, T ³)	87%
PT	\approx -70,0 (5%, T ²), \approx -78,0 (95%, T ³)	98%
PC	-78,0 (86%, T ³), -81,7 (14%, T ³)	100%
PC2	-73,0 (31%, T ²), -77,3 (58%, T ³), -80,5 (11%, T ³)	90%
PCd	-70,1 (16%, T ²), -77,1 (61%, T ³), -80,4 (23%, T ³)	95%
PCd2	-69,7 (14%, T ²), -76,3 (48%, T ³), -79,4 (38%, T ³)	95%

A maior variedade de sítios T³ foi observada em PB, o que pode ser associado ao fato deste polímero ter sido obtido em meio homogêneo, o qual permitiu maior variedade de combinações de unidades parcialmente condensadas, gerando sítios T³ distintos. Entretanto, a estrutura de PB apresentou 40% de meros T², [C₆H₅SiO(OH)], sendo, portanto, relativamente linearizada.

O grau de condensação da amostra PP foi superior ao da PB, além de apresentar apenas um sinal referente aos sítios T³, sugerindo, para a primeira, uma estrutura mais organizada ao nível molecular. As condições de preparação de PP, ou seja, a alta concentração de FTES disperso em gotículas, contribuíram para a formação de um polímero com maior grau de condensação. Observou-se, também, que o tratamento hidrotérmico em autoclave a 150^oC foi importante para promover a condensação "forçada" dos grupos ≡SiOH residuais em PP. Este fato foi constatado pelo menor grau de condensação apresentado pela amostra PP2, a qual não foi submetida ao tratamento citado acima.

Apesar de PP e PT terem sido obtidas em condições similares, esta última exibiu menor porcentagem de grupos T². O TPABr, presente durante a preparação da amostra PT, diminuiu a solubilidade do FTES em água, favorecendo ainda mais o processo de condensação, visto que a concentração de água na fase orgânica deve ter sido menor nestas circunstâncias.

A hidrólise e condensação do FTES em solução aquosa alcalina de CTABr conduziu a materiais de estrutura molecular mais complexa que PP, PP2 e PT, observando-se dois sítios T³. Este efeito foi atribuído à provável interação do CTABr com o anel aromático do FTES^[100], resultando numa partição destas moléculas entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas dos aglomerados desse surfatante. Deste modo, o FTES provavelmente se distribuiu entre um ambiente rico em água (cabeça polar do CTABr) e outro mais pobre (cauda apolar), levando à formação de segmentos de polímero com diferentes estruturas.

As amostras PC2 e PP2 apresentaram graus de condensação comparáveis. Entretanto, a presença de um ombro por volta de -80 ppm no espectro ²⁹Si MAS NMR da primeira indicou que estes polímeros se formaram por caminhos diferentes.

Comparando-se os espectros de espectro ^{29}Si MAS NMR das amostras PCd2 e PCd, foi constatado que, neste caso, o tratamento hidrotérmico em autoclave não promoveu condensação adicional de grupos $\equiv\text{SiOH}$, mas afetou a distribuição de sítios T³, sugerindo que reações de redistribuição ocorreram, paralelamente à condensação.

Deste modo, a formação das redes dos materiais PC, PC2, PCd e PCd2 pôde ser descrita em 3 etapas: a) dispersão do FTES em água, e distribuição deste monômero entre as regiões hidrofílica e hidrofóbica dos agregados do CTABr; b) hidrólise e condensação do FTES a 90°C; c) condensação induzida termicamente, durante o tratamento hidrotérmico em autoclave, acompanhada de rearranjos moleculares.

4.1.2.3 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi o método empregado para avaliar a organização dos materiais ao nível molecular, bem como o ordenamento à curta distância. Andrianov e colaboradores^[101] estudaram os difratogramas de raios-X de filmes de PPSQ, descrevendo a presença de um halo relativamente intenso e estreito, associado à distância de repetição de 12,5 Å, correspondente à separação inter-cadeias, e um halo mais alargado, que corresponde à distância de 4,6 Å, atribuído ao espaçamento intra-cadeias^[101].

Na Figura 4.5 encontram-se os difratogramas de algumas amostras de PPSQ preparadas neste trabalho. À medida que a quantidade de grupos $\equiv\text{SiOH}$ diminuiu, constatou-se um aumento na intensidade e um estreitamento do pico referente à distância de repetição de 12,5 Å, correspondente a 7,1° em valores de 2 θ . Este fato sugeriu que estes grupos foram responsáveis pelas alterações nos perfis de difração destes materiais. A presença de grupos silanóis na estrutura do PPSQ, possivelmente, perturbou o ordenamento estrutural, devido à possibilidade de interação entre eles através de pontes de hidrogênio.

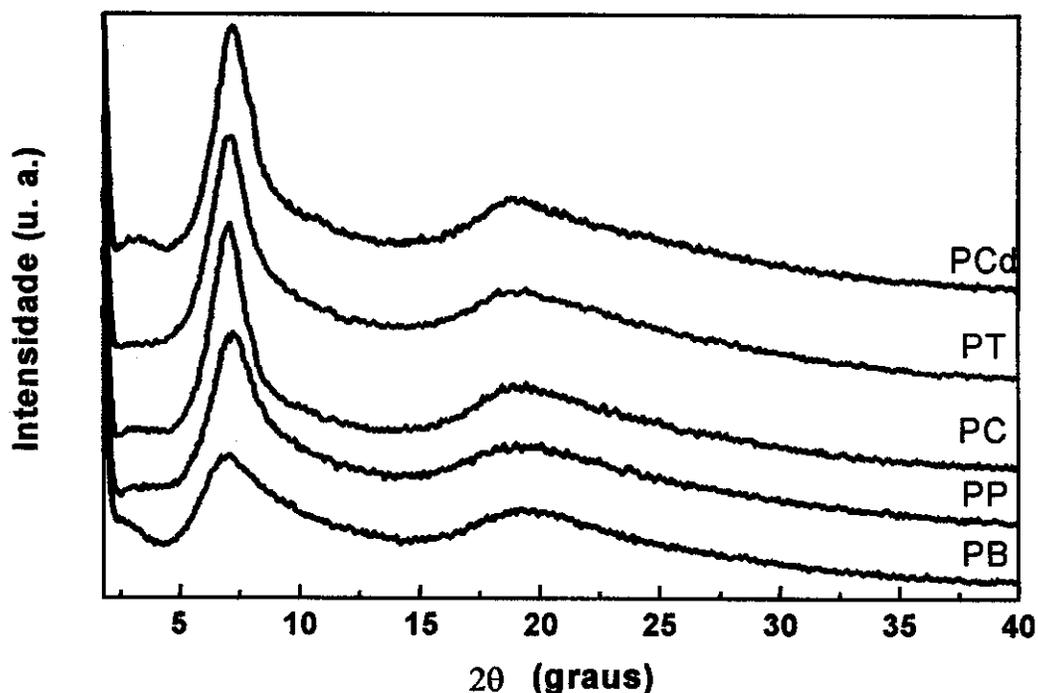


Figura 4.5 Difratogramas de raios-X das amostras PCd, PT, PC, PP e PB.

O tamanho da região ordenada (τ) foi estimado aplicando-se a equação de Scherrer ^[102] (equação 4.6), que relaciona τ com a largura à meia altura (B) do halo de difração, em radianos, com o ângulo de Bragg (θ) e com o comprimento de onda dos raios-X empregados, λ .

$$\tau = 0,9\lambda.(\cos(\theta))^{-1}.B^{-1} \quad (4.6)$$

Conforme ilustrado na Figura 4.6, o tamanho médio da região organizada foi menor para as amostras mais ricas em grupos $\equiv\text{SiOH}$ (PB, PP e PP2), quando comparados àquelas com maior grau de condensação. Esta análise reforçou a hipótese dos grupos $\equiv\text{Si-OH}$ atuarem como defeitos na estrutura polimérica, dificultando o ordenamento do material a distâncias de correlação maiores.

Os difratogramas de raios-X das amostras de PPSQ foram característicos

de materiais meso-estruturados, todavia não houve nenhuma evidência inequívoca que pudesse atribuí-los a uma estrutura do tipo escada, como é usualmente praticado na literatura^[1,15,17,18,101]. Materiais tubulares e lamelares desordenados também exibem perfis de difração similares aos do PPSQ^[103,104].

A análise das curvas de difração das amostras PC2 e PCd2 não foi efetuada, visto que houve retenção de CTABr na estrutura dos mesmos, conforme será discutido na seção 4.1.5. Esta retenção foi responsável pelo aparecimento de picos finos, que não puderam ser associados ao PPSQ, nem aos oligômeros poliédricos cristalinos descritos na literatura^[1].

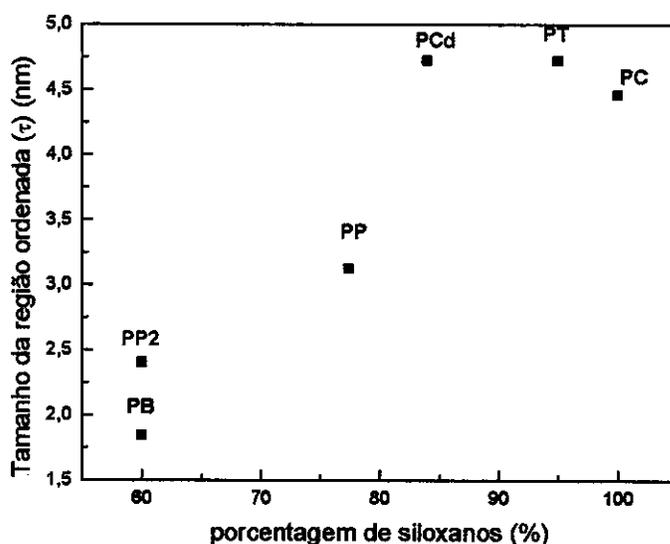


Figura 4.6 Correlação entre a porcentagem de sítios T³ e o tamanho da região ordenada das amostras de PPSQ obtidas em meio aquoso e pela rota de refluxo azeotrópico.

4.1.3 Espalhamento de raios-X em baixos ângulos

Enquanto as técnicas XRD, FTIR e ^{29}Si MAS NMR forneceram detalhes da estrutura molecular, a análise das curvas de SAXS permitiu a obtenção de informações sobre a ordem numa escala de distâncias maiores. A teoria envolvida nesta técnica está descrita de modo conciso no item que segue.

4.1.3.1 Teoria do espalhamento de raios-X em baixo ângulo – SAXS

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 escrever:

$$I \propto (\eta_1 - \eta_2)^2 \quad (4.7)$$

A equação (4.7), atribuída a Debye^[106], prevê que o espalhamento de raios-X em baixo ângulo pode estar associado à presença de poros, partículas mais densas que a matriz, cristalitos, separação de fases constituídas por materiais distintos, entre outras. Pode-se observar também este espalhamento em materiais poliméricos com diferentes densidades de reticulação, ou graus de conectividade distintos^[106].

Normalmente, a intensidade de raios-X espalhados é expressa em função do vetor de espalhamento (q), definido pela equação (4.7):

$$q = 4\pi \cdot \text{sen}(\theta/2)\lambda^{-1} \quad \text{ou} \quad q = 2\pi/d \quad (4.7)$$

onde: θ e d correspondem ao ângulo e à distância de correlação, respectivamente, e λ é o comprimento de onda de radiação-X utilizado.

Numa curva de SAXS podem ser observadas 4 regiões distintas, conforme ilustrado na Figura 4.7.

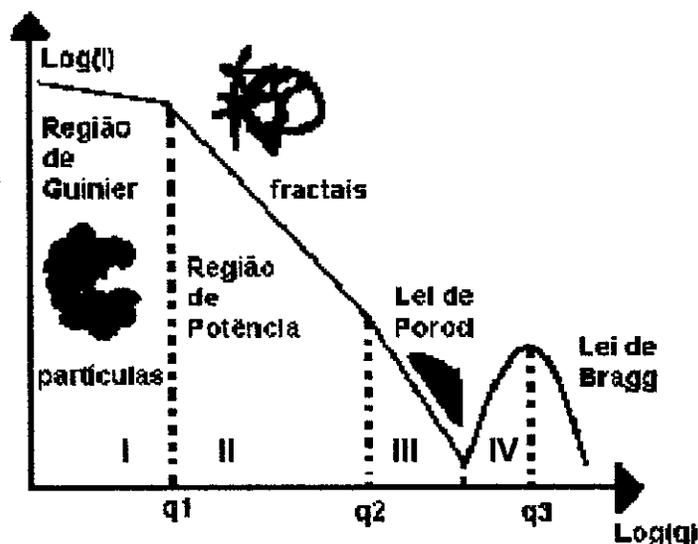


Figura 4.7 Curva de SAXS mostrando as regiões mais comuns de análise.

Na parte I da curva, onde q tende a zero, tem-se a região de Guinier. A curva de espalhamento nesta região fornece informações sobre os tamanhos dos centros espalhadores. Para isto, o modelo matemático aplicado só tem sentido físico se os centros espalhadores não interagirem entre si.

No intervalo compreendido entre q_1 e q_2 , observa-se a região da Lei de Potência^[107,108,109,110], na qual a intensidade da luz espalhada adota uma dependência exponencial em função do vetor de espalhamento. Normalmente, os parâmetros desta região são obtidos pela análise das curvas de $\log(I)$ em função de $\log(q)$, obtendo-se uma reta de inclinação $-\alpha$. O valor de α está associado à dimensão fractal do material, conforme ilustra a equação (4.8)^[110].

$$\alpha = 2D_v - D_s, \quad (4.8)$$

onde D_v e D_s correspondem às dimensões fractais de volume e de superfície, respectivamente.

Se: $1 < \alpha < 3$, o fractal é de volume, e $D_v = D_s = \alpha$

$3 < \alpha < 4$, o fractal é de superfície, $D_v = 3$ e $\alpha = 6 - D_s$

Os fractais podem ser classificados como fractais de volume (ou massa) ou de superfície. Os fractais de volume possuem superfície e interior fractais, ao passo que os fractais de superfície correspondem a um sólido uniformemente denso ($D_v = 3$), com uma superfície fractal rugosa. Se a superfície de um material uniformemente denso for lisa ($D_s = 2$), o valor de α será igual a 4, e o material não terá comportamento fractal. Neste caso, o espalhamento adotará um regime da região III da curva de SAXS, conhecida como região de Porod^[110].

Na região III, $q > q_2$, pode-se obter informações sobre a estrutura da superfície dos centros espalhadores. Como esta região não foi observada claramente em nenhuma das resinas preparadas neste trabalho, não será abordada com maiores detalhes.

A região IV é observada para sistemas onde ocorre difração de raios-X em baixos ângulos, sendo importante para a análise de materiais com ordem a longas distâncias, ou com separação de fases, ou mesmo agregados, que exibam halos, os quais podem ser analisados pela Lei de Bragg. Halos também podem ser observados em sistemas que apresentam centros de espalhamento com alguma correlação espacial.

4.1.3.2.2. Resultados obtidos nos experimentos de SAXS para as amostras de PPSQ

Todas as amostras de PPSQ apresentaram características de materiais essencialmente não porosos, visto que possuem área superficial pequena (menor que $10 \text{ m}^2/\text{g}$). Deste modo, atribuiu-se o espalhamento a flutuações de densidade

eletrônica, provenientes de unidades estruturais variadas observadas no material, e a defeitos originados pela condensação incompleta de grupos silanóis da rede polimérica.

As curvas de Guinier das amostras de PPSQ, não ilustradas neste trabalho, apresentaram regiões lineares pouco definidas, indicando a presença de centros espalhadores de tamanhos variados. Além disso, a análise das amostras por FEM mostrou que estas amostras não são constituídas por partículas isoladas. Nestes casos, o cálculo dos parâmetros dimensionais, pela aproximação de Guinier não foi considerado plausível.

Na região da Lei de Potência ($10^{-2} < q < 10^{-1} \text{Å}^{-1}$), o perfil de espalhamento independe do tamanho do centro espalhador, dependendo apenas da sua morfologia (nanomorfologia). A análise das curvas de logaritmo da intensidade em função do logaritmo do vetor de espalhamento possibilitou a determinação da dimensão fractal de acordo com a equação 4.8. A Tabela 4.4 reúne os valores de α e da dimensão fractal das amostras de PPSQ.

Tabela 4.4 Inclinação da reta ($-\alpha$) de $\log I$ versus $\log q$, na região de Potência e valores da dimensão fractal das amostras PB, PP, PC, PCd2 e PT.

Amostra	$-\alpha$	D_v	D_s
PB ^(a)	-3,4	-	2,6
	-2,4	2,4	-
PP	-3,5	-	2,5
PT	-3,6	-	2,4
PC	-3,7	-	2,3
PCd	-3,7	-	2,3

^(a)observou-se duas regiões lineares para esta amostra.

Com exceção das amostra PB, as demais apresentaram valores de α no intervalo entre 3,4 e 3,7 indicando que estes materiais são fractais de superfície.

Tal comportamento implica que os centros espalhadores apresentam interior uniformemente denso e uma superfície rugosa.

Mark e colaboradores^[111] reportaram que, independente da natureza do catalisador, a hidrólise e condensação do TEOS, em presença de PDMS e excesso de água conduz a materiais densos. Um comportamento similar também foi observado por Schaefer e Keefer^[112] em seus estudos sobre géis de sílica. Estas observações justificam o comportamento de fractal de superfície observado para as amostras de PPSQ preparadas em meio aquoso. Além disso, a catálise básica, empregada na preparação das amostras de PPSQ em meio aquoso, favorece a formação de estruturas mais ramificadas^[94], contribuindo para a densificação dos centros espalhadores.

A amostra PB, preparada em solução de benzeno, exibiu um comportamento de fractal de volume na faixa de 0,0351 a 0,1046 Å⁻¹, e de fractal de superfície, em valores menores de q (entre 0,016 e 0,0351 Å⁻¹), conforme pode ser observado na Figura 4.8. Este fato também pode ser atribuído às condições de preparação desta amostra^[1,93]. O cátion H⁺, presente no meio reacional, tende a acelerar a etapa de condensação, gerando oligômeros lineares no início da polimerização, que poderiam promover a formação de segmentos pouco ramificados^[94], gerando centros espalhadores com geometrias fractais diferentes. De fato, os resultados de ²⁹Si MAS NMR sugeriram uma estrutura mais aberta e irregular para a amostra PB, como reflexo da grande quantidade de grupos silanóis presentes neste material.

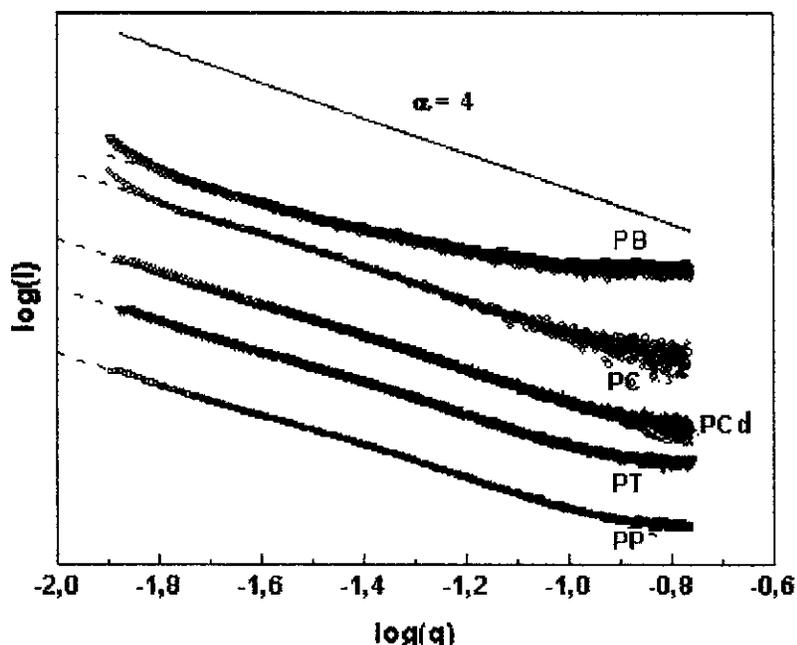


Figura 4.8 Curvas de SAXS das amostras PP, PT, PCd, PC e PB, na região de Potência.

Conforme será discutido na seção 4.1.5, as amostras PC2 e PCd2 retiveram CTABr em seu interior, motivo pelo qual não foram obtidas as curvas de SAXS para estas amostras.

4.1.4 Análise da morfologia

A morfologia das amostras de PPSQ foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, empregando-se uma fonte de emissão de campo. A amostra PP foi caracterizada pela presença de partículas irregulares e relativamente rugosas, como pode ser observado na Figura 4.9, enquanto que em PP2 os agregados densos apresentaram-se com superfície mais lisa.



aumento 10.000 vezes



aumento 10.000 vezes

Figura 4.9 Micrografias de FEM das amostras PP (a); e PP2 (b).

Analisando as micrografias de FEM da amostra PB, Figura 4.10, pôde-se observar uma morfologia relativamente lisa na superfície das partículas, apresentando dobras características de resinas de silicona. Entretanto em aumentos maiores, 30.000 vezes, podem ser distinguidas regiões caracterizadas por esfoliamento.

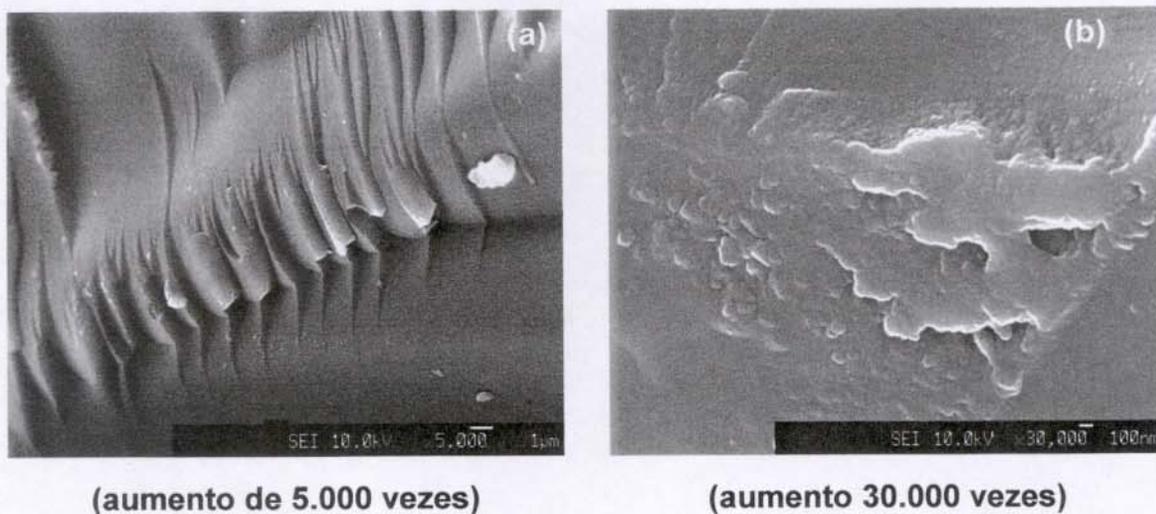


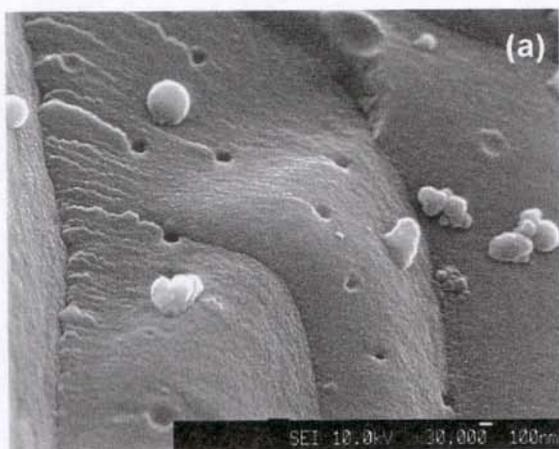
Figura 4.10 Micrografias de FEM da amostra PB.

A amostra PT foi constituída por partículas irregulares com superfície bastante rugosa, conforme pode ser observado na Figura 4.11. As micrografias das amostras PC e PC2, preparadas na presença de CTABr, estão ilustradas na Figura 4.12, nas quais observa-se a presença de aglomerados com superfície rugosa, sugerindo a coalescência de esferas.

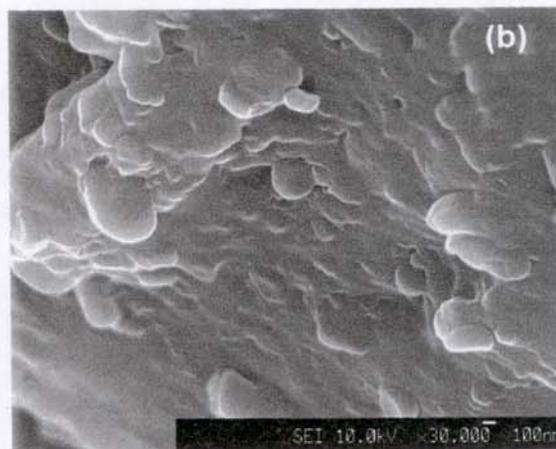


(aumento de 15.000 vezes)

Figura 4.11 Micrografias de FEM da amostra PT.



(aumento de 30.000 vezes)



(aumento de 30.000 vezes)

Figura 4.12 Micrografias de FEM das amostras PC (a) e PC2 (b).

A morfologia das amostras PCd e PCd2 foi caracterizada por esferas distribuídas sobre uma matriz densa. Esta morfologia foi observada apenas nas amostras preparadas na presença de CTABr. Durante a preparação destes

materiais, a presença de agregados de CTABr deu origem a microesferas estabilizadas. Durante o envelhecimento, parte destas esferas coalesceram, dando origem à matriz densa. A amostra PCd apresentou maior quantidade de esferas do que PC, o que foi consequência do maior tempo de contato entre o PPSQ e o CTABr durante as etapas de preparação. Isto permitiu maior consolidação de esferas, com diâmetros na faixa de 100 a 500 nm. Este fato foi comprovado em diferentes campos da amostra.

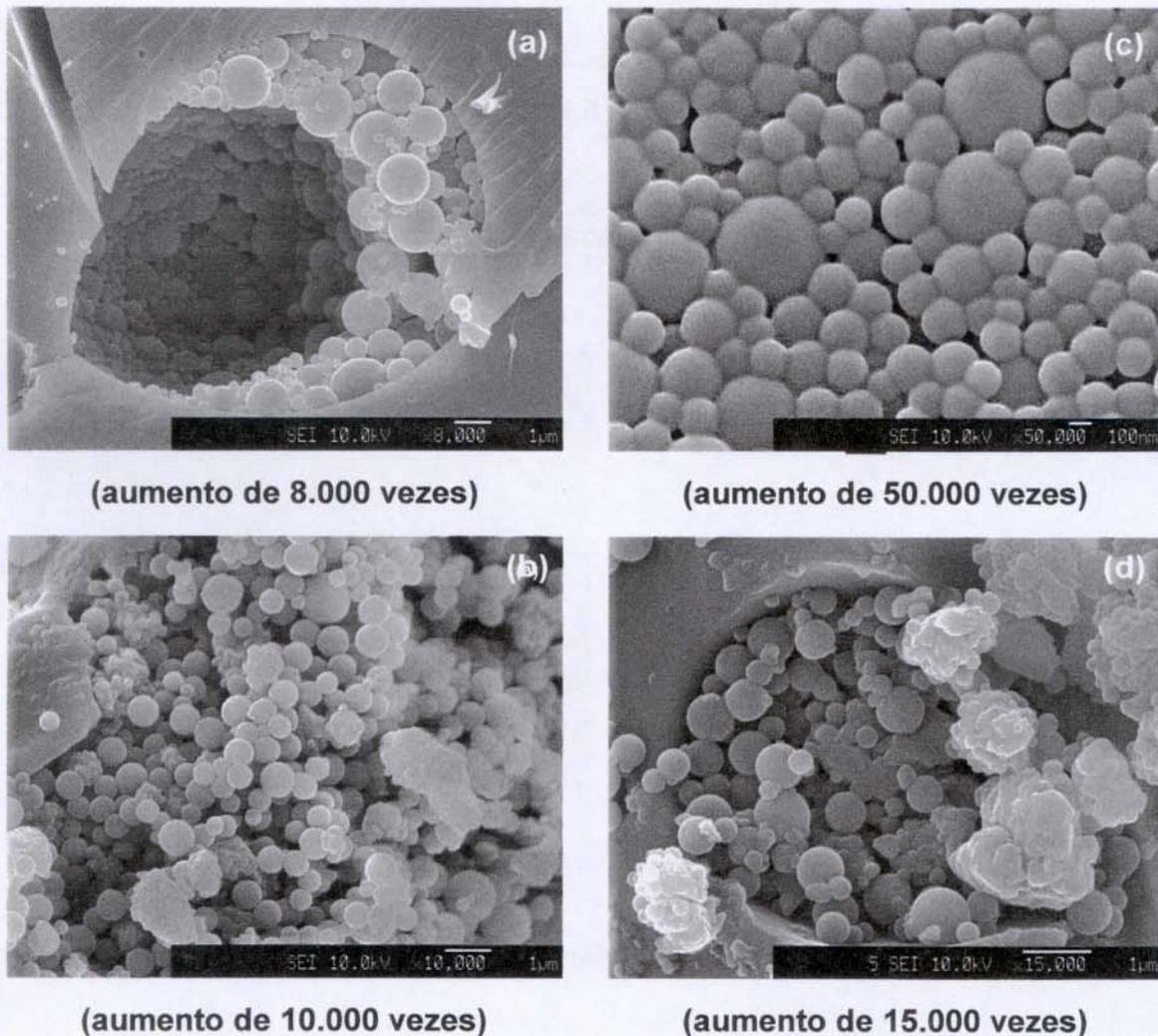


Figura 4.13 Micrografias de FEM das amostras PCd2 (a) e (b), e PCd (c) e (d).

A preparação de esferas de sílica coloidal tem recebido atenção considerável, desde o desenvolvimento do método de Stöber, pelo qual é possível preparar uma dispersão estreita de partículas de sílica, de dimensões submicrométricas, através da hidrólise e policondensação de TEOS em meio aquoso^[113,114]. Emulsões de TEOS em misturas de água/etanol também podem conduzir à formação de esferas de sílica^[114]. Mineham e Messing^[114] enfatizaram que a geração destas esferas pode ser dividida em três estágios: emulsificação, condensação e consolidação da morfologia. A emulsão deve ser suficientemente estável para que ocorra a consolidação das esferas, antes da coalescência do material.

4.1.5 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das amostras de PPSQ foi avaliada por análise termogravimétrica, TG. As curvas de perda de massa em função da temperatura encontram-se ilustradas na Figura 4.14.

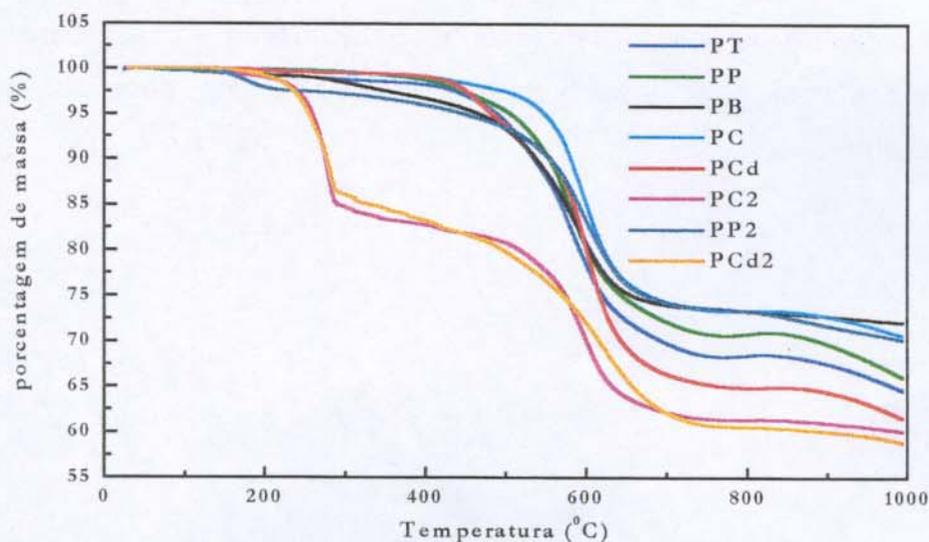


Figura 4.14 Curvas de TG para as amostras PB, PT, PP, PP2, PC, PC2, PCd e PCd2.

Encontra-se bem estabelecido que o processo de degradação de polissiloxanos lineares ocorre através de rearranjos de cadeias, que resultam na formação de oligômeros cíclicos voláteis^[30]. Os poli(fenilsilsesquioxanos) possuem outro mecanismo de decomposição. Na faixa de 100 a 500 °C, a perda de massa foi associada à condensação de grupos $\equiv\text{SiOH}$ e de possíveis $\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ residuais, resultando na eliminação de massa associada à saída de água ou etanol, respectivamente. A redução carbotérmica da rede de siloxano ocorreu com velocidade máxima no intervalo de 520 a 600°C, como consequência da clivagem de ligações C-H e pela perda parcial de grupos orgânicos, como benzeno^[1,116]. Sendo assim, foi possível correlacionar a estabilidade térmica das amostras de PPSQ com a porcentagem de grupos $\equiv\text{SiOH}$ residuais no material, como ilustrado na Figura 4.15. Para a maioria das amostras, observou-se que a perda de massa até 500°C foi diretamente proporcional à porcentagem de grupos $\equiv\text{SiOH}$ no material. É interessante notar que a microestrutura de PB é mais complexa que a de PP2, demonstrando que poli(fenilsilsesquioxanos) com diferentes estruturas moleculares podem exibir estabilidades térmicas semelhantes até 500°C, e que esta propriedade depende principalmente da porcentagem de grupos $\equiv\text{SiOH}$. Shi e colaboradores^[116] reportaram que o PPSQ com uma estrutura tipo-escada é o mais estável dentre os polissilsesquioxanos. Esta análise é concordante com as observações acima, pois nesta estrutura idealizada não deve haver grupos silanóis residuais.

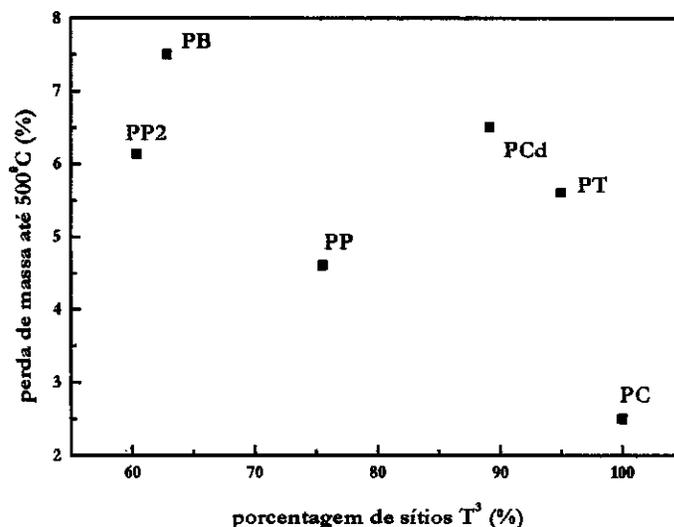


Figura 4.15 Perda de massa até 500°C em função da porcentagem de sítios T³ para as amostras PB, PT, PP, PP2, PC e PCd.

A TG também foi utilizada como sonda para detectar a presença de CTABr residual, nas amostras onde este surfatante foi empregado como direcionador. Este material sofre degradação de Hoffmann por volta de 250°C, gerando n-hexadeceno, HBr e trimetilamina^[117], conforme pode ser identificado nas amostras PC2 e PCd2.

4.1.6 Considerações gerais sobre a obtenção de poli(fenilsilsesquioxanos)

Comprovou-se, neste trabalho, que é possível preparar PPSQ em meio aquoso alcalino, sem que ocorra reversão do processo de policondensação.

A presença de TPABr ou CTABr no meio aquoso promoveu alterações estruturais significativas nas amostras de PPSQ, especialmente na microestrutura e no grau de condensação. Encontra-se bem estabelecido o emprego deste aditivos como direcionadores estruturais em sínteses de ZSM-5^[118] e MCM-41^[119], respectivamente. Todavia não foi observado esse efeito no caso das amostras de

PPSQ. Esse fato pode ser explicado pelas características dos monômeros empregados, as quais são diferentes daqueles utilizados na síntese de zeólitos. Neste último caso, estão envolvidas espécies mais hidrofílicas e, na maioria dos casos, solúveis em água, o que não se observou para o FTES. Deste modo, o TPABr e o CTABr não desempenharam a função de direcionadores de estrutura. A forma de atuação destas duas espécies foi bastante indireta. O TPABr diminuiu a solubilidade do FTES em água, dificultando o processo de hidrólise deste monômero, durante a preparação do material PT. Entretanto, em autoclave a 150°C, a hidrólise e condensação do FTES levou a um material com maior grau de condensação e estabilidade térmica do que o material PP, obtido nas mesmas condições, na ausência destes aditivos. Por outro lado, o CTABr atuou como um surfatante, dispersando as gotículas de FTES em água e permitindo uma polimerização mais pronunciada, além de direcionar uma morfologia peculiar, constituída por esferas dispersas em uma matriz mais densa. Em síntese, o CTABr e o TPABr não levaram à formação de materiais mais organizados por atuar como direcionadores, mas sim, por modificarem o curso da polimerização do FTES em água, de maneira indireta.

4.2 Obtenção de filmes das resinas de silicona dos tipos T e TD, pelo processo sol-gel

Neste item serão abordadas a obtenção e a caracterização das resinas do tipo polissilsesquioxanos, T, e de resinas mistas, TD, obtidas na forma de filmes, pelo processo sol-gel.

4.2.1 Estratégia de preparação das resinas.

As resinas do tipo T e TD foram obtidas pelo processo sol-gel. Neste sistema, moléculas de monômero dão origem a uma macromolécula, mantendo a homogeneidade do meio durante toda a evolução e o envelhecimento do gel.

Considerando-se a molécula de organotrialkoxissilano, $[\text{RSi}(\text{OR}')_3]$, a conversão desta a uma unidade T^3 ocorre por um dos caminhos possíveis de hidrólise e condensação ilustrados na Figura 4.16^[32].

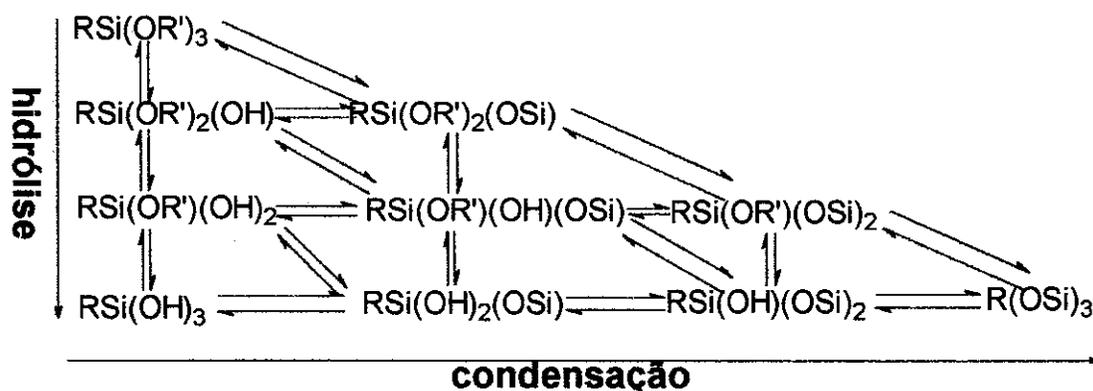


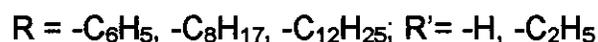
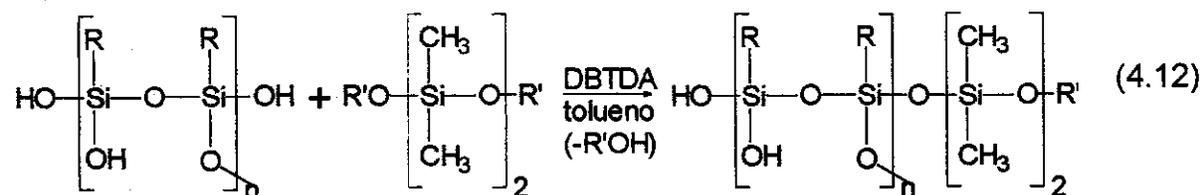
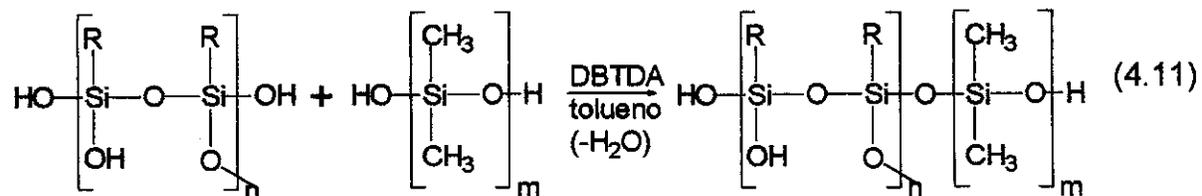
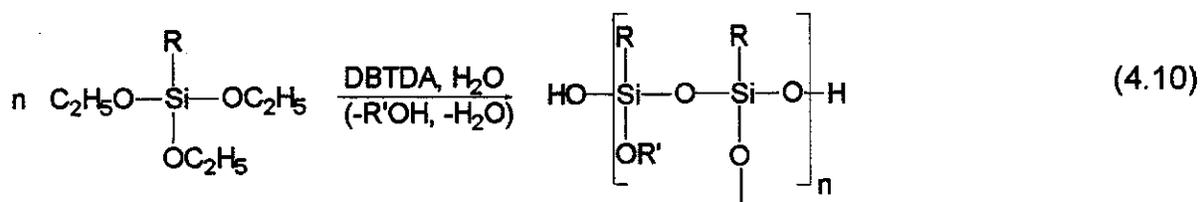
Figura 4.16 Etapas possíveis de conversão de organotrialkoxissilano a polissilsesquioxano (100% condensado)^[32].

Tendo-se em mente que o processo de condensação sempre envolve duas

moléculas, este processo torna-se ainda mais complicado do que o ilustrado acima, exigindo-se um controle rigoroso nas condições de preparação destes polímeros, quando se deseja garantir a reprodutibilidade do produto.

Devido à baixa reatividade do OTES e do DTES frente à hidrólise e à condensação, adotou-se nestes casos uma polimerização em “bulk”, ou seja, na ausência de solventes. A fim de acelerar a cura do material, empregou-se o diacetato de di(n-butil)estanho 5% em PDMS, DBTDA, como catalisador. Embora este catalisador seja pouco estudado, os trabalhos já existentes apontam-no como um dos mais eficientes, devido à cura rápida. Estudos da gelatinização de soluções de tetraetoxissilano, TEOS, acompanhada por SAXS, indicaram que a formação de nanopartículas de sílica em presença de DBTDA ocorre mais rapidamente do que em reações catalisadas por HCl aquoso^[120]. Admite-se, hoje, que o mecanismo de cura utilizando sais de estanho, envolve a coordenação de um grupo silanol ao centro metálico numa das etapas^[121], deixando o silício mais susceptível ao ataque nucleofílico por um grupo silanol, resultando na condensação destas espécies. Logo, a natureza do substituinte ligado ao silício pode afetar a velocidade da reação por efeitos estérico e eletrônico.

As resinas do tipo TD foram obtidas a partir da reação entre organotrietoxissilano e segmentos constituídos de unidades dimetilsiloxano, D, contendo grupos $\equiv\text{SiOH}$ em finais de cadeia, ou seja unidades $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$. Devido à maior reatividade dos precursores trifuncionais em relação aos monofuncionais, admitiu-se que houve inicialmente a formação de oligômeros de silsesquioxanos através de reações de hidrólise e condensação idênticas às descritas para a formação do PPSQ (vide equações 4.1 e 4.2). Em seguida, estes oligômeros, contendo grupos SiOH e $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ residuais, reagiram com os grupos terminais do TMDES ou do PDMS. As reações envolvidas são ilustradas pelas equações 4.10 a 4.12, sendo que a primeira corresponde à formação dos oligômeros de silsesquioxanos que atuaram como reticulantes das resinas TD^{L} e TD^{C} , e as demais à formação destas resinas.



4.2.2 Análise estrutural

4.2.2.1 FTIR

As resinas T foram trituradas até a formação de um pó fino, para fins de análise por FTIR. Os espectros resultantes encontram-se na Figura 4.17, enquanto que a Tabela 4.5 ilustra as principais absorções, juntamente com uma tentativa de atribuição.

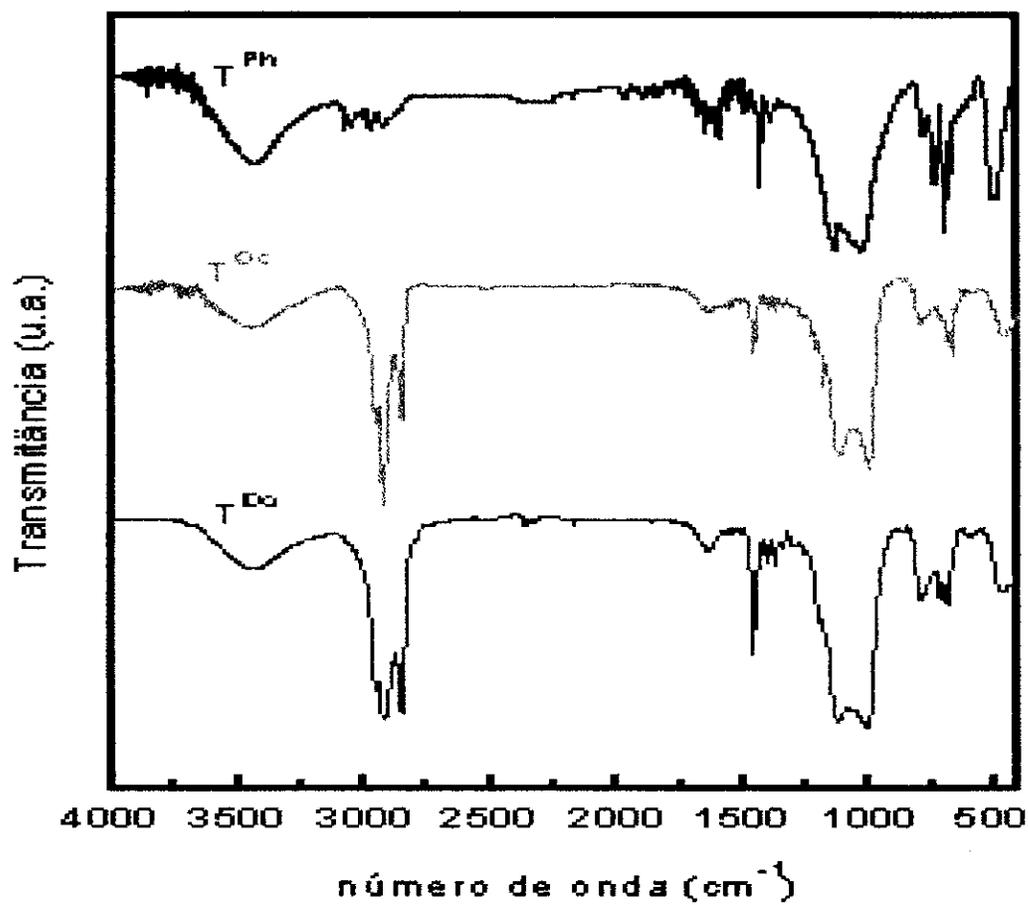


Figura 4.17 Espectros FTIR das resinas T^{Ph}, T^{Oc} e T^{Do}.

Tabela 4.5 Principais absorções das resinas T^{Ph}, T^{Oc} e T^{Do} no infravermelho e uma tentativa de atribuição.

$C_6H_5Si\equiv (cm^{-1})$	$CH_3(CH_2)_nSi\equiv; n = 7,11 (cm^{-1})$	Atribuição ^[95,98,97]
3750-3250	3750-3250	$\nu(O-H)_{\text{água, } \equiv SiOH}$
3075, 3061	-	$\nu(C-H)_{\text{fenila}}$
-	2959-2856	$\nu(C-H)_{\text{metila, metileno}}$
1596, 1423	-	$\nu(C-C)_{\text{fenila}}$
-	1466	$\delta(C-H)_{\text{metila, metileno}}$
-	1409	$\delta(C-H)_{\text{metileno}}$
-	1378	$\delta(C-H, \equiv C-CH_3)$
1200-1000	1200-1000	$\nu(SiOSi)$
743, 730	-	$\delta(C-H)_{\text{fenila}}$
-	720	$\rho(C-H)_{\text{metileno}}$
-	669	$\delta(C-H)_{\text{metileno}}$
480 ,	460	$\delta(OSiO)_{\text{estruturas cíclicas}}$

v: estiramento; δ : deformação; ρ : "rocking".

As resinas do tipo T foram caracterizadas por duas absorções na região de 1200 a 1000 cm^{-1} , associada principalmente ao $\nu(Si-O-Si)$. Conforme discutido no item 4.1.2.1, nesta região também são encontradas absorções associadas ao grupo fenila, para a resina T^{Ph}. Absorções de baixa intensidade associadas ao grupo Si-OCH₂CH₃ também puderam ser detectadas nas resinas feniladas, na faixa de 2960 a 2856 cm^{-1} , indicando que pode haver grupos alcóxilas residuais nestas resinas. A identificação destes grupos no POSQ e no PDSQ foi prejudicada pela presença dos grupos -CH₂- e -CH₃ dos substituintes alquílicos ligados ao silício.

Com relação à absorção em 480 cm^{-1} , notou-se uma diferença significativa entre o espectro da T^{Ph} e das demais, sendo mais intensa e definida no primeiro.

Considerando-se que esta absorção é normalmente associada ao estiramento O-Si-O de estruturas cíclicas, pode-se sugerir que provavelmente existem mais segmentos cíclicos de cadeia na estrutura do poli(fenilsilsesquioxano) do que nas resinas contendo grupos alquila mais volumosos.

Os espectros de absorção no infravermelho das resinas TD^L e TD^C encontram-se ilustrados na Figura 4.18

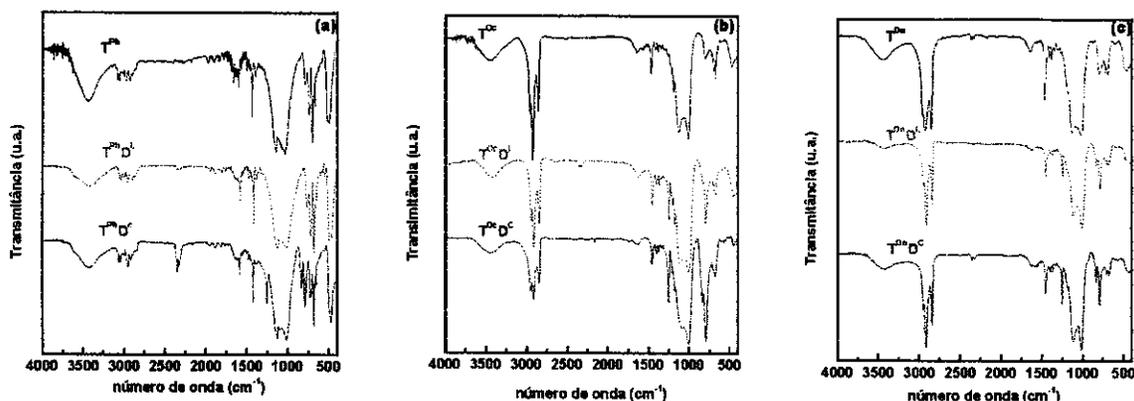


Figura 4.18 Espectros FTIR das resinas TD^L e TD^C: (a) derivadas de T^{Ph}; (b) derivadas de T^{Oc} e (c) derivadas de T^{Do}.

Comparando-se os espectros das resinas T com os das resinas análogas contendo unidades D puderam ser observadas algumas modificações importantes. A presença de absorções em 1260 e 805 cm⁻¹, associadas aos modos de deformação e ao "rocking" dos grupos -CH₃ ligados ao silício, respectivamente^[97], permitiu diagnosticar a presença de unidades difuncionais [Si(CH₃)₂O]. Constatou-se também uma mudança nos perfis das bandas no intervalo de 3000 a 2800 cm⁻¹, caracterizada por uma melhor definição dos picos, especialmente próximo a 2959 cm⁻¹, e uma diminuição na intensidade do pico em 2856 cm⁻¹, característico de grupos metileno. Este comportamento pode ser justificado como um efeito do aumento da proporção de grupos metila, em relação ao metileno, devido à presença das unidades [Si(CH₃)₂O]. As alterações no perfil das absorções na faixa

de 1200-1000 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento Si-O-Si, foram pouco nítidas, sendo as modificações estruturais melhor avaliadas a partir dos espectros de ^{29}Si MAS NMR destes materiais.

4.2.2.2 ^{29}Si MAS NMR

A técnica do ^{29}Si MAS NMR mostrou-se uma ferramenta valiosa para a identificação e quantificação dos sítios T^2 , T^3 e D^2 presentes nas resinas T^{Ph} , T^{Oc} e T^{Do} preparadas neste trabalho, conforme pode ser observado na Figura 4.19. A Tabela 4.6 reúne os dados obtidos a partir da análise destes espectros.

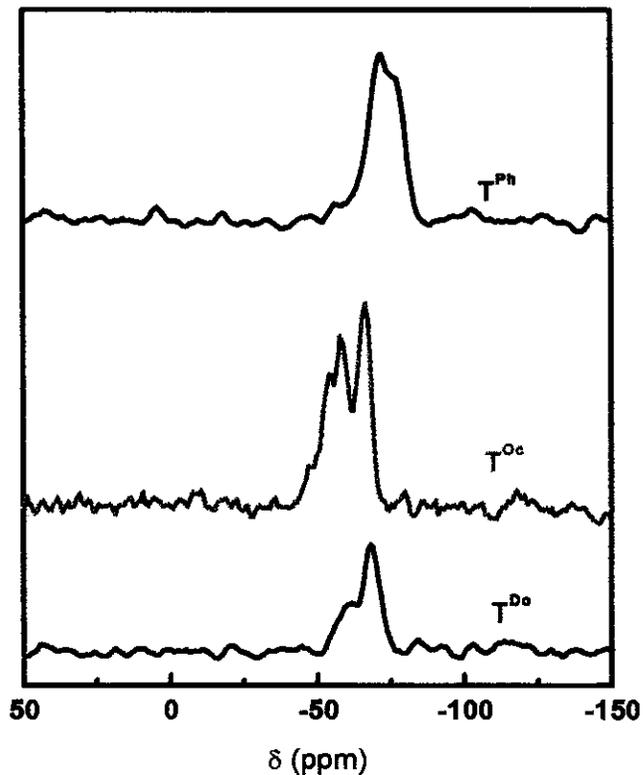


Figura 4.19 Espectros ^{29}Si MAS NMR das resinas T^{Ph} , T^{Oc} e T^{Do} .

Tabela 4.6 Deslocamentos químicos (ppm) e grau de condensação das resinas T^{Ph}, T^{Oc} e T^{Do}.

Amostra	Deslocamento químico (ppm), (porcentagem, atribuição^[99,122])	Grau de condensação (%)
T ^{Ph}	-71,5 (58 %, T ²), -78,0 (42%, T ³)	81
T ^{Oc}	-54,0 (T ²), -57,9 (T ²), -66,7 (56%, T ³)	85
T ^{Do}	-62,6 (36%, T ²) ; -69,7 (64%, T ³)	88

Os espectros de ²⁹Si MAS NMR indicaram uma distribuição relativamente estreita de valores de grau de condensação entre 80 e 88%, aproximadamente. Para as resinas alquiladas este parâmetro refletiu a baixa reatividade dos organotrioxissilanos contendo substituintes volumosos frente à hidrólise e condensação^[123]. Estudos cinéticos indicam que a hidrólise do metiltrietoxissilano é muito mais rápida do que a de homólogos contendo cadeias alifáticas maiores. Atribui-se esse retardamento a impedimento estérico, bem como a uma diminuição na hidrofiliabilidade da molécula, produzida pela cadeia carbônica^[123]. A reatividade dos grupos silanóis em organossilanos com grupos orgânicos volumosos frente à auto-condensação, ou seja, à reação de condensação entre espécies idênticas, é muito reduzida^[123]. Isto permite, em alguns casos, o isolamento de silanotrióis, e de oligômeros ricos em sítio T¹ e T² ^[124]. Entretanto, este fato não foi observado para T^{Oc} e T^{Do}, nas condições experimentais empregadas.

O poli(fenilsilsesquioxano), T^{Ph}, exibiu um grau de condensação comparável ao observado para as demais amostras de polissilsesquioxanos, apesar da sua maior reatividade. O FTES sofreu condensação mais rapidamente que os alquiltrietoxissilanos de cadeia longa empregados neste trabalho. Deste modo, um maior número de ligações Si-O-Si foram formadas no início do processo, o que possibilitou um aumento rápido na viscosidade, resultando na formação de um material com maior quantidade de grupos ≡SiOH em finais de ramificações.

A partir da interpretação dos espectros FTIR associado aos resultados

obtidos por ^{29}Si MAS NMR das resinas de polissilésquioxanos, pôde-se propor para a resina T^{Ph} uma estrutura mais rica em unidades cíclicas e em grupos $\equiv\text{SiOH}$ residuais. No caso das resinas T^{Oc} e T^{Do} , uma provável estrutura modelo seria constituída por cadeias mais abertas, interconectadas por ciclos provavelmente maiores, conforme ilustrado na Figura 4.20.

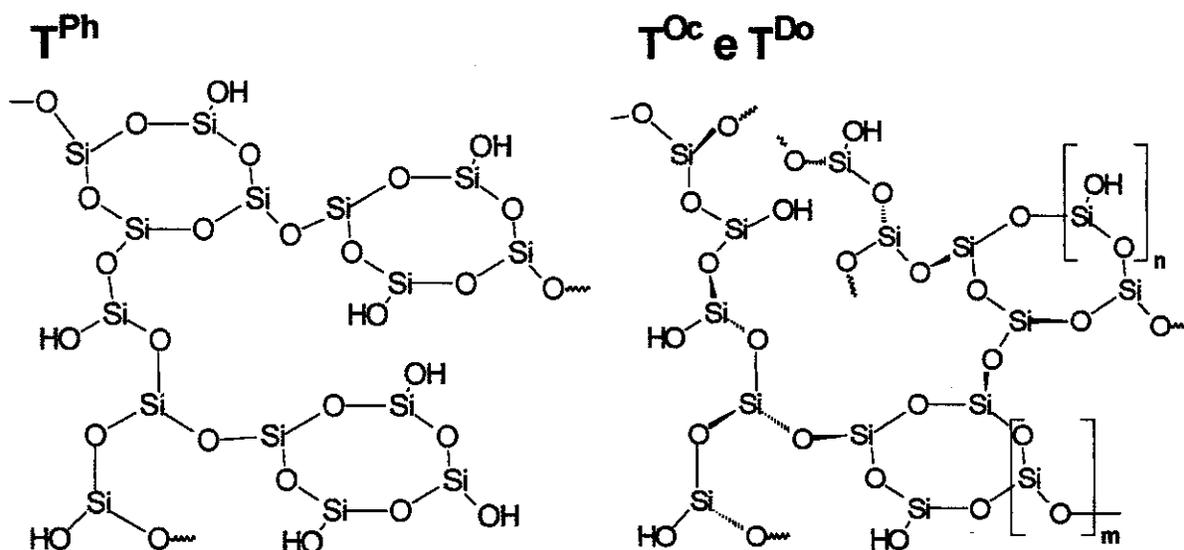


Figura 4.20 Esquemas ilustrativos propostos para as resinas T^{Ph} , T^{Oc} e T^{Do} .

Os espectros NMR MAS ^{29}Si das resinas TD^{L} e TD^{C} encontram-se na Figura 4.21. Comparando-se estes espectros com os das resinas T, notou-se que a porcentagem de grupos $\equiv\text{SiOH}$, T^2 , foi menor, conforme atribuição efetuada na Tabela 4.7.

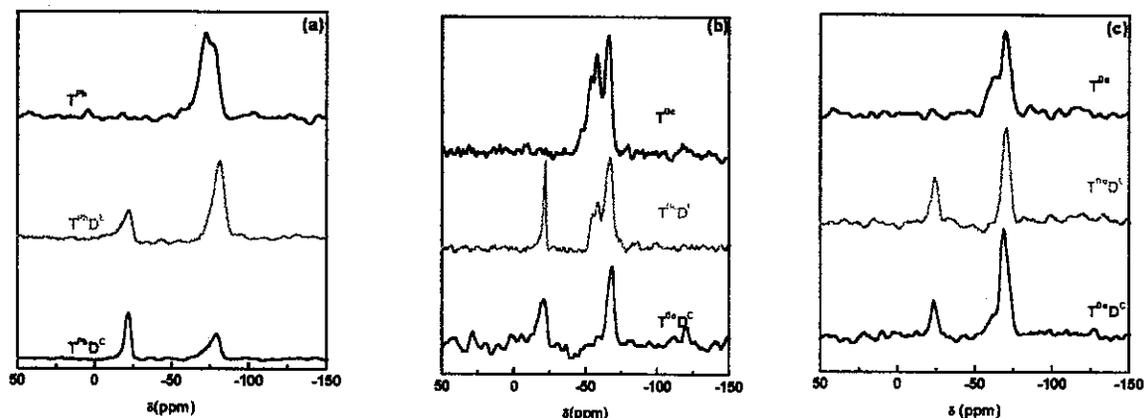


Figura 4.21 Espectros de ^{29}Si MAS NMR das resinas TD^{L} e TD^{C} derivadas de: (a) T^{Ph} , (b) T^{Oc} e (c) T^{Do} . Os espectros das resinas T foram ilustrados a título de comparação.

Tabela 4.7 Composições das resinas TD^{L} e TD^{C} determinadas a partir dos espectros ^{29}Si MAS NMR.

Amostra	δ (ppm) (porcentagem, atribuição)^[99,122]	Grau de condensação
$\text{T}^{\text{Oc}}\text{D}^{\text{L}}$	-22,8 (20%, D^2), -54,0 (T^2), -57,9 (T^2), -66,7 (58%, T^3)	86%
$\text{T}^{\text{Oc}}\text{D}^{\text{C}}$	-22,8 (40%, D^2), \approx -58 (T^2), -66,7 (\approx 55%, T^3)	\approx 92%
$\text{T}^{\text{Do}}\text{D}^{\text{L}}$	-22,8 (20%, D^2), -62,4 (14%, T^2), -69,7 (66%, T^3)	96%
$\text{T}^{\text{Do}}\text{D}^{\text{C}}$	-22,8 (40 %, D^2), -58 (T^2), -69,7 (55%, T^3)	\approx 92%
$\text{T}^{\text{Ph}}\text{D}^{\text{L}}$	-22,8 (20%, D^2), -71 (6%, T^2), -80,6 (74%, T^3)	97%
$\text{T}^{\text{Ph}}\text{D}^{\text{C}}$	-22,8 (50%, D^2), -79,7 (50%, T^3)	100%

A introdução de longos segmentos de unidades D^{L} , provenientes do PDMS, na resina T^{Oc} praticamente não alterou o grau de condensação do material. Entretanto, a mesma introdução em T^{Do} e T^{Ph} promoveu um aumento considerável

no grau de condensação. A composição das resinas TD^L foi concordante com as formulações de partida.

A presença de segmentos curtos de siloxano no meio reacional, D^C, favoreceu a condensação de grupos silanóis em T^{Ph}D^C e T^{Oc}D^C, mas promoveu uma pequena diminuição deste processo em T^{Do}D^C.

O TMDES, sendo um dissiloxano funcional, e mais reativo do que o PDMS no meio reacional, pode sofrer reação de auto-condensação, após hidrólise, levando à formação de unidades cíclicas de quatro membros, bastante estáveis, conhecidas comercialmente por D₄. Esse processo pode ter ocorrido nas resinas T^{Oc}D^C e T^{Do}D^C, pois a porcentagem de sítios D observada nestes materiais é menor do que as proporções molares utilizadas na preparação. A baixa reatividade do OTES e do DTES podem ter levado a esse comportamento, pois na resina T^{Ph}D^C, preparada a partir do FTES e do TMDES, observou-se porcentagens relativas de sítios T e D idênticas à inicial. Considerando-se que o D₄ é um material razoavelmente volátil, é possível que este tenha sido eliminado durante o processo de secagem dos filmes sob vácuo a 80°C.

Algumas propostas estruturais para as resinas TD^L e TD^C feitas com base na caracterização espectroscópica destes materiais encontram-se ilustradas na Figura 4.22 e 4.23. Em relação às resinas TD^C, pode-se dizer que estas apresentam os sítios D bem distribuídos na rede polimérica, em virtude da estrutura dos respectivos precursores.

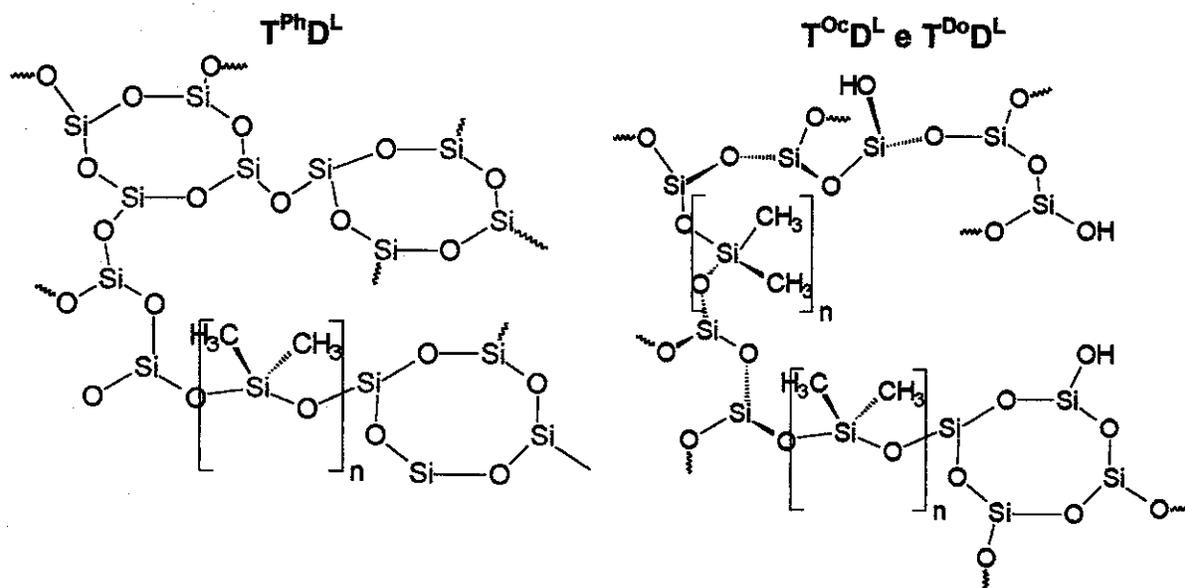


Figura 4.22 Esquemas ilustrativos para as resinas TD^L (os substituintes orgânicos ligados ao silício foram omitidos por clareza).

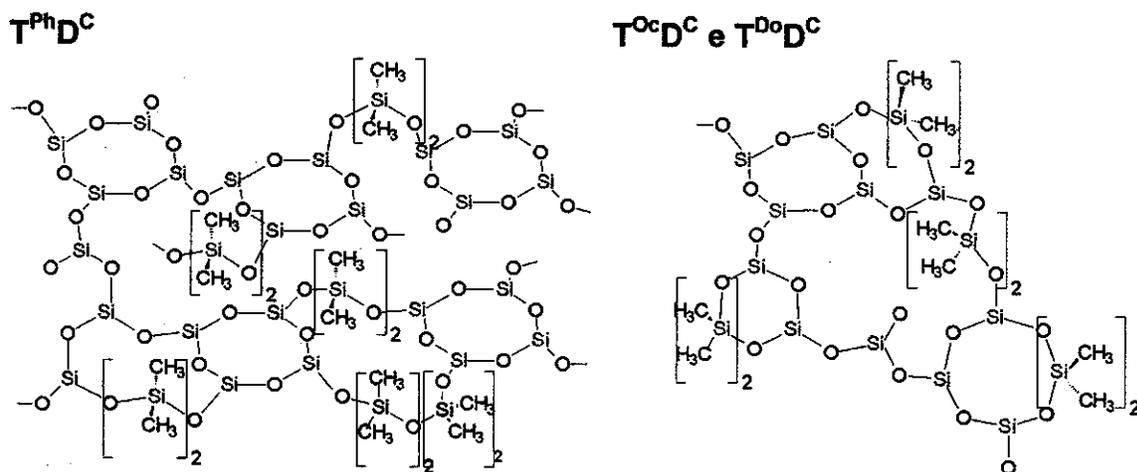


Figura 4.23 Esquemas ilustrativos para as resinas TD^C (os substituintes orgânicos dos átomos de silício trifuncionais foram omitidos por clareza).

4.2.2.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos filmes das resinas T encontram-se ilustrados na Figura 4.24, enquanto que a Tabela 4.8 reúne os dados obtidos a partir destes.

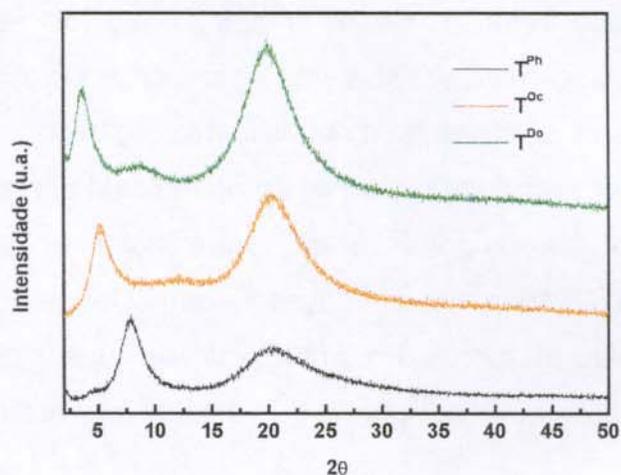


Figura 4.24 Difratogramas de raios-X das resinas T^{Ph} , T^{Oc} e T^{Do} .

Tabela 4.8 Valores de 2θ no máximo dos halos de difração e as correspondentes distâncias de repetição, em Å, para as resinas T^{Ph} , T^{Oc} e T^{Do} .

Amostra	2θ (graus), (distância (Å) ^(a))	2θ (graus), (distância (Å) ^(a))	2θ (graus), (distância (Å) ^(a))
T^{Oc}	5,2 (17,0)	12,2 (7,2)	20,2 (4,4)
T^{Do}	3,8 (23,5)	8,8 (10,1)	20,0 (4,5)
T^{Ph}	8,0 (11,2)		20,0 (4,5)

^(a) as distâncias foram calculadas utilizando-se a Lei de Bragg.

Os difratogramas típicos das amostras de polissilsesquioxanos apresentaram dois halos razoavelmente bem definidos, associados às distâncias

inter- e intra-segmentos de cadeias, respectivamente^[101]. Como observado em T^{Ph} , o primeiro halo é o melhor definido, sugerindo que nesta resina a organização inter-segmentos de cadeia é a mais pronunciada. Este halo deslocou-se progressivamente para menores valores de 2θ com o aumento do tamanho do substituinte orgânico ligado ao silício, indicando que este grupo é o principal responsável na definição do empacotamento dos segmentos de cadeia do material. A intensidade relativa deste primeiro halo decresceu na ordem PPSQ>POSQ>PDSQ, sugerindo um aumento na desorganização inter-segmentos de cadeia com o aumento do tamanho do substituinte orgânico.

Por outro lado, observou-se um aumento na intensidade relativa do halo em 2θ próximo a 20° , o que sugeriu maior organização a uma distância de aproximadamente 4,5 Å. Mi e Stern^[64] associaram este valor ao diâmetro de ciclossiloxanos de quatro membros. Portanto, pode-se sugerir que a organização estrutural nesta distância de repetição é proveniente do arranjo de estruturas cíclicas.

Shimajima e colaboradores^[126] estudaram os difratogramas de pós de poli(n-alkilsilsesquioxanos), com grupos alquils constituídos de 14 a 22 átomos de carbono, e propuseram uma estrutura lamelar para estes materiais. Os resultados dos espectros de ^{29}Si CPMAS NMR indicaram a predominância de sítios T^2 , nos polímeros recém-preparados. Com a secagem destes, provavelmente ocorreu a condensação de parte dos grupos silanóis residuais, o que pode ter levado ao colapso da estrutura lamelar.

A distância inter-segmentos de cadeias observada para a amostra T^{Ph} , 11,2 Å, foi próxima à usualmente descrita para amostras de PPSQ, 12,5 Å^[101].

É válido ressaltar a presença de um halo de baixa intensidade nos difratogramas das resinas T^{Oc} e T^{Do} , associado às distâncias de 12,2 e 8,8 Å, respectivamente. Este halo é observado em polímeros como poli(acrilatos de n-alkila), quando o tamanho da cadeia do grupo alkila aumenta. Embora ainda não existam interpretações precisas em relação a esta reflexão na literatura, a sua presença pode sugerir uma estrutura mais organizada para estes materiais.

Os difratogramas dos filmes das resinas TD^L e TD^C encontram-se ilustrados

na Figura 4.25, ao passo que os valores de distâncias de repetição e ângulos de difração estão agrupados na Tabela 4.9. Observou-se valores de 2θ para o halo associado à distância intra-segmentos de cadeias de 4,5 Å para todas as amostras, sugerindo que a introdução de unidades D, de diferentes tamanhos, não interferiu de forma significativa no arranjo básico intra-cadeia. Ou seja, os segmentos D atuaram como pontes entre os domínios constituídos de unidades T. Observou-se apenas uma diminuição na intensidade relativa do halo na região de 2θ de 4 a 8° , proveniente da desorganização inter-segmentos de cadeia imposta pela presença dos segmentos flexíveis e lineares do poli(dimetilsiloxano). A presença de um halo de difração das resinas derivadas de T^{Oc} e T^{Do} , em valores de 2θ intermediários, sugeriu uma certa organização do material, em analogia às resinas T^{Oc} e T^{Do} .

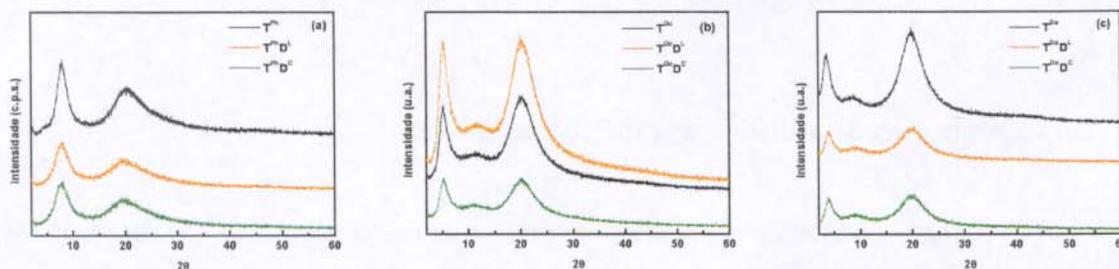


Figura 4.25 Difratomogramas das resinas TD^L e TD^C derivadas de: (a) T^{Ph} ; (b) T^{Oc} ; e (c) T^{Do} (Os difratogramas das resinas T foram inseridos para comparação).

Tabela 4.9 Angulos de difração e distâncias de repetição observados nos difratogramas das resinas TD^L e TD^C.

<i>Amostra</i>	<i>2θ (graus) (distância (A)^(a))</i>	<i>2θ (graus) (distância (A)^(a))</i>	<i>2θ (graus) (distância (A)^(a))</i>
T ^{Oc} D ^L	5 (17,5)	12,1 (7,3)	20,2 (4,4)
T ^{Oc} D ^C	5,1 (17,3)	11,0 (8,0)	20,1 (4,4)
T ^{Do} D ^L	4,0 (22,2)	9,1 (9,8)	19,8 (4,5)
T ^{Do} D ^C	4,0 (22,2)	9,1 (9,8)	19,7 (4,5)
T ^{Ph} D ^L	7,8 (11,4)		19,6 (4,5)
T ^{Ph} D ^C	7,8 (11,4)		19,8 (4,5)

^(a)as distâncias foram calculadas utilizando-se a Lei de Bragg.

4.2.3 Espalhamento de raios-X em baixos ângulos

Como já descrito anteriormente, o espalhamento de raios-X em baixos ângulos ocorre em materiais onde existem flutuações de densidade eletrônica. Recentemente, Redondo e colaboradores^[62] interpretaram as curvas de espalhamento em filmes de siliconas políciclicas, sugerindo que as flutuações de densidade eletrônica são decorrentes de microheterogeneidades estruturais, associadas a regiões com diferentes conectividades entre as unidades de repetição. Raciocínio análogo pode ser aplicado às resinas de silicona do tipo T e TD. No primeiro caso, as regiões com maior densidade de reticulação correspondem àquelas contendo menor quantidade de grupos $\equiv\text{SiOH}$ ou àquelas que apresentam maior quantidade de estruturas cíclicas, constituintes da malha da rede polimérica. Por outro lado, as resinas TD apresentam regiões mais ricas em sítios T e outras mais ricas em sítios D, as quais podem dar origem a nanodomínios com diferentes densidades de reticulação. Deste modo, as flutuações de densidade eletrônica é uma resultante das contribuições de cada

domínio do polissilsesquioxano e do contraste entre as regiões mais ricas em unidades D ou T.

Uma vez que os difratogramas de raios-X sugeriram que o efeito do substituinte ligado ao silício foi mais importante do que o da incorporação de unidades D, optou-se por interpretar as curvas das resinas T e TD feniladas, separadamente das curvas das resinas alquiladas.

4.2.3.1.1 Resinas feniladas

O filme de poli(fenilsilsesquioxano), obtido pelo processo sol-gel, não exibiu espalhamento de raios-X em baixos ângulos, o que indicou a ausência de heterogeneidades estruturais, mesmo considerando-se a presença de grupos silanóis no material. Como discutido anteriormente, a presença destes grupos indica a existência de regiões com menor densidade de reticulação que aquelas provenientes da condensação completa do monômero precursor. Contudo, no caso do PPSQ, estas regiões devem estar distribuídas uniformemente no filme, resultando num material relativamente homogêneo.

As curvas de SAXS das resinas T^{Ph}D^L e T^{Ph}D^C estão ilustradas na Figura 4.26.

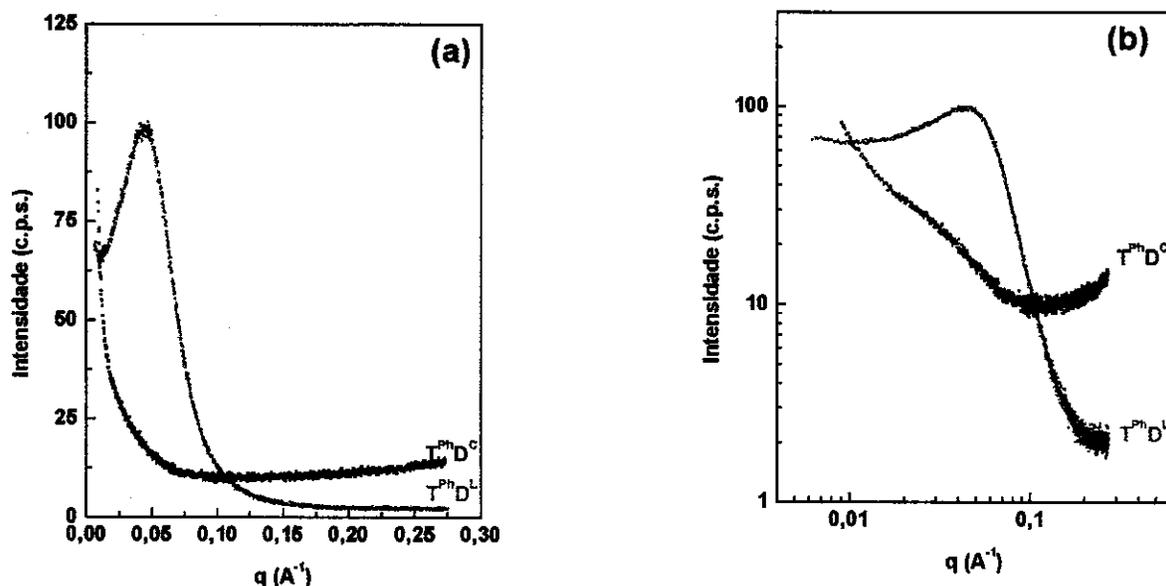


Figura 4.26 Curvas de SAXS das resinas $T^{Ph}D^L$ e $T^{Ph}D^C$: (a) curvas de Intensidade *versus* q , e (b) curvas bilogárfmicas da intensidade em função de q (região de potência).

A curva do material $T^{Ph}D^L$ apresentou um halo com intensidade máxima em q igual a $0,0468 \text{ \AA}^{-1}$, equivalente a uma distância de 135 \AA . A presença deste sugeriu a existência de centros espalhadores concentrados com correlação espacial entre si, correspondente à distância acima descrita.

A resina $T^{Ph}D^C$ exibiu uma curva de SAXS caracterizada por uma queda relativamente abrupta no espalhamento, característica de centros espalhadores polidispersos e distribuídos de forma aleatória no material. Analisando o espalhamento a q tendendo a zero, constatou-se que esta resina exibiu espalhamento mais intenso. Considerando-se que esta região contém informações sobre o tamanho dos centros espalhadores e que a intensidade do sinal é proporcional ao número destes, concluiu-se que esta resina apresentou-se mais rica em centros espalhadores do que a correspondente contendo D^L , apesar destes não apresentarem nenhuma correlação espacial.

Interpretando-se as curvas de logaritmo da intensidade em função do logaritmo do vetor de espalhamento, pôde-se avaliar a dimensão fractal das resinas T^{Ph}D^L e T^{Ph}D^C. A primeira exibiu uma curva com uma faixa linear razoavelmente larga, que permitiu caracterizá-la como um fractal de superfície, com $D_s = 2,2$. Por sua vez, a resina T^{Ph}D^C apresentou uma curva pouco satisfatória, que conduziu ao valor de D_v de 1,3 numa faixa de q muito estreita, tornando a análise do comportamento de fractal de volume meramente especulativa. Entretanto este valor sugere uma estrutura bastante linearizada, a qual pode ser constituídas por ciclos, ricos em unidades $C_6H_5SiO_{3/2}$, conectados por segmentos de cadeias lineares. Estes dados encontram-se ilustrados na Tabela 4.10

Tabela 4.10 Valores de distância de correlação, R , dimensão fractal de volume, D_v , e de superfície, D_s , para as resinas T^{Ph}D^L e T^{Ph}D^C.

<i>Resina</i>	<i>R (Å)</i>	<i>D_v</i>	<i>D_s</i>
T ^{Ph} D ^L	135	-	2,2
T ^{Ph} D ^C	-	1,3	-

4.2.3.1.2 Resinas alquiladas

As curvas de SAXS das resinas T e TD alquiladas exibiram halos com valores de q variando de 0,26 a 0,36 Å⁻¹, referentes às distâncias inter-segmentos de cadeias, conforme ilustrado na Figura 4.27. A Tabela 4.11 ilustra os valores de vetor de espalhamento no máximo do halo de difração e as correspondentes distâncias de repetição. A curva de SAXS da resina T^{Do}D^C não foi estudada pelo fato desta não ter sido obtida como um filme auto-suportado.

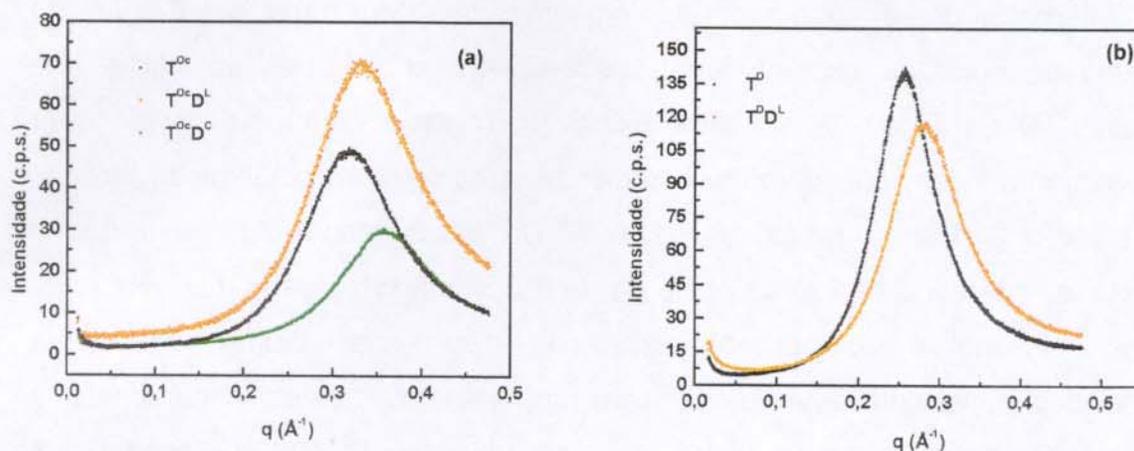


Figura 4.27 Curvas de SAXS das resinas alquiladas: (a) T^{Oc}, T^{Oc}D^L e T^{Oc}D^C, e (b) T^{Do} e T^{Do}D^L.

Tabela 4.11 Valores de vetor de espalhamento (Å⁻¹) no máximo do halo e distâncias de repetição (Å) das resinas T, TD^L e TD^C alquiladas.

<i>amostra</i>	<i>q máximo (Å⁻¹)</i>	<i>Distância de repetição (Å)</i>
T ^{Oc}	0,32	19,8
T ^{Oc} D ^L	0,33	19,0
T ^{Oc} D ^C	0,36	17,5
T ^{Do}	0,26	24,5
T ^{Do} D ^L	0,28	22,3

Observou-se um aumento da distância de repetição com o aumento da cadeia do grupo alquila da unidade T, o que refletiu o efeito do tamanho deste grupo no empacotamento das cadeias. Observando-se os valores de intensidade do espalhamento de raios-X no máximo dos halos, notou-se que as resinas derivadas do OTES espalharam menos raios-X do que os materiais correspondentes contendo grupos n-dodecil, sugerindo menor organização das resinas contendo substituintes menos volumosos. Este fato é reforçado pela maior

largura dos halos observados nas curvas das resinas derivadas de T^{Oc}. Outra observação que também pode ser feita é que o espalhamento a q tendendo a zero foi maior para as resinas derivadas do DTES, sugerindo maior número de heterogeneidades estruturais nestas. Este maior contraste também pode estar relacionado às diferenças de densidade eletrônica entre os domínios constituídos por grupos n-dodecil e a rede de siloxanos, conforme será discutido no item 4.2.5.2. O perfil das curvas de SAXS destas resinas não permitiu o tratamento das mesmas na região de Potência. Entretanto, as curvas ilustradas na Figura 4.26 foram particularmente úteis para a análise do espaçamento intercadeias, visto que a determinação desta grandeza por XRD é duvidosa, devido à dificuldade de se obter difratogramas confiáveis em valores baixos de 2θ .

4.2.4 Análise morfológica dos filmes das resinas

A morfologia das superfícies de fratura criogênica dos filmes das resinas T foi analisada por FEM, sendo apresentadas na Figura 4.26. A superfície da fratura da amostra T^{Ph} foi caracterizada pela ausência de poros ou de separação de fase, e com ondulações típicas de materiais à base de polissiloxanos, sendo dominada por linhas muito bem definidas, que podem ser associadas à propagação da fratura. Como a fratura foi efetuada sem controle da força aplicada, não se pode discutir o mecanismo da mesma. A micrografia (b) ilustra uma região representativa da superfície da fratura, observada em um maior aumento, notando-se que este material é pouco rugoso.

A superfície da fratura dos filmes das resinas T^{Oc} e T^{Do} apresentaram, de um modo geral, o mesmo padrão observado no filme de T^{Ph}. Entretanto, as linhas de propagação da fratura nos primeiros são menos nítidas, conforme demonstram as micrografias. Com relação ao padrão de rugosidade da superfície, também não se observou variação considerável nos filmes destas resinas.

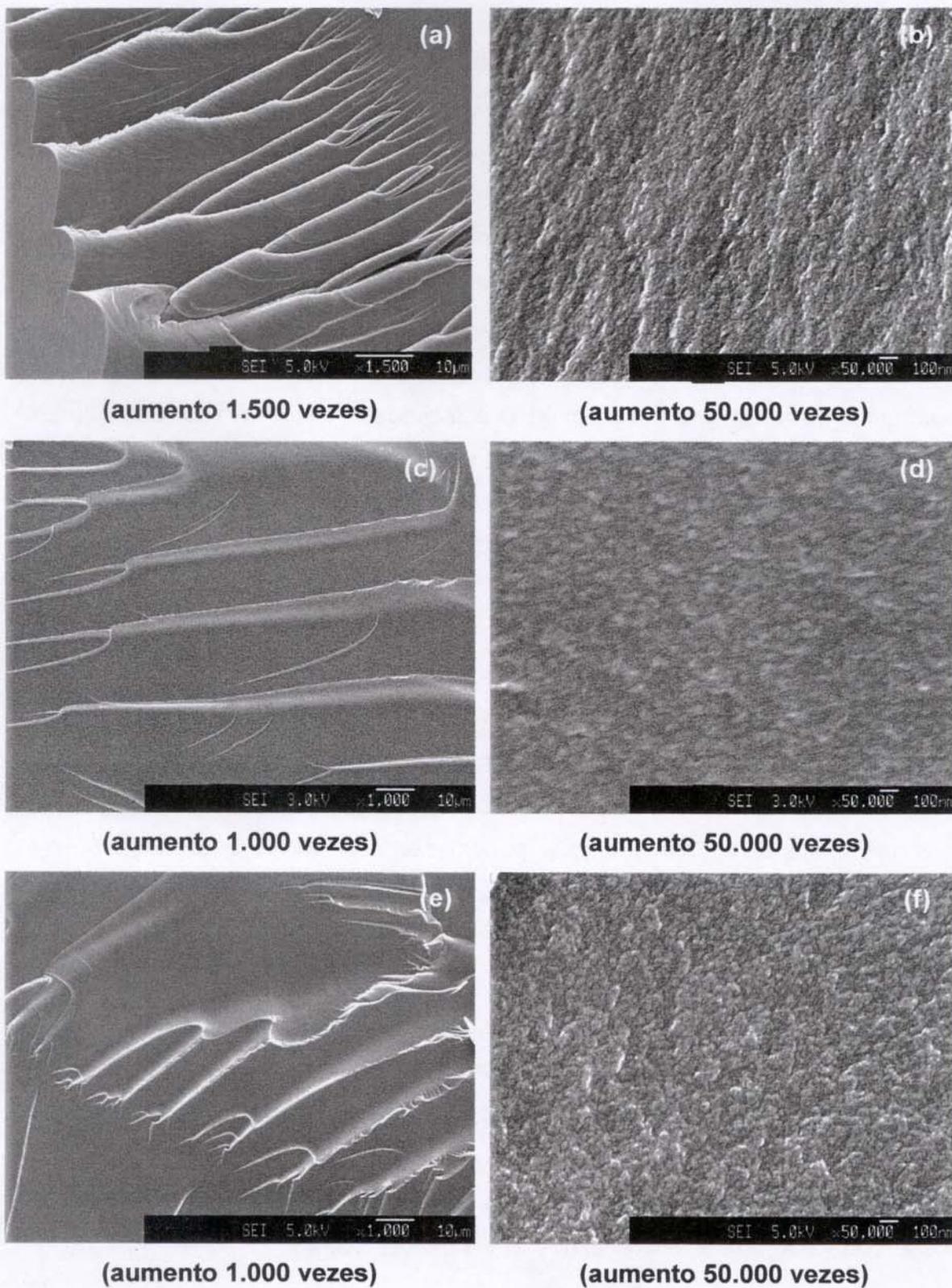


Figura 4.28 Micrografias de FEM de : (a) e (b), T^{Ph} ; (c) e (d) e T^{Oc} ; (e) e (f) T^{Do} .

A introdução de unidades D nas resinas T alterou consideravelmente a morfologia dos filmes. As micrografias da resina T^{PhD^L}, apresentadas na Figura 4.29, ilustram bem esse fato. A morfologia da superfície da fratura desta resina é caracterizada por esfoliamento, como ilustrado pela micrografia (a). As linhas de propagação da fratura divergem de centros distribuídos por toda a amostra, o que contrastou com a morfologia observada para a amostra T^{Ph}. Essa característica é, normalmente, atribuída a pontos de tensão no material, durante a fratura.

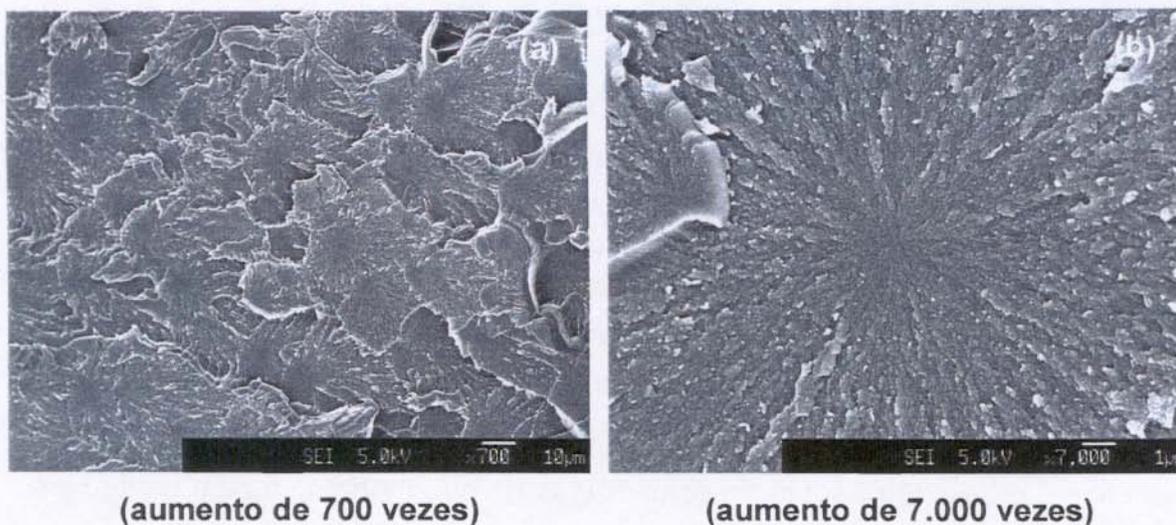


Figura 4.29 Micrografias de FEM da resina T^{PhD^L}.

A morfologia da superfície da fratura da resina T^{PhD^C} também foi investigada por FEM, sendo ilustrada pelas micrografias da Figura 4.30. Observou-se um padrão de superfície semelhante à T^{PhD^L}, embora as características de esfoliamento e as linhas de propagação da fratura sejam bem menos marcantes. Todavia, a superfície da fratura é mais lisa.

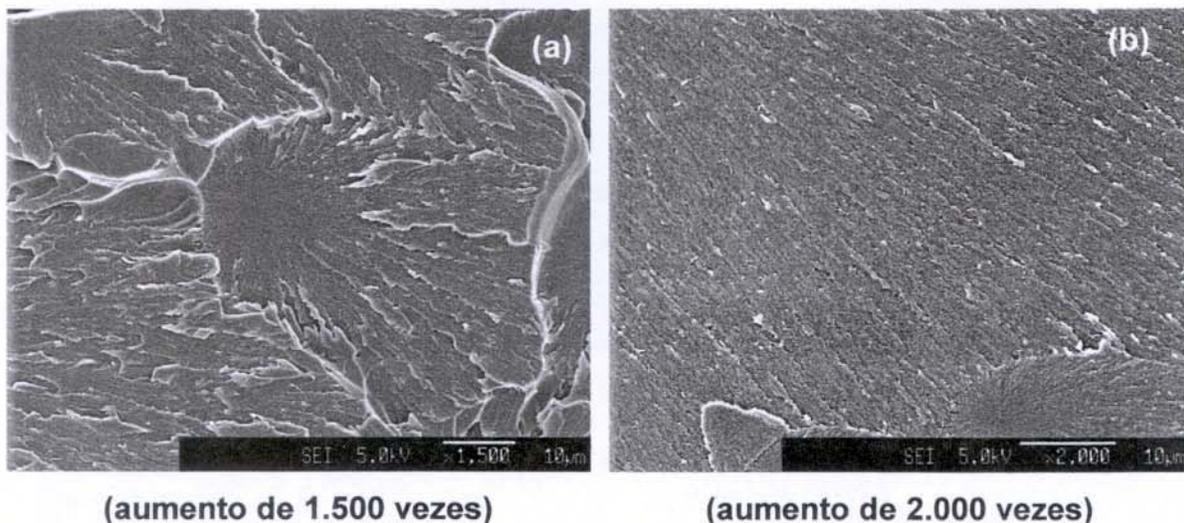


Figura 4.30 Micrografias da resina $T^{Ph}D^C$.

Nas Figuras 4.31 e 4.32, são apresentadas as micrografias dos filmes resinas TD^L e TD^C alquiladas, onde também se observou a ausência de poros e de separação de fases. Convém lembrar que a resina $T^{D^0}D^C$ não foi obtida na forma de um filme, o que não permitiu a comparação de sua morfologia com as demais resinas.

A introdução de segmentos D^L na resina T^{O^C} levou a uma morfologia semelhante à observada pela introdução destes segmentos em T^{Ph} , ou seja, um padrão de superfície de fratura com esfoliamento, embora pouco acentuado. Este fato não foi observado em $T^{D^0}D^L$, que apresentou uma morfologia com linhas de propagação de fratura razoavelmente definidas. A superfície de fratura do material $T^{O^C}D^C$ apresentou comportamento similar.

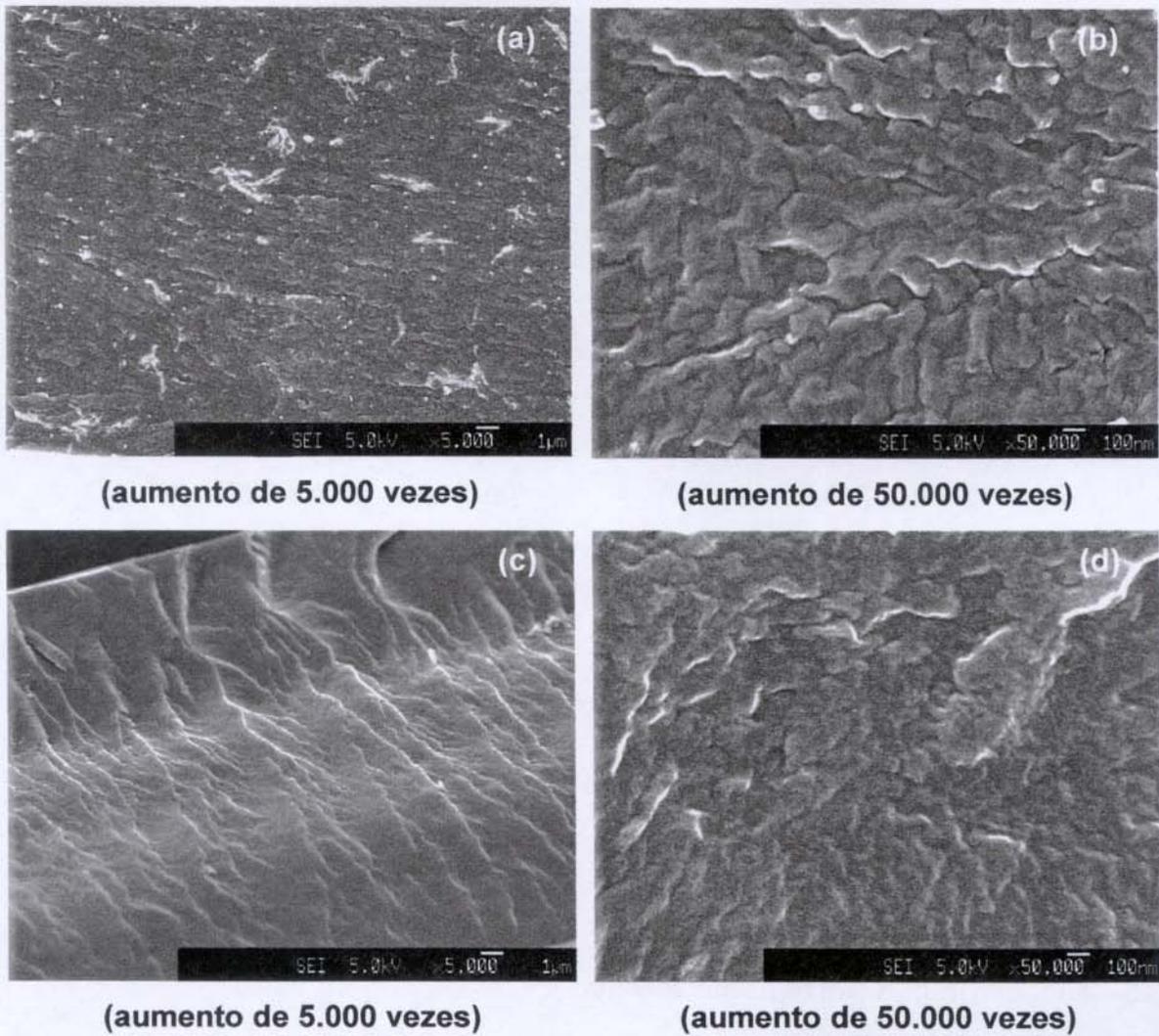


Figura 4.31 Micrografias de FEM de: (a) e (b) T^{OcD^L} e (c) e (d) T^{OcD^C} .

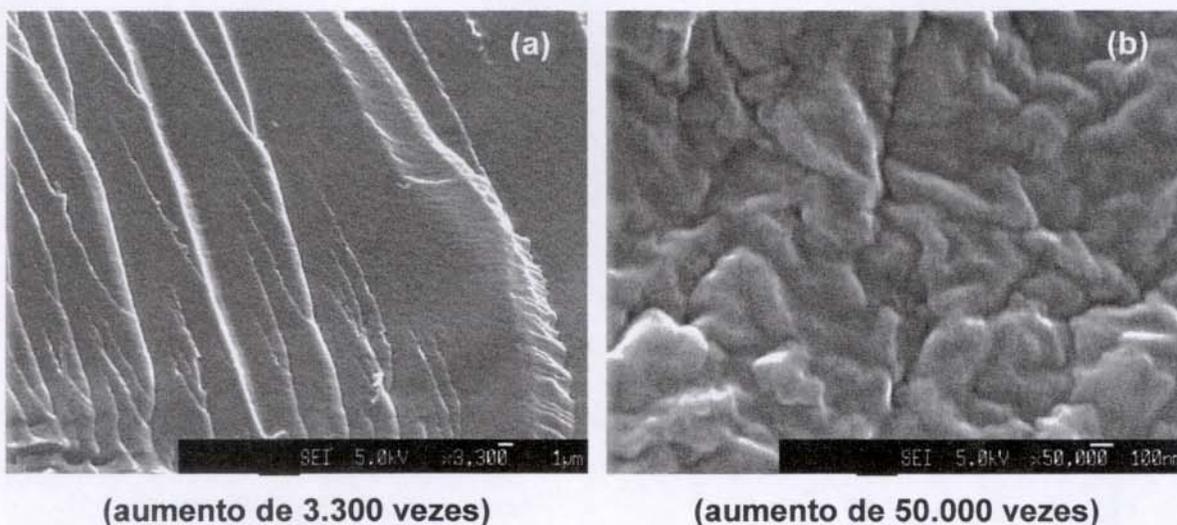


Figura 4.32 Micrografias da resina T^{Do}D^L.

A rugosidade dos filmes das resinas TD alquiladas foi maior do que a dos correspondentes T^{Ph}D. Entretanto, a introdução de segmentos D^L acentuou esta característica, conforme esperado.

4.2.5 Análise do comportamento térmico

4.2.5.1 Estabilidade térmica

O processo de decomposição térmica dos polissilsesquioxanos se dá inicialmente através de reações de condensação dos grupos silanóis residuais, seguida da ativação das ligações C-H e Si-C dos substituintes, e eliminação de espécies orgânicas voláteis, resultando na formação de um resíduo de oxcarbeto de silício^[126]. Por sua vez, o poli(dimetilsiloxano), e outras siliconas lineares, sofrem decomposição térmica através de processos de degradação, induzida pela presença de grupos silanóis residuais, ou por rearranjos da cadeia flexível^[30,127]. O processo de degradação das resinas estudadas mostrou-se dependente tanto da natureza dos substituintes orgânicos ligados ao silício, quanto da composição destas. Entretanto, as resinas T apresentaram estabilidades semelhantes até

350°C, conforme pode ser observado na Figura 4.33, o que é reflexo das porcentagens relativamente próximas de grupos T² residuais nestes materiais. A resina T^{Ph} apresentou uma curva de TG distinta das análogas alquiladas, com a presença de duas etapas de decomposição. É interessante observar que a 600°C o resíduo desta resina já é cerâmico e esta conversão é de aproximadamente 65% sendo, portanto, melhor candidata a precursor cerâmico. Por outro lado, as resinas T^{Oc} e T^{Do} apresentaram um processo de degradação constituído por apenas uma etapa, correspondente à perda de 80% de massa.

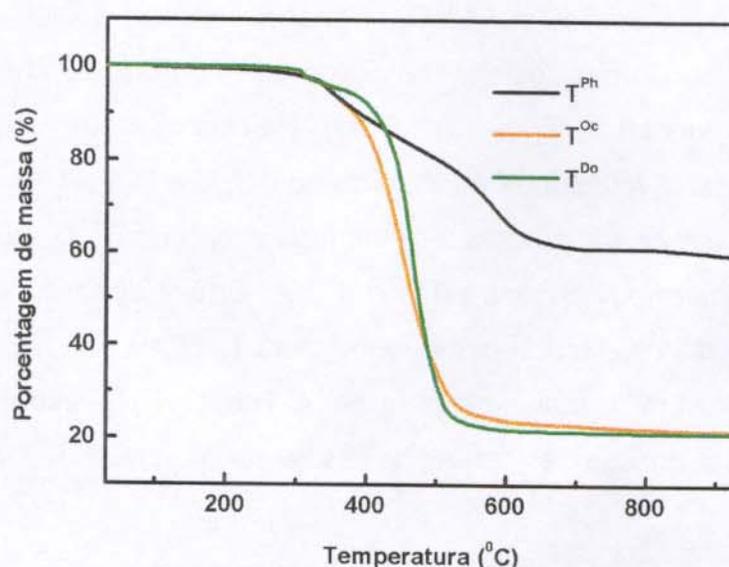


Figura 4.33 Curvas de TG das resinas T^{Ph}, T^{Oc} e T^{Do}.

A introdução de segmentos D na resina T^{Ph} praticamente não alterou o processo de degradação até 350°C, conforme pode ser observado na Figura 4.34. Entretanto, de 350 a 450°C observou-se menor estabilidade térmica para o material T^{PhD^L}, o que pode estar associado à formação de ciclos voláteis, através de rearranjos inter- e intracadeias de PDMS. Werlang e colaboradores^[127] descreveram que oligômeros lineares de siloxanos, com dimensões maiores ou iguais a tetrâmeros exibem degradação térmica similar à do PDMS. Este fato foi

confirmado pela resina $T^{Ph}D^C$, a qual apresentou estabilidade superior à $T^{Ph}D^L$ nesta faixa de temperatura, sugerindo a presença de segmentos lineares de siloxanos com dimensões menores que tetrâmeros, ou seja, que o TMDDES não sofreu auto-condensação nas condições experimentais empregadas na obtenção deste material.

As curvas da derivada da perda de massa em relação à temperatura, das resinas feniladas apresentaram dois picos que podem ser associados aos seguintes eventos: temperatura onde ocorre a velocidade máxima de condensação de grupos T^2 residuais e rearranjos dos segmentos lineares de polissiloxanos, na faixa de 340 a 450 $^{\circ}C$; temperatura onde ocorre a velocidade máxima de mineralização das resinas, de 500 a 600 $^{\circ}C$. Pode-se confirmar que a introdução de segmentos longos de PDMS também afetou este segundo processo, deslocando a velocidade máxima de 586 $^{\circ}C$, em T^{Ph} , a 530 $^{\circ}C$, em $T^{Ph}D^L$. Por sua vez, notou-se que o processo de mineralização de $T^{Ph}D^C$ aconteceu em uma temperatura intermediária entre T^{Ph} e $T^{Ph}D^L$. Em relação à quantidade de resíduo a 930 $^{\circ}C$ observou-se a seguinte sequência $T^{Ph}D^C > T^{Ph} > T^{Ph}D^L$, fazendo de $T^{Ph}D^C$ o precursor cerâmico mais interessante. A Tabela 4.12 ilustra os principais resultados obtidos na análise das curvas de TG da série de resinas feniladas.

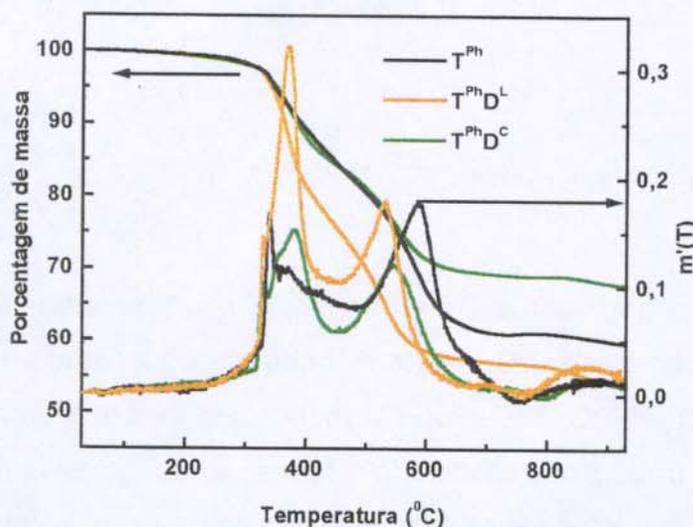


Figura 4.34 Curvas de TG e DTG das resinas T^{Ph} , $T^{Ph}D^L$ e $T^{Ph}D^C$.

Tabela 4.12 Alguns dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG das resinas T^{Ph} , $T^{Ph}D^L$ e $T^{Ph}D^C$.

Amostra	Perda de massa até 350°C (%)	Perda de massa até 500 °C (%)	Grau de condensação	Razão D:T	$T_{m\acute{a}x}^{(a)}$
T^{Ph}	5	20	81	0	586
$T^{Ph}D^L$	6	30	98	20:80	530
$T^{Ph}D^C$	5	19	100	50:50	543

^(a) $T_{m\acute{a}x}$: temperatura de maior velocidade de decomposição

As curvas de TG para as resinas alquiladas encontram-se ilustradas na Figura 4.35. A estabilidade térmica das resinas TD^L alquiladas mostrou-se comparável às correspondentes resinas T. A estabilidade térmica até 350°C também foi comparável às resinas derivadas de T^{Ph} . Entretanto, a perda de massa até 500°C foi significativamente maior, conforme descrito na Tabela 4.13. A menor estabilidade nesta última faixa de temperatura é reflexo da cadeia alifática ligada ao silício. Analisando-se os perfis da derivada da perda de massa em função da temperatura para as resinas TD alquiladas, não podem ser distinguidos os mesmos processos enumerados para $T^{Ph}D$, sugerindo que a condensação, os rearranjos dos segmentos lineares de siloxanos e a mineralização ocorrem quase concomitantemente. A temperatura de velocidade máxima de mineralização para $T^{O^c}D^L$, não foi deslocada para valores menores que em T^{O^c} , sugerindo um processo distinto daquele que ocorre em $T^{Ph}D^L$. O mesmo comportamento foi observado para a resina $T^{D^o}D^L$.

As resinas TD^C alquiladas apresentaram menor estabilidade térmica até 350°C que as correspondentes TD^L . Este comportamento inesperado pode ser associado à presença de oligômeros de dimetilsiloxano, ou a ciclos de quatro membros, provenientes da hidrólise e auto-condensação do TMDES. A perda de massa até 350°C foi diretamente proporcional à porcentagem de unidades D, nas resinas alquiladas, o que não se observou para as correspondentes feniladas.

Este fato foi mais expressivo em $T^{D^0D^C}$, que apresentou um pico por volta de 200°C , na curva de derivada da massa em função da temperatura.

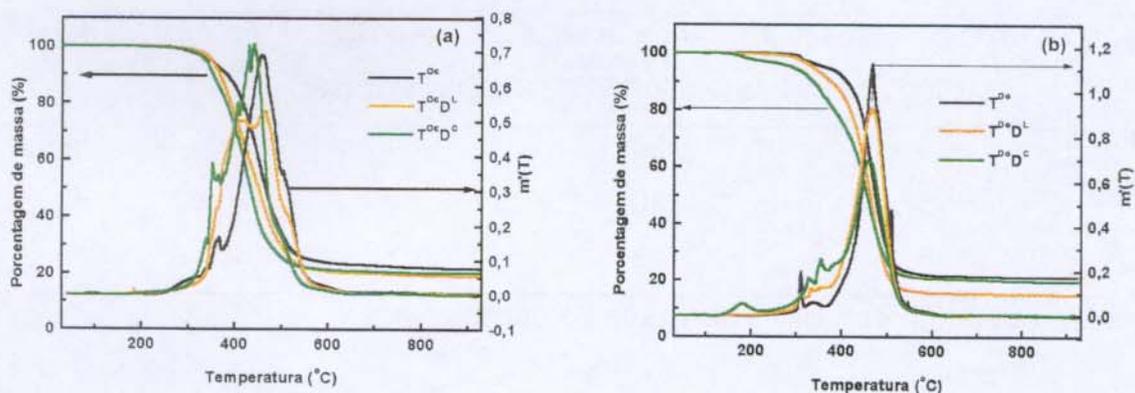


Figura 4.35 Curvas de TG e DTG das resinas alquiladas: (a) T^{O^c} , $T^{O^cD^L}$ e $T^{O^cD^C}$ e (b) T^{D^0} , $T^{D^0D^L}$ e $T^{D^0D^C}$.

Tabela 4.13 Alguns dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG das resinas T , TD^L e TD^C alquiladas.

Amostra	Perda de massa até 350°C (%)	Perda de massa até 500°C (%)	Grau de condensação	Razão D:T	$T_{\text{máx}}^{(a)}$
T^{O^c}	5	65	85	0	455
$T^{O^cD^L}$	5	70	86	20:80	395; 461 ^(b)
$T^{O^cD^C}$	10	74	93	40:60	435
T^{D^0}	4	68	88	0	467
$T^{D^0D^L}$	7	77	96	20:80	465
$T^{D^0D^C}$	12	73	93	40:60	458

^(a) $T_{\text{máx}}$: temperatura de maior velocidade de decomposição, ^(b) dois processos ocorrem aproximadamente na mesma velocidade,

4.2.5.2 Caracterização por DSC

A técnica de DSC foi empregada para a análise das possíveis relaxações primárias (transição vítrea, fusão, cristalização) das resinas. As curvas obtidas para T^{Ph} , $T^{\text{PhD}^{\text{L}}}$ e $T^{\text{PhD}^{\text{C}}}$ foram caracterizadas por relaxações largas, associadas a um espectro difuso de relaxações, a temperaturas superiores a -75°C . Isto é reflexo de uma estrutura bastante rica em heterogeneidades, associadas a pontos com regiões com diferentes densidades de reticulação. As curvas de DSC destas resinas encontram-se ilustradas na Figura 4.36.

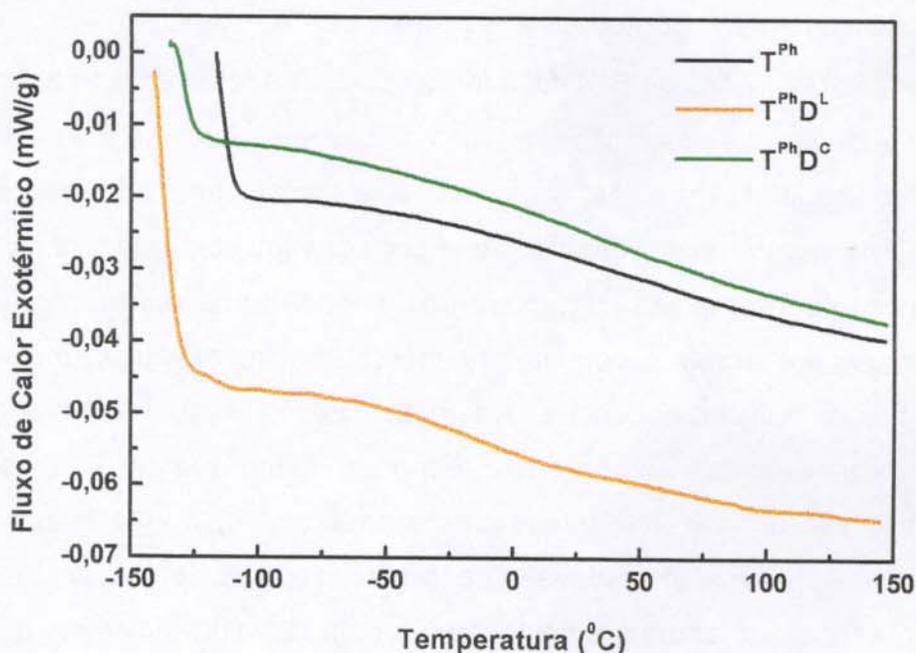


Figura 4.36 Curvas de DSC das resinas T^{Ph} , $T^{\text{PhD}^{\text{L}}}$ e $T^{\text{PhD}^{\text{C}}}$.

As curvas de DSC das resinas contendo grupos n-octil encontram-se ilustradas na Figura 4.37. Nestas pôde-se observar uma inflexão, ou seja, uma alteração na linha de base, característica de uma transição vítrea, a qual é

observada em materiais amorfos ou na fase amorfa de materiais parcialmente cristalinos, e reflete um ganho na mobilidade das cadeias. Qualitativamente esta transição pode ser compreendida como o início de um movimento a nível molecular a longa distância. Enquanto abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , os movimentos se restringem a grupos de um a quatro átomos da cadeia principal. Acima desta temperatura, o número de átomos com energia térmica suficiente para se movimentar varia entre 10 e 100. No poli(dimetilsiloxano), por exemplo, esse número é igual a 40, ao passo que para o poli(estireno), este número se encontra entre 40 e 100^[128].

Observou-se uma dependência pouco significativa da T_g com a composição, sendo de aproximadamente -65°C , -63°C e -70°C para T^{oc} , $T^{\text{ocD}^{\text{L}}}$ e $T^{\text{ocD}^{\text{C}}}$, respectivamente. Contudo, a largura desta transição, ΔL , foi de respectivamente 18°C , 27°C e 19°C . O valor de ΔL está diretamente relacionado à distribuição de tempos de relaxação dos segmentos de cadeia. Regiões contendo segmentos de cadeias mais flexíveis, ou seja, com menor densidade de reticulação apresentaram maior mobilidade e, por conseguinte, um menor valor de T_g . Polímeros contendo regiões com diferentes densidade de reticulação, exibem heterogeneidades estruturais e, conseqüentemente, transições vítreas mais largas do que polímeros mais homogêneos. Neste sentido, o comportamento exibido pelas resinas acima está de acordo com o esperado, visto que em $T^{\text{ocD}^{\text{L}}}$ espera-se um maior número de heterogeneidades estruturais, devido à presença de longos segmentos lineares de unidades D e, por conseguinte, uma transição mais larga^[128]. A presença de apenas uma transição bem definida indicou a ausência de separação de fases nestas resinas.

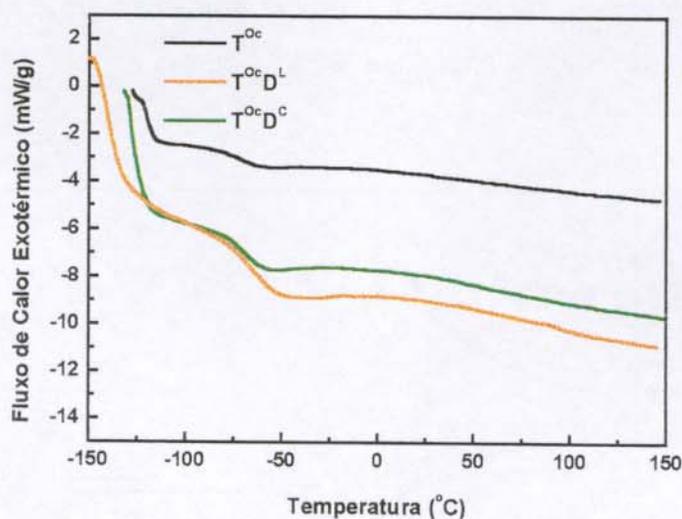


Figura 4.37 Curvas de DSC das resinas T^{Oc} , $T^{Oc}D^L$ e $T^{Oc}D^C$.

Em polímeros orgânicos como poli(4-alkil-estirenos) e poli(metacrilatos de n-alkila), observou-se um decréscimo no valor da T_g com o aumento da cadeia do grupo n-alkila lateral^[129]. Este comportamento pode ser compreendido como um aumento no espaçamento entre as cadeias do polímero, ou seja, de volume livre, imposto pela presença do substituinte orgânico volumoso, permitindo que as macromoléculas se movam independentes umas das outras, resultando num abaixamento da T_g , efeito conhecido como plastificação interna^[129]. Comparando-se as curvas para as correspondentes resinas derivadas de T^{Ph} e T^{Oc} , não se observou efeito significativo da plastificação interna que poderia ser promovida pelos grupos n-octil.

Os materiais T^{Do} , $T^{Do}D^L$ e $T^{Do}D^C$ exibiram curvas de DSC caracterizadas por uma transição de primeira ordem em $-0,7$; $-0,8$ e $-7^{\circ}C$, respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 4.38. Esta transição, em uma primeira análise, pode ser atribuída à fusão do material. Os valores de entalpia de fusão determinados encontram-se na faixa de 30 a 40 J/g e podem ser atribuídos a esse tipo de

relaxação. Outra evidência para esta atribuição foi a reversibilidade do processo, evidenciada pelas curvas de resfriamento destas amostras, as quais apresentam um pico exotérmico, associado à cristalização do material.

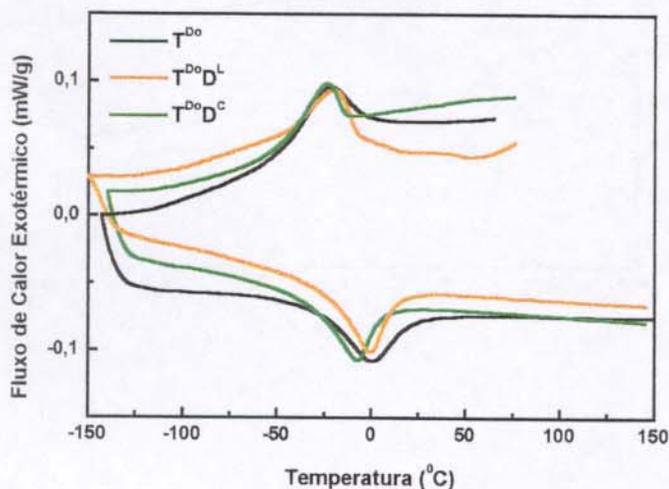


Figura 4.38 Curvas de DSC das resinas T^{Do} , T^{DoD^L} e T^{DoD^C} .

As curvas de DSC para os materiais T^{Do} , T^{DoD^L} e T^{DoD^C} também foram obtidas empregando-se taxas de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e estão ilustradas na Figura 4.39. Observou-se também que as temperaturas de fusão e cristalização, ilustradas na Tabela 4.14, tornaram-se cada vez mais próximas à medida que o aquecimento e o resfriamento foram conduzidos mais lentamente, indicando que estas transições ocorreram próximas do equilíbrio.

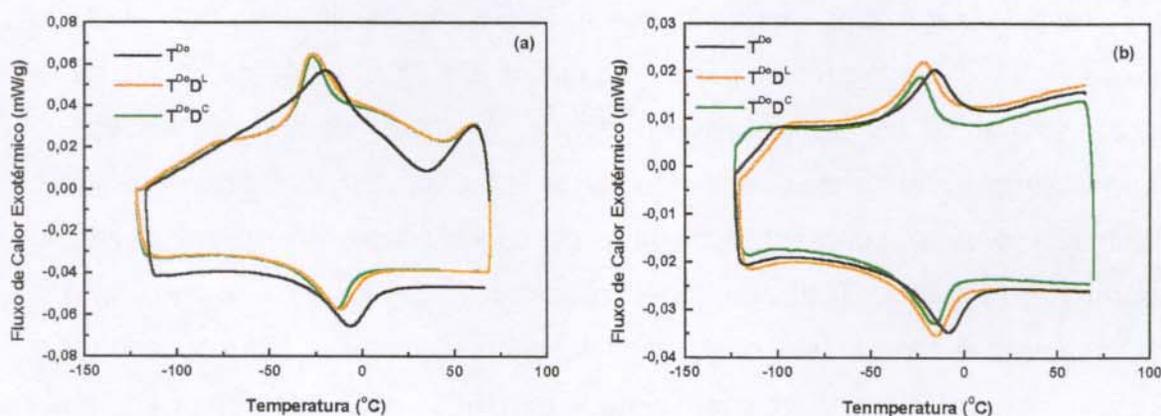


Figura 4.39 Curvas de DSC das resinas T^{Do} , $T^{Do}D^L$ e $T^{Do}D^C$, empregando-se taxas de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ (a) e de $5^{\circ}C/min$ (b).

Tabela 4.14 Temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c) dos domínios de grupos n-dodecil para as resinas derivadas de T^{Do} , em diferentes taxas de aquecimento, ilustradas como índices.

Amostra	T_m^{20} ($^{\circ}C$)	T_c^{20} ($^{\circ}C$)	T_m^{10} ($^{\circ}C$)	T_c^{10} ($^{\circ}C$)	T_m^5 ($^{\circ}C$)	T_c^5 ($^{\circ}C$)
T^{Do}	-0,7	-21,4	-6,2	-20	-8,6	-15,8
$T^{Do}D^L$	-0,8	-20,0	-12,0	-27,0	-15,0	-22,0
$T^{Do}D^C$	-7	-23,6	-14,0	-26,5	-15,8	-23,8

A fusão de polímeros pode ser observada em uma série de experimentos. Para polímeros lineares e ramificados, o material se liqüefaz e flui. Contudo, há muitas complicações possíveis, que podem tornar a interpretação deste fenômeno difícil. O estado líquido pode não ser tão nítido devido à alta viscosidade de líquidos poliméricos. No caso de polímeros reticulados pode não haver escoamento. A fusão pode ser identificada pela diferença de índice de refração entre a fase cristalina e a amorfa, sendo que o polímero se torna mais

transparente acima da fusão. A difração de raios-X é uma das melhores técnicas para se caracterizar a fusão, uma vez que após a fusão os difratogramas evoluem de picos finos e bem definidos, característicos da fase cristalina, para halos difusos, característicos de materiais amorfos. Medidas de volume específico também podem ser efetuadas para caracterizar a fusão, visto que esta transição é de primeira ordem, apresentando uma descontinuidade nesta grandeza na temperatura de fusão. Todavia, imperfeições e variações nos tamanhos dos cristalitos, podem tornar esta descontinuidade menos nítida. A fusão pode ser estudada por métodos térmicos, sendo a DSC uma das técnicas mais empregadas^[128].

Com o objetivo de analisar as mudanças estruturais em baixas temperaturas e complementar os estudos efetuados por DSC, foram obtidos difratogramas das resinas T^{Do} e T^{Do}D^C na forma de pó, num intervalo de temperatura de -73 a 27°C, os quais se encontram na Figura 4.39. Estes difratogramas apresentaram halos bem definidos, que evidenciam uma alta organização destes materiais nas distâncias de repetição encontradas nos intervalos de 23,9 a 24,2 Å, 10,5 a 12,6 Å e 4,2 a 4,4 Å. Pode-se observar um estreitamento nestes halos, o qual foi indicativo do aumento no tamanho das regiões com ordenamento a estas distâncias com a diminuição da temperatura em que foi feita a análise.

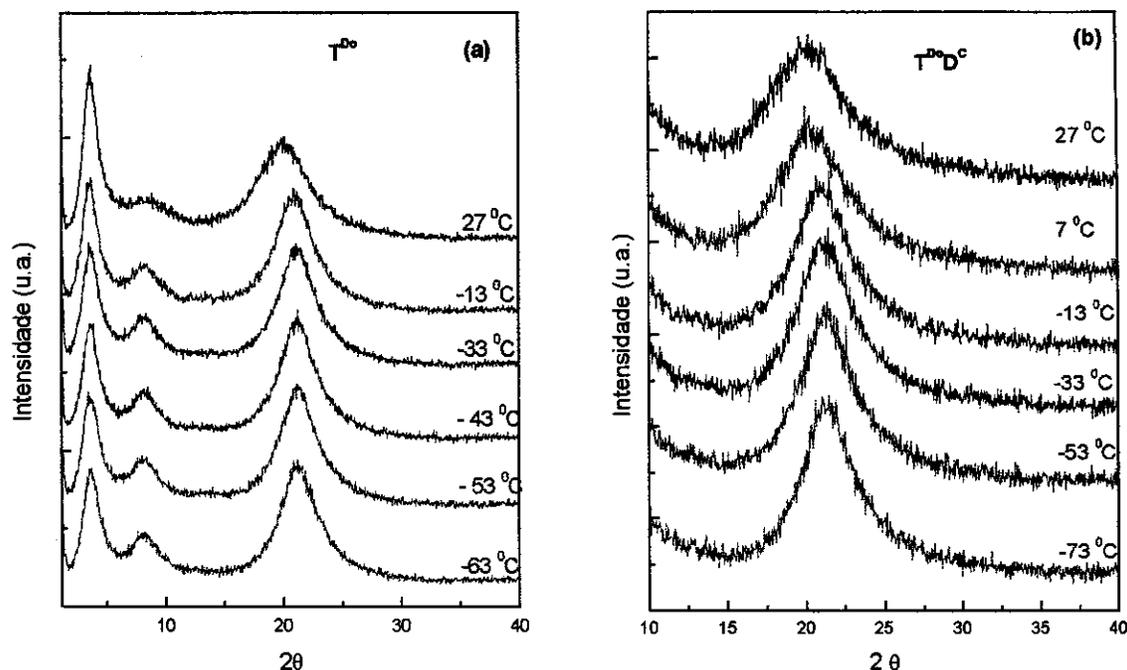


Figura 4.40 Difrátogramas de raios-X de pós das resinas T^{Do} (a) e T^{DoD^C} (b), obtidos em diferentes temperaturas.

Mi e Stern^[64] estudaram o difratograma de raios-X de filmes de PPSQ e associaram o espaçamento de 4,6 Å ao diâmetro de ciclotetrassiloxanos, assumindo que a proposta estrutural de Brown estivesse correta. Cálculos teóricos foram efetuados em nosso grupo, empregando-se o software HyperchemTM, e previram que este diâmetro também poderia ser observado em ciclos maiores. Deste modo, a presença deste halo poderia estar associada a uma organização estrutural proveniente de ciclos contendo 4, 5 ou 6 unidades de Si-O. O tamanho destas regiões organizadas foi estimado aplicando-se a equação de Scherrer^[102] ao halo citado acima. Observou-se que para a resina T^{Do} o valor obtido variou entre 20 Å (27 °C) e 23,9 Å (-63 °C), ao passo que para T^{DoD^C} essa variação foi de 17,5 a 22,1 Å em intervalo de temperatura próximo, indicando que existe uma maior organização estrutural em temperaturas mais baixas para ambas as resinas. A resina T^{DoD^C} apresentou-se menos ordenada do que T^{Do} , conforme pode ser observado na Figura 4.41. Esta desorganização é imposta pela presença de

unidades D^C , que contribuíram para a linearização e conseqüente amorfização dos domínios de polissilsesquioxanos.

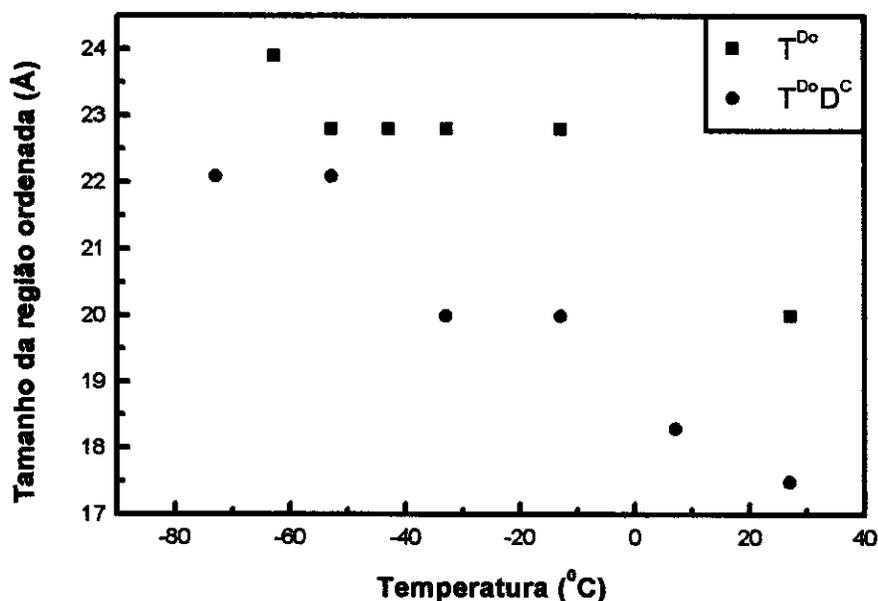


Figura 4.41 Variação do tamanho da região ordenada com a temperatura para as resinas T^{Do} e $T^{Do}D^C$.

As transições primárias em polissiloxanos^[130], oligômeros de siloxanos^[131], silanóis^[131] e ciclossiloxanos^[131] vêm sendo exaustivamente estudadas. Em muitos compostos têm sido observadas transições sólido-líquido cristalino. Especialmente em alguns diorganossilanodióis e compostos correlacionados têm se observado que as interações de ponte de hidrogênio entre os grupos silanóis não são completamente rompidas após a fusão destes materiais^[131]. Deste modo, resta alguma organização à curta distância, mediada pelas interações intermoleculares mais fortes.

O livre escoamento do material acima da temperatura de fusão é impedido tanto pelo entrelaçamento entre os segmentos mais lineares de cadeia, quanto pelos pontos de reticulação destas resinas.

4.2.6 Considerações parciais

Com base nos resultados descritos nas seções anteriores pode-se salientar os seguintes pontos:

- ✓ O processo sol-gel mostrou-se viável para a obtenção de filmes auto-suportados constituídos de polissilsesquioxanos ou de resinas mistas TD^L ou TD^C, variando de transparentes a translúcidos e livres de trincas;
- ✓ O uso do DBTDA conduziu à formação de materiais com bons graus de condensação, apesar da baixa reatividade dos precursores OTES e DTES;
- ✓ Em relação às resinas TD^L observou-se uma boa concordância entre a formulação inicial e final das mesmas. Por sua vez, nas resinas TD^C alquiladas foi observada uma porcentagem de TMDES menor do que a inicial, indicando a volatilização deste monômero durante o tratamento pós-cura destes materiais.
- ✓ As resinas exibiram boa organização estrutural, evidenciada pelos halos bem definidos dos difratogramas de raios-X, especialmente na distância de 4,6 Å;
- ✓ As curvas de SAXS das resinas alquiladas apresentaram halos referentes às distâncias inter-segmentos de cadeia. A presença de um halo também foi observada na curva de T^{Ph}D^L, evidenciando a presença de centros espalhadores concentrados e com correlação espacial à distância de 135 Å. A resina T^{Ph}D^C apresentou uma curva característica de materiais contendo centros espalhadores de tamanhos polidispersos. O filme T^{Ph} não apresentou espalhamento de raios-X, indicando a alta homogeneidade deste material, apesar da presença de grupos ≡SiOH residuais, correspondentes a regiões com menor densidade de reticulação;
- ✓ A morfologia da superfície de fratura das resinas T apresentou apenas ondulações características de materiais à base de polissiloxanos, sem indícios de porosidade ou separação de fases. Nas resinas TD observou-se esfoliamento e presença de pontos de tensão durante a fratura, principalmente no derivados fenilados;
- ✓ A estabilidade térmica das resinas foi boa, mesmo com a incorporação de segmentos de PDMS, que conferiu maior flexibilidade ao material. Entretanto,

para as resinas TD^C alquiladas notou-se uma queda acentuada na estabilidade, atribuída a auto-condensação do TMDES gerando ciclos D₄ ou cadeias oligoméricas de dimetilsiloxano;

- ✓ Enquanto as resinas derivadas de T^{Ph} apresentaram um espectro largo de relaxações, a temperatura maiores que -75^oC, as derivadas de T^{Oc} e T^{Do} exibiram uma transição vítrea e um processo de fusão bem definidos, indicando que o substituinte dos sítios T pode alterar de modo significativo as propriedades finais do material.

5 Conclusões

No presente trabalho foram obtidas amostras de PPSQ por diferentes rotas experimentais. Estas amostras apresentaram de modo geral boa estabilidade térmica e, no caso da amostra PCd, morfologia contendo esferas. Contudo, a preparação deste polímero em meio aquoso levou à formação de um material pouco solúvel, inadequado para as aplicações descritas para o PPSQ na literatura, que envolvem revestimentos para dispositivos que requerem alta temperatura. A preparação do PPSQ pelo processo sol-gel foi, sem dúvida, a mais simples do ponto de vista experimental, gerando um material bastante rígido e, também, pouco solúvel. Contudo, a estabilidade térmica mostrou-se menor do que para amostras obtidas pela rota tradicional do refluxo azeótropico, a qual produziu um material solúvel e com alta estabilidade térmica.

A maior contribuição dada por esta parte do trabalho foi em relação aos aspectos estruturais para as diferentes amostras de PPSQ, que permitiram dar um novo enfoque à interpretação dos difratogramas de raios-X destes materiais, comprovando-se que materiais com maior grau de condensação apresentam maior organização estrutural.

Em relação às resinas T e TD alquiladas foram observadas propriedades interessantes como boa estabilidade térmica e homogeneidade macro e microscópicas. Contudo, os filmes obtidos foram frágeis o que limita a sua aplicabilidade. Devido à alta densidade de reticulação do PPSQ, não foi descrita

até o presente momento, a existência de relaxações primárias bem definidas para este material. Por sua vez, T^{Oo} apresentou uma transição vítrea bem definida, ao passo que T^{Do} exibiu uma fusão.

A incorporação de PDMS ou TMDES não comprometeu a estabilidade térmica das resinas, melhorando as propriedades mecânicas dos filmes.

6 Continuidade do trabalho

O presente trabalho abriu novas perspectivas para a pesquisa em resinas de silicona do tipo T e TD. A obtenção de esferas de PPSQ, que podem atuar como agentes de reforço em materiais elastoméricos pode ser investigada em maiores detalhes. A pirólise do material PCd, em condições controladas, poderia conduzir à esferas de oxicarbeto de silício.

Filmes das resinas derivadas de T^{Oc} e T^{Do} apresentam potencialidade em processos de separação por membranas, devido às características impostas pelas longas cadeias dos substituintes n-alquila ligados aos átomos de silício das unidades T.

Acompanhamento do processo de gelatinização das resinas preparadas na ausência de solventes, por SAXS.

7 Referências Bibliográficas

- [1] Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409.
- [2] Sprung, M. M.; Guenther, F. O. *J. Polym. Sci.*, **1958**, *28*, 17.
- [3] Pavlova, S. A.; Pahmov, V. I.; Tverdokhlebova, I. I. *Vysokomolek. Soedin.*, **1964**, *6*, 1275.
- [4] Andrianov, K. A.; Krakov, G. A.; Suschentsova, F. F.; Miagkov, V. A. *Vsykomolek. Soedin.*, **1965**, *7*, 1477.
- [5] Adachi, H.; Adachi, E.; Hayashi, O.; Okahashi, K. *Rep. Prog. Polym. Sci. Jpn.*, **1985**, *28*, 261.
- [6] Adachi, H.; Adachi, E.; Yamamoto, S.; Konegae, H. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1991**, *227*, 95.
- [7] Tsvetkov, V. N.; Andrianov, K. A.; Okhrimenko, G. I.; Vitovskaya, M. G. *Eur. Polym. J.*, **1971**, *7*, 1215.
- [8] Tsvetkov, V. N.; Andrianov, K. A.; Makarova, N. N.; Vitovskaya, M. G.; Rjuntsev, E. I.; Shtennikova, I. N. *Eur. Polym. J.*, **1973**, *9*, 27.
- [9] Barry, A. J.; Daudt, W. H.; Domicone, J. J.; Gilkey, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 4248.
- [10] Yamazaki, N.; Nakahami, S.; Goto, J.; Nagawa, T.; Hirao, A. *Contemp. Top. Polym. Sci.*, **1984**, *4*, 105.
- [11] Gozdz, A. S. *Polym. Adv. Technol.*, **1994**, *5*, 70.
- [12] Dittmar, U.; Hendan, B. J.; Florke, U.; Marsmann, H. C. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *489*, 185.
- [13] Voronkov, M. G.; Lavrent'yev, V. I. *Top. Current Chem.*, **1992**, *102*, 199.
- [14] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Blanski, R. L.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. *Organometallics*, **1991**, *10*, 2526.
- [15] Brown, J. F., Jr.; Vogt, J. H., Jr.; Katchman, A.; Eustance, J. W.; Kiser, K. M.; Krantz, K. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 6194.
- [16] Brown, J. F., Jr.; Vogt, J. H., Jr.; Prescott, P. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1120.

- [17] Brown, J. F., Jr. *J. Polym. Sci. C*, **1963**, *1*, 83.
- [18] Brown, J. F., Jr.; Prescott, P. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1402.
- [19] Helminiak, T. E.; Berry, G. C. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1978**, *65*, 107.
- [20] Frye, C. L.; Klosowsky, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 4599.
- [21] Abe, Y.; Kagayama, K.; Takamura, N.; Gunji, T.; Yoshihara, T.; Nobuko, T. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, *261*, 39.
- [22] Prado, L. A. S. de A.; Radovanovic, E.; Pastore, H. O.; Torriani, I. L. de; Yoshida, I. V. P. *Polymer*, **2000**, *38*, 1580.
- [23] Bourget, L.; Leclercq, D.; Vioux, A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1999**, *14*, 137.
- [24] Morse, D. E. *Trends in Microb.*, **1999**, *24*, 951.
- [25] Zushuo, X.; Ziqun, H.; Daorong, D.; Pongben, Z., *Chin. J. Polym. Sci.*, **1989**, *7*, 183.
- [26] Abe, Y.; Hatano, H.; Gunji, T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1995**, *33*, 751.
- [27] Andrianov, K. A.; Izmaylov, B. A. *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *8*, 435.
- [28] Parikh, A. N.; Schivley, M. A.; Koo, E.; Seshadri, K.; Aurentz, D.; Mueller, K.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3135.
- [29] Hun, Q.; Margolese, D. L.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1147.
- [30] Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. em "*High Temperature Silicone Elastomers*", Hürthig & Weot Verlag Basel, New York, 1990.
- [31] Plueddemann, E. P. em "*Silane Coupling Agents*", Plenum Press, New York, 2^a Ed., 1991, p. 35
- [32] Osterholtz, F. D.; Pohl, E. R. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1992**, *6*, 127.
- [33] Shimojima, A.; Sugahara, Y.; Kuroda K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 2847.
- [34] Ameduri, B.; Boutevin, B.; Moreau, J. J. E.; Moutaabbid, H.; Man, M. W. C. *J. Fluorine Chem.*, **2000**, *104*, 185.
- [35] Lee, E-C; Kimura, Y. *Polym. J.*, **1997**, *29*, 678.
- [36] Laine, R. M.; Rahn, J. A.; Youngdahl, K. A.; Babbonneau, F.; Hoppe, M. L.; Zhang, Z. F.; Harrad, J. F. *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, 464.
- [37] Laine, R. M.; Rahn, J. A.; Blohwiak, K. Y.; Harrad, J. F. *Adv. Chem. Ser.*, **1992**, *230*, 553.
- [38] Rebrov, E. A.; Strelklova, T. V.; Tebeneva, N. A. *RU2100384-C1 Patent*, **1997**.

- [39] Zhang, C.; Laine, R. M. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 521, 199.
- [40] Bolln C.; Tsuchida A.; Frey H.; Mulhaupt R. *Chem. Mater*, **1997**, 9, 1475.
- [41] Provates, A.; Luft, M.; Mu, J. C.; White, A. H.; Matisons, J. G.; Skelton, B. W. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 565, 159.
- [42] Lichtenhan, J. D.; Otonari, Y. A.; Carr, M. J. *Macromolecules*, **1995**, 28, 8435.
- [43] Shea, K. J.; Loy, D. A. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1431.
- [44] Cerveau, G.; Corriu, R. P. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 1051.
- [45] Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2010.
- [46] Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 511.
- [47] Choi, K. M.; Shea, K. J. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 98, 3207.
- [48] Choi, K. M.; Shea, K. J. *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1067.
- [49] Oviatt, H. W. Jr.; Shea, K. J.; Kallun, S.; Shi, Y.; Steier, W. H.; Dalton, L. R. *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 493.
- [50] Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E.; Thepot, P.; Man, M. W. C.; Chorro, C.; Lereporte, J. P.; Sauvajol, J. L. *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 640.
- [51] Foussaier, O.; Menetrier, M.; Videau, J.-J.; Duguet, E. *Mat. Lett.*, **2000**, 42, 305.
- [52] Brus, J.; Dybal, J. *Polymer*, **2000**, 41, 5269.
- [53] Breiner, J. M.; Mark, J. E.; Beaucage, G. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1999**, 37, 1421.
- [54] McCarthy, D. W.; Mark, J. E.; Schaefer, D. W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1998**, 36, 1167.
- [55] Pu, Z. C.; Mark, J. E.; Beaucage, G. *Rubber Chem. Technol.*, **1999**, 72, 138.
- [56] Wynne, K. J.; Ho, T.; Johnston, E. E.; Myers, S. A. *Appl. Organomet. Chem.*, **1998**, 12, 763.
- [57] Chung, S. W.; Shin, J. H.; Park, N. H.; Park, J. W. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **1999**, 38, 5214.
- [58] Lin, C. F.; Tung, I. C.; Feng, M. S. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **1999**, 38, 6253.
- [59] Chang, T. C.; Liu, P. T.; Mor, Y. S.; Sze, S. M.; Yang, Y. L.; Feng, M. S.; Pan F. M.; Dai, B. T.; Chang, C. Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 3802.

- [60] Harkness, B. R.; Takeuchi, K.; Tachikawa, M. *Polym. Advan. Technol.*, **1999**, *10*, 669.
- [61] Loboda, M. J.; Toskey, G. A. *Solid State Technol.*, **1998**, *41*, 99.
- [62] Redondo, S. U. A.; Radovanovic, E.; Torriani, I. L. de; Yoshida, I. V. P. *Polymer*, **2001**, *42*, 1319.
- [63] Oliveira, A. G. de; Prado, L. A. S. de A.; Sforça, M. L.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. *resultados ainda não publicados*
- [64] Mi, Y.; Stern, S. A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1991**, *29*, 389.
- [65] López-Ballester, E.; Doménech-Carbó, M. T.; Gimeno-Adelantado J. V.; Bosch-Reig, F. *J. Mol. Struct.*, **1999**, *482-483*, 525.
- [66] Mayer, H. *Surf. Coating Int.*, **1999**, *2*, 77.
- [67] Haddad, T. S.; Stapleton, R.; Jeon, H. G.; Mather, P. T.; Lichtenhan, J. D.; Phillips, S. "Nanostructured hybrid organic/inorganic materials. Silsesquioxane modified plastics." *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 1999, Parte 2, 1999, 271:246.
- [68] Hsiao, B. S.; Fu, X.; White, H.; Rafailovich, M.; Mather, P. T.; Chaffee, K.; Jeon, H.; Lichtenhan, J. D.; Schwab, J. "Structural development during deformation of nano-reinforced poly(urethane) with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)", *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 1998, Parte 2, U911.
- [69] Shockey, E. G.; Bolf, A. G.; Jones, P. F.; Schwab, J. J.; Chaffee, K. P.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. *Appl. Organomet. Chem.*, **1999**, *13*, 311.
- [70] Eisenberg, P.; Lucas, J. C.; Williams, R. J. *J. Polimery-W*, **1999**, *44*, 735.
- [71] Hedrick, J. L.; Cha, H. J.; Miller, R. D.; Yoon, D. Y.; Brown, H. R.; Srinivasan, S.; Di Pietro, R.; Cook, R. F.; Hummel, J. P.; Klaus, D. P.; Liniger, E. G.; Simonyi, E. E. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8512.
- [72] Radovanovic, E.; Gozzi, M. F.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, *248*, 37.
- [73] Brewer, C. M.; Bujalski, D. R.; Parent, V. E.; Su, K.; Zank, G. A. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **1999**, *14*, 49.
- [74] Colombo, P.; Modesti, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, *82*, 573.

- [75] Colombo, P.; Griffoni, M.; Modesti, M. *J. Sol-Gel Sci Techn*, **1998**, *13*, 195.
- [76] Bujalski, D. R.; Grigoras, S.; Lee, W. L. N.; Wieber, G. M.; Zank, G. A. *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1427.
- [77] Eguchi, K.; Zank, G. A. *J. Sol-Gel Sci Techn*, **1998**, *13*, 945.
- [78] Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Colombo, P.; Donato, A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1997**, *17*, 1259.
- [79] Abbenhuis, H. C. L. *Chem-Eur. J.*, **2000**, *6*, 25.
- [80] Krijnen, S.; Mojet, B. L.; Abbenhuis, H. C. L.; Van Hooff, J. H. C.; Van Santen R. A. *PCCP Phys. Chem. Ch. Ph.*, **1999**, *1*, 361.
- [81] Janas, Z.; Jerzykiewicz, L. B.; Richards, R. L.; Sobota, P. *Chem. Commun*, **1999**, 1015.
- [82] Duchateau, R.; Abbenhuis, H. C. L.; van Santen, R. A.; Meetsma A.; Thiele, S. K. H.; Van Tol, M. F. H. *Organometallics*, **1998**, *17*, 5663.
- [83] Tsuchida, A.; Bolln, C.; Sernetz, F. G.; Frey, H.; Mulhaupt, R. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2818.
- [84] Braunstein, P.; Galsworthy, J. R.; Hendan, B. J.; Marsmann, H. C. *J Organomet. Chem.*, **1998**, *551*, 125.
- [85] Annand, J.; Aspinall, H. C.; Steiner, A. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3941.
- [86] Smet, P.; Devreese, B.; Verpoort, F.; Pauwels, T.; Svoboda, I.; Foro, S.; Van Beeumen, J.; Verdonck, L. *Inorg. Chem.*, **1998**, *28*, 6583.
- [87] Alfaya, R. V. S.; Gushiken, Y.; Alfaya, A. A. S. *J. Brazil. Chem. Soc.*, **2000**, *11*, 281.
- [88] Alfaya, R. V. S.; Gushiken, Y. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1999**, *213*, 438.
- [89] Chaput, F.; Riehl, D.; Bailot, J. P.; Corgnelli, K.; Canva, M.; Lévy, Y.; Brun, A. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 312.
- [90] "Silicone Chemistry Overview", 1997, Dow Corning Corporation Midlland, Michigan 48686-0994 (artigo de circulação interna).
- [91] Prado, L. A. S. de A.; Yoshida, I. V. P., "Siloxane Networks Based on Polysilsesquioxanes" (artigo em preparação para *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*)
- [92] Bassindale, A. R.; Taylor, P. G. em "The Chemistry of Organosilicon Compounds", S. Patai e Z. Rappoport, John Willey & Sons, 1989, Cap. 3, parte II.

- [93] Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 33.
- [94] Brinker, C. J. em *"The Colloid Chemistry of Silica"*, H. E. Bergna (Ed.), Editora da ACS, 1990, Cap. 8, John Wiley & Sons, Washigton, D.C.
- [95] Smith, A. L. *Spectrochim. Acta.*, **1960**, *16*, 83.
- [96] Ou, D. L.; Sheddon, A. B. *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, *210*, 187
- [97] Bellamy, L. J. em *"The Infrared of Complex Molecules"*, John Willey & Sons, New York, 1957, p. 19, 100, 278.
- [98] Radeaglia, R.; Eigelhardt, G. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *114*, 28.
- [99] While, A.; Oleff, S. M.; Boyer, R. D.; Budinger, P. A.; Fox, J. R. *Adv. Ceram. Mater.*, **1987**, *2*, 45.
- [100] Heindl, A.; Strand, J.; Kohler, H. H. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 742.
- [101] Andrianov, A. A.; Zhadnov, A. A.; Levin, V. Y. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1978**, *8*, 313.
- [102] Cullity, B. D. em *"Elements of X-ray Diffraction"*, Addison Wesley, Reading, MA. 1978.
- [103] Prouzet, E.; Pinnavia, T. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 516.
- [104] Papkov, V. S.; Gerasimov, M. V.; Buzin, M. I.; Il'ina, M. N.; Kazaryan, L. G. *Polym. Sci. Ser. (A)*, **1996**, *38*, 1097.
- [105] Debye, P. J., *J. Phys. Chem.*, **1957**, 234.
- [106] Redondo, S. U. A. *Dissertação de Mestrado: Membranas de Siliconas Policíclicas: Síntese, Caracterização e Avaliação da Permeabilidade a Gases*, 1999, IQ – UNICAMP.
- [107] Schaeffer, D. W.; Schmidt, P. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 2199.
- [108] Bale, H. D.; Keefer, K. D. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *53*, 596.
- [109] Boukari, H.; Lin, J. S.; Harris, N. T. *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2376.
- [110] Blumen, A.; Schnörer, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 113.
- [111] McCarty, D.W.; Mark, J.E.; Schaefer, D.W. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1998**, *36*, 1167.
- [112] Keefer, K. D.; Schaefer, D.W. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 2376.
- [113] Bailey, J. K.; Mecartney, M. L. *Colloids and Surfaces*, **1992**, *63*, 151.
- [114] Minehan, W. T.; Messing, G. L. *Colloids and Surfaces*, **1992**, *63*, 181.

- [116] Hurwitz, F. I.; Heimann, P.; Farmer, S. C.; Hembree Jr., D.M., *J. Mat. Sci.*, **1993**, 28, 6622.
- [116] Zhang, X.; Shi, S.; Li, S.; Li, Y., *Polym. Degrad. Stab.*, **1980**, 20, 157.
- [117] Pastore, H. O.; Rippel, M. M.; Munsignatti, M.; Bittencourt, D., *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 32, 211.
- [118] Deroaune, E.G.; Detremmerie, S.; Gabelica, Z.; Blom, M., *Appl. Catal.*, **1981**, 1, 201.
- [118] Corma, A.; *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
- [120] Bus, J.; Kotlik, P.; Karhan, J. *Collect. Czech. Chem.*, **1997**, 62, 442.
- [121] "Siloxane Polymers", Clarson, S. J., Sembyen, J. A.(Ed.), PTR Prentice Hall, New Jersey, **1993**, 12, 580-583.
- [122] Iwamoto, T.; Morita, K.; Mackenzie, J. D. *J. Non-Cryst. Solids*, **1993**, 159, 65.
- [123] Arkles, B.; Steinmelz, J. R.; Zazyczny, J.; Mehta, P. *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, 6, 193.
- [124] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Blanski, R. L.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. *Organometallics*, **1991**, 10, 2526.
- [126] Shimojima, A.; Sugahara, Y.; Kuroda K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70, 2847.
- [126] Hurwitz, F. I.; Heimann, P.; Farmer, S. C.; Hembree Jr., D.M., *J. Mat. Sci.*, **1993**, 28, 6622.
- [127] Werlang, M. M.; Yoshida, I. V. P.; Araújo, M. A. de, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1995**, 5, 75.
- [128] Sperling, L. H. em "Introduction to Physical Polymer Science", John Willey & Sons, 1986, Nova Iorque, pg 145-148, 232.
- [129] Gao, H.; Harmon, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 64, 507.
- [130] Yoon, Y.; Ho, R-M.; Li, F.; Leland, M. E.; Park, J-Y.; Cheng, S. Z. D.; Percec, V.; Chu, P. *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 765.
- [131] Makarova, N. N.; Godovsky, Y. K. *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1001.