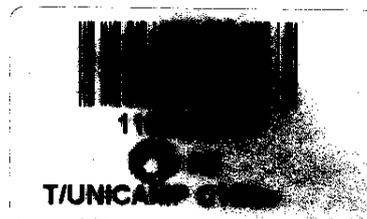


Universidade Estadual de Campinas



Dissertação de Mestrado

*“ Obtenção e caracterização de
materiais híbridos organo-inorgânicos à base
de silsesquioxanos em ponte”*

Aluna: *Cristiane Furtado Canto*

Orientadora: *Prof^a. Dra. Inez Valéria Pagotto
Yoshida*

“É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa. Mas a graça das graças é não desistir nunca.”

AGRADECIMENTOS

À professora Dr^a Inez Valéria por todos esses anos de orientação, paciência e por aceitar a difícil tarefa de orientar-me no mestrado. Agradeço por todos os sábados dedicados à minha orientação. Reconheço que foi o seu envolvimento, apoio e incentivo que permitiu a conclusão deste trabalho.

Ao Eduardo pelas microscopias.

À professora Iris Torriani e ao LNLS pela medidas de SAXS e auxílio na interpretação dos resultados.

Ao professor Edivaldo Sabatini por ceder os equipamentos para realização das medidas de ângulo de contato.

Ao amigo Luís pelas medidas de SAXS, pela amizade, carinho e ajuda durante todos esses anos.

À minha grande amiga Cristina pela companhia nos fins de semana e nas madrugadas de estudo e por estar sempre por perto nos momentos bons e ruins.

Aos colegas do laboratório por esses 8 anos de convivência agradável e troca de experiências.

Aos funcionários do Instituto de Química pelas análises efetuadas.

À Diva pela ajuda no laboratório.

Aos meus irmãos Nilton e Wagner e cunhadas Fátima e Beth que sempre me ajudam quando preciso.

Ao Marcus pela paciência, interesse, incentivo e ajuda em todos os momentos.

À todos aqueles que direta ou indiretamente tenham colaborado com esse trabalho.

*Aos meus pais Nila e Waldemar, que não
pouparam esforços para que eu pudesse chegar
até aqui.*

Resumo

Neste trabalho foram preparados materiais híbridos organo-inorgânicos a partir de um componente orgânico e de um alcoxissilano adequadamente funcionalizado, pelo processo sol-gel, à temperatura ambiente. Dibutildilaurato de estanho foi utilizado como catalisador das reações de hidrólise e condensação do silano. Estes materiais foram obtidos a partir da mistura de quantidades estequiométricas da resina epoxi poli(bisfenol-A-co-epicloridrina), PBFE, com γ -aminopropiltrióxissilano ou aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, gerando os híbridos HSP1 e HSP2, respectivamente. A adição de 10% em massa de poli(dimetilsiloxano), PDMS, à mistura reacional citada acima deu origem aos híbridos HPP1 e HPP2. Em outra preparação, a amina aromática 4,4'-diaminodifenilmetano reagiu com o glicidoxipropiltrimetoxissilano para dar origem ao híbrido HSP3. A adição de 10% em massa de PDMS a esta mistura reacional originou o híbrido HPP3.

A estrutura molecular dos híbridos foi caracterizada por espectroscopia infravermelha e o comportamento térmico destes foi avaliado por análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura, evidenciando uma boa estabilidade térmica e um grande número de relaxações. Estas últimas foram associadas a regiões com diferentes densidades de reticulação nos materiais. A análise morfológica da superfície de fratura dos filmes híbridos foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura, evidenciando a ausência de separação de fases e de poros. A topografia dos filmes híbridos foi analisada por microscopia de força atômica. Por esta técnica, observou-se a presença de separação de fases em HPP3, o que foi atribuída a domínios mais ricos em PDMS. A nanomorfologia dos materiais foi também estudada por espalhamento de raios-X a baixos ângulos, apresentando em todos os casos perfis de espalhamento característico de sistemas contendo centros espalhadores polidispersos. Os híbridos derivados de P1 e P3 puderam ser caracterizados como fractais de volume.

Todos os híbridos obtidos apresentaram uma excelente adesão a um grande número de substratos, o que associado as suas características físicas e químicas, justificaram o efeito de proteção observado quando utilizado como recobrimento de superfícies metálicas.

Abstract

In this work, organic-inorganic hybrid materials were prepared through an organic component and an alkoxysilane properly functionalized, by the sol-gel process, at room temperature. Dibutyltin dilaurate was used as catalyst of the silane's hydrolyze/condensation reactions. These materials were obtained from the stoichiometric mixture of epoxy resin poly(bisphenol-A-co-epichlorohydrin), PBFE, with γ -aminopropyltrimethoxysilane or aminoethylaminopropyltrimetoxysilane, that resulted in the hybrids HSP1 and HSP2, respectively. The addition of 10% in weight of poly(dimethylsiloxane), PDMS, to the reaction mixture mentioned above, has given origin to the hybrids HPP1 and HPP2. In another reaction, the aromatic amine 4,4'-diaminodiphenylmethane reacted with glycidoxypropyltrimethoxysilane to originate the hybrid HSP3. The addition of 10% in weight of PDMS produced the hybrid HPP3.

The molecular structure of the hybrids were studied by infra-red spectroscopy. The thermal behavior of the hybrids were evaluated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetric, presenting good thermal stability and a great number of relaxation. These relaxation can be associated with regions with different cross linked degrees. The morphological analysis of the hybrids' fracture surface were done by scanning electron microscopy, SEM, which has given evidences of absence of pores and phase separation. The topography of the hybrids were analyzed by atomic force microscope, AFM. Through this technique, were observed the phase separation in HPP3, that was attributed to the domains richer in PDMS. The nanomorphology of the hybrids were also studied by small angle X-ray scattering, SAXS, that presented, in all cases, scattering profile characteristic of systems with polydisperse scattering centers. The hybrids derived from P1 and P3 could be characterized as volume fractals.

All the hybrids obtained have shown good adhesion to a great number of substrates that associated with their physical and chemical characteristics justified the protection effect observed when their were used as coating material for metallic substrates.

Curriculo Vitae

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 08/98 – 12/01** ***Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP***
Mestrado em Química – Título: Obtenção e caracterização de materiais híbridos organo-inorgânicos à base de silsesquioxanos em ponte.
- 03/93 – 07/97** ***Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP***
Bacharelado em Química Tecnológica

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

- 01/98 – Atual** ***Unilever do Brasil- divisão de higiene e beleza***
Química de Desenvolvimento de Produtos
- 09/97 – 12/97** ***Rhodia(Usina de Paulínia)***
Estágio no Centro de Pesquisas (laboratório de formulações e aplicações).
- 01/94 – 12/97** ***Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas***
Iniciação Científica realizado sob orientação da Profª I. Valéria P. Yoshida, com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP.
- 02/97 – 09/97** ***Industrias Gessy Lever - Estágio em Higiene Ocupacional***
- 08/96-12/96** ***Dow Química - Desenvolvimento do Projeto do Curso de Química Aplicada e Industrial - "Obtenção e Caracterização de copolímeros acrílicos"***

CURSOS, PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E REUNIÕES CIENTÍFICAS

- Planejamento e Otimização de Experimentos - Quimiometria - Unicamp - curso de pós-graduação em química.
- Curso de Microscopia Eletrônica de Varredura, realizado durante a 18º Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química.
- Curso de Introdução à Catálise, realizado durante a 19º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais – “Scanning Eletron and Atomic Force Microscopies of organic-inorganic hybrid materials derived from epoxy resins”, 2000.
- 9º Reunião Anual de Usuários do LNLS – “Estudo estrutural de materiais híbridos organo-inorgânicos”, 1999.

- 5º Congresso Brasileiro de Polímeros – “Estudo Estrutural via SAXS de híbridos à base de poli(silsesquioxanos) em ponte”, 1999.
- 19º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - "Obtenção e Caracterização de Silarilenossiloxanos", 1996.
- 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – “Obtenção de híbridos organo-inorgânicos a partir de precursores orgânicos funcionalizados por trialcóxissilano”, 1996.
- 4º Congresso Interno de Iniciação Científica - "Obtenção e Caracterização de Materias híbridos Organo-inorgânicos, utilizando resina epoxi ou diaminas como componentes orgânicos, 1996.
- 18º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - "Estudo da influência da Massa Molar sobre o comportamento térmico do poli(p-silfenilenossiloxano)", 1995.
- 3º Congresso Interno de Iniciação Científica - "Obtenção e Caracterização de poli(p-silfenilenossiloxano)", 1995.

Índice de Figuras

Figura 1: Sequência de mudanças estruturais durante a gelatinização, secagem e densificação de vidros de gel	6
Figura 2: Espectro IVTF do precursor P3	23
Figura 3: Espectro de RMN ²⁹ Si do precursor P3	24
Figura 4: Espectro IVTF dos híbridos da série HSPi	29
Figura 5: Espectro IVTF dos híbridos da série HPPi	30
Figura 6: Termograma dos híbridos derivados de P1	31
Figura 7: Termograma dos híbridos derivados de P2	32
Figura 8: Termograma dos híbridos derivados de P3	32
Figura 9: Curvas de DSC dos materiais híbridos	35
Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos HSP1 e HPP1	36
Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos HSP2 e HPP2	37
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos HSP3 e HPP3	37
Figura 13: Microscopia de força atômica dos híbridos HSP1 e HPP1	39
Figura 14: Microscopia de força atômica dos híbridos HSP2 e HPP2	40
Figura 15: Microscopia de força atômica dos híbridos HSP3 e HPP3 com 10% de PDMS	41
Figura 16: Microscopia de força atômica de um híbrido similar ao HPP3, com 20% de PDMS	44
Figura 17: Difratogramas de raios-X dos híbridos	45
Figura 18: Curvas de SAXS da região de Guinier para os híbridos derivados de P1 e P3	49
Figura 19: Curvas de SAXS da região de Potência para os híbridos derivados de P1 e P3	51
Figura 20: Modelos propostos para a formação dos híbridos: (A) HSP1 e (B) HSP3	52
Figura 21: Fotos das placas de vidro recobertas e não recobertas com: (A) HPP3; (B) HPP1	53
Figura 22: Fotos das placas de alumínio após 15 dias de imersão: (A) em água à 35°C e (B) em solução NaCl (3%), à 25°C	58
Figura 23: Fotos das placas de aço galvanizado após 15 dias de imersão: (A) em água à 35°C e (B) em solução NaCl (3%), à 25°C	58

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição da mistura reacional e algumas características dos filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel-----15

Tabela 2: Principais absorções observadas no espectro IVTF para o precursor P3, com uma tentativa de atribuição-----23

Tabela 3: Valores de temperatura inicial de degradação, T_i , temperatura máxima de degradação, T_{md} , e porcentagem de resíduo a 900°C -----33

Tabela 4: Característica de rugosidade dos híbridos-----42

Tabela 5: Ângulos de contato e medidas de dureza dos filmes obtidos sob placas de vidro-----55

Índice Geral

1. Introdução	1
1.1 Processo sol-gel	4
1.2 Resinas epoxi e suas aplicações	6
1.3 Recobrimento de superfícies	8
1.4 Corrosão	9
2. Objetivo	11
3. Parte experimental	12
3.1 Condições gerais dos experimentos	12
3.2 Preparação dos precursores	12
3.3 Preparação dos materiais híbridos	14
3.4 Preparação dos filmes finos para medida de ângulo de contato e dureza	15
3.5 Ensaio de corrosão	16
3.6 Medidas físicas utilizadas na caracterização	17
4. Resultados e discussão	20
4.1 Caracterização estrutural dos precursores	22
4.2 Caracterização estrutural dos materiais híbridos	25
4.3 Análise térmica dos híbridos	31
4.3.1 Análise termogravimétrica	31
4.3.2 Calorimetria diferencial de varredura	35
4.4 Análise morfológica dos híbridos	36
4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	36
4.4.2 Microscopia de força atômica	38
4.5 Análise dos híbridos por difração de raios-X	45
4.6 Análise dos híbridos por espalhamento de raios-X em baixo ângulo, SAXS	46
4.7 Recobrimento de superfícies	53
4.7.1 Recobrimento de superfícies de vidro	51
4.7.2 Avaliação da resistência ao risco e ângulo de contato	54
4.7.3 Corrosão	56
5. Conclusões	59
6. Referências bibliográficas	60

1. Introdução

A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio antigo que se iniciou na era industrial. Enquanto o conceito de material híbrido ainda não era mencionado nesta época, no desenvolvimento da indústria de polímeros a adição de componentes inorgânicos já recebia destaque considerável. Cargas inorgânicas (minerais, argila, talco, etc) eram adicionadas aos polímeros com a finalidade de melhorar algumas propriedades dos mesmos.

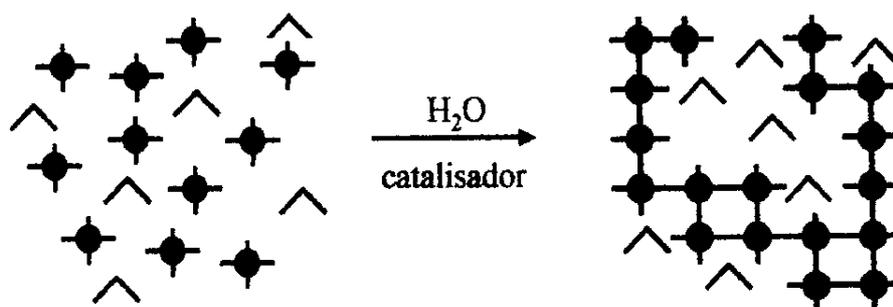
O conceito atualmente vigente de material híbrido organo-inorgânico surgiu na década de 80, quando se iniciou o desenvolvimento de materiais mais sofisticados com alto valor agregado. Polímeros orgânicos usualmente apresentam ótimas características de tenacidade, flexibilidade e processabilidade. Por outro lado, polímeros inorgânicos possuem alta estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas e óticas. A obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos, muitos deles envolvendo espécies poliméricas, tornou-se então uma alternativa muito criativa de se obter novos materiais, que combinam em uma só espécie todas essas características¹¹. Esta classe de materiais tem apresentado aplicações potenciais em muitos campos, tais como: adesivos¹, na tecnologia de componentes óticos², de sensores^{3,4} e membranas artificiais^{5,6,7}, em recobrimento de superfície^{8,9} e como suporte de catalisadores¹⁰. Em princípio, os híbridos podem ser considerados materiais bifásicos, onde as fases orgânica e inorgânica são misturadas em escala nanométrica ou sub-micrométrica¹¹. Devido ao tamanho reduzido das fases, as propriedades destes materiais não são apenas a soma das contribuições individuais de ambas as fases; mais que isto, a interface tem uma influência considerável.

Deste modo, as propriedades dos materiais híbridos estão fortemente relacionadas às propriedades dos componentes individuais, da forma como estes estão distribuídos, da morfologia do sistema e das características interfaciais.

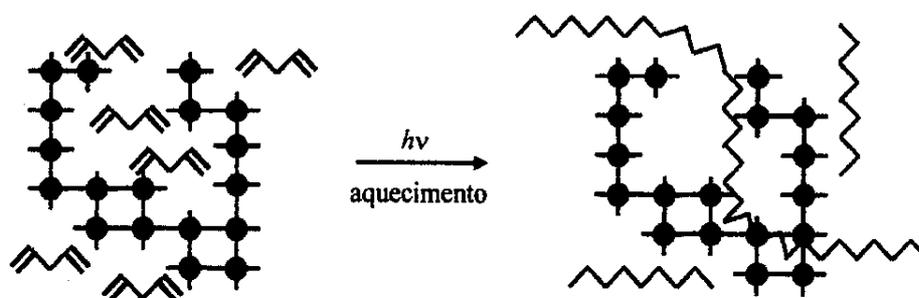
A natureza da interface tem sido usada para classificar os materiais híbridos em duas classes distintas, classe I e classe II^{11,12}.

Híbridos da classe I corresponde aos sistemas onde moléculas, oligômeros ou polímeros são misturados apenas fisicamente, apresentando interações fracas entre as fases, como: ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals. Nos híbridos da classe II ocorre que as duas fases são ligadas por ligações fortes como iônicas ou covalentes. Além destas, pode ainda ocorrer as interações que caracterizam a primeira classe.

Um dos exemplos clássicos de híbridos da classe I é a dispersão de corantes orgânicos numa rede inorgânica obtida pela hidrólise e condensação de alcóxidos inorgânicos, pelo processo sol-gel, levando a materiais com aplicações em sistemas ópticos, tais como: lasers, dispositivos para óptica não linear, etc^{13,14}. A seguir este processo é esquematizado:



Outro exemplo de híbrido desta classe é aquele formado por uma matriz inorgânica, que é mergulhada em uma solução do monômero orgânico polimerizável contendo catalisadores, permitindo assim a polimerização do monômero nos vazios da matriz, conforme ilustra o esquema abaixo:

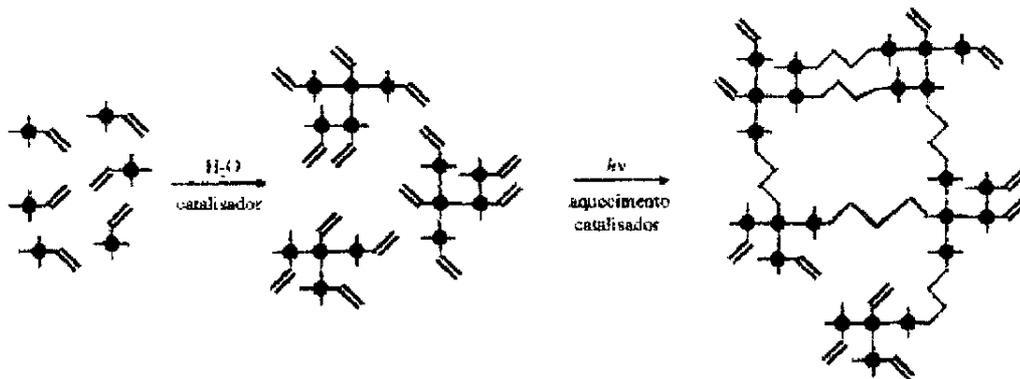


Nesta classe de híbridos, pode eventualmente ocorrer separação de fases, caso haja incompatibilidade entre os componentes, ou mal ajuste das condições do processo.

Nos híbridos da classe II, a rede inorgânica, que também é gerada *em situ*, liga-se covalentemente durante a sua formação ao componente orgânico, permitindo uma melhor distribuição entre estas fases. No caso de híbridos onde a fase inorgânica é a sílica, a incorporação do componente orgânico à rede inorgânica pode ser efetuada com a utilização de organoalcóxissilanos adequadamente funcionalizados. Estes silanos permanecem na

interface entre os dois componentes através de ligações Si-C, usualmente estáveis nas condições de processamento do material.

Híbridos organo-inorgânicos também podem ser obtidos diretamente a partir de trialcoxissilanos organicamente modificados. Estas moléculas geram uma rede de polissilsesquioxanos a partir da hidrólise e condensação dos grupos alcóxidos, ao mesmo tempo que as funções orgânicas podem reagir entre si, conforme esquematizado a seguir para a hidrólise/condensação do viniltrialcóxissilano, seguida de polimerização do grupo vinila.



Um caso especial destes híbridos, são os silsesquioxanos em ponte¹⁵, que são obtidos pela hidrólise/condensação de componentes orgânicos funcionalizados em finais de cadeia com alcóxissilanos, conforme esquema abaixo.



Os híbridos da classe II apresentam uma diversidade considerável de aplicações devido à grande variedade de grupos funcionais disponíveis comercialmente como organossilanos, os quais podem ser combinados com muitos componentes orgânicos.

1.1 Processo sol-gel

O processo sol-gel é um método de síntese usado principalmente na preparação de materiais inorgânicos como vidros e cerâmicas. O interesse no estudo do processamento sol-gel de materiais cerâmicos e vítreos inorgânicos teve início na metade do século XIX com Ebelman e Grahan¹⁶. Porém, somente a partir da década de 80 é que veio adquirir importância científica e tecnológica. Este método envolve a hidrólise de um derivado alcóxido, produzindo os seus respectivos hidróxidos, seguida da policondensação dos grupos hidroxilas, formando uma rede inorgânica tridimensional.

Reação de hidrólise:



Condensação alcoólica:



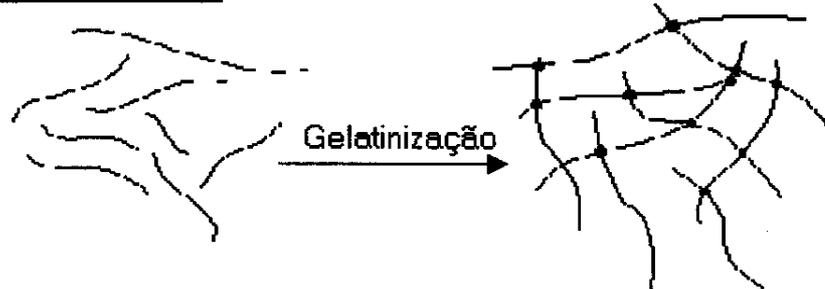
Condensação aquosa:



Processo geral:



O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas gerando uma rede, a qual imobiliza a fase líquida nos seus interstícios¹⁷. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação de partículas primárias, formando uma malha, como consequência de alterações apropriadas das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização e/ou reticulação. Neste caso, a gelatinização ocorre pela reticulação das cadeias lineares do polímero, como ilustra o esquema a seguir.

Géis coloidais:**Géis poliméricos:**

O processo sol-gel apresenta várias vantagens, sendo que a mais importante é o fato de poder ser conduzido a baixas temperaturas. Desta forma, este método vem sendo uma alternativa à produção de vidros através da fusão de óxidos metálicos a altas temperaturas. Isto permite a introdução de moléculas orgânicas no interior da rede inorgânica, sem que as mesmas sofram degradação.

Neste processo algumas variáveis levam a diferenças no produto final, tais como: i) o tipo de monômero alcóxido utilizado, ii) a quantidade estequiométrica de água adicionada, iii) o pH do meio e iv) a temperatura. Por exemplo, a hidrólise e condensação de tetraetoxissilano em meio ácido, leva preferencialmente à formação de géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados a partir do ajuste da força iônica do meio¹⁸.

A limitação do processo sol-gel está no fato de que durante a secagem do gel pode ocorrer fraturas, devido à contração do material provocada pela expulsão do solvente e dos sub-produtos da condensação, que ficam alojados nos poros do mesmo.

Para melhor compreender as alterações envolvidas durante a secagem, considera-se o gel uma estrutura porosa que é deformada pelas forças de capilaridade, as quais causam o seu encolhimento, pela expulsão do líquido dos poros do material. A resistência da rede aumenta com o aumento da densidade de reticulação da fase sólida, o que pode ser

suficiente para resistir a um maior encolhimento. Nestas condições, as forças de capilaridade são elevadas, mas insuficientes para comprimir ainda mais o gel, permitindo que poros esvaziem. Cabe lembrar que as interações químicas e físicas entre o líquido e as paredes dos poros são as principais responsáveis pelas forças de capilaridade e formação de tensões. Estas interações são basicamente pontes de hidrogênio entre grupos silanol, SiOH, das paredes dos poros, e a água ou álcool, subprodutos da reação.

Pode-se ter uma noção geral da evolução do processo sol-gel na Figura 1.

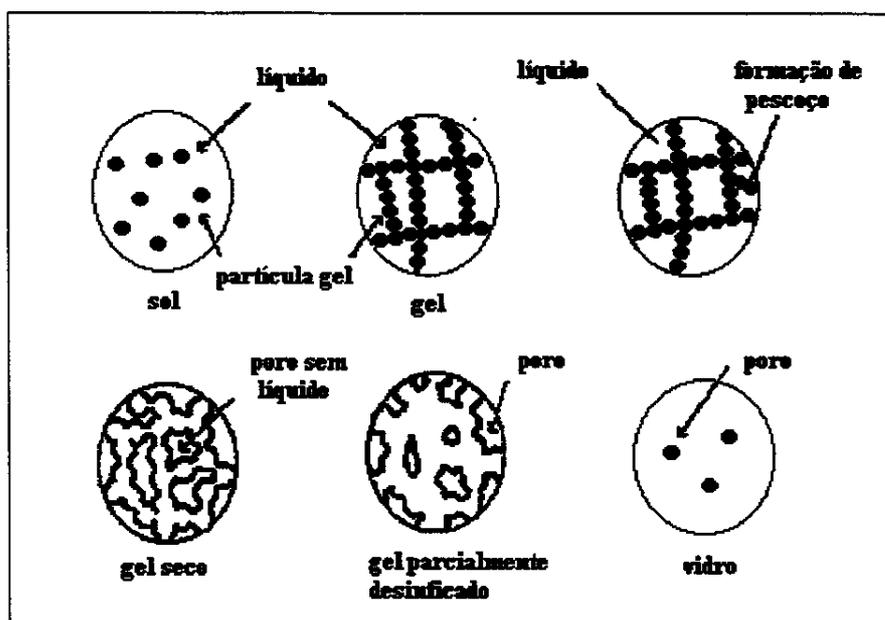


Figura 1: Seqüência de evoluções estruturais durante a gelatinização, secagem e densificação de vidros de gel.

1.2 Resinas epoxi e suas aplicações

Na definição da arquitetura da estrutura molecular de um material híbrido, usualmente leva-se em consideração o alcance de determinadas propriedades físicas e químicas. Sabendo-se que o material híbrido apresenta uma somatória das propriedades de seus componentes individuais, a primeira etapa deste processo deve ser então a escolha dos componentes orgânico e inorgânico. Além disso, pensando-se no efeito da interface, deve-se levar em consideração o tamanho destes componentes.

Inicialmente, neste trabalho, pretendeu-se desenvolver um material híbrido que fosse muito pouco permeável a gases, ou seja, que tivesse características predominantemente de

barreira, e que além disso apresentasse um bom desempenho em recobrimento de superfícies. Deste modo, escolheu-se como componente orgânico do híbrido a resina epoxi.

As resinas epoxi são comercialmente utilizadas em revestimento de superfícies e aplicações estruturais. Através da escolha adequada da natureza da resina, do modificador e do agente de cura, o sistema pode apresentar desempenho e características específicas. Resinas epoxi curadas exibem excelente adesão a um grande número de substratos, além de resistência à corrosão, excelente isolamento elétrico e estabilidade térmica. Entretanto, resinas epoxi altamente reticuladas são relativamente quebradiças, e, desta forma, um segundo componente, como por exemplo, borracha ou um modificador termoplástico é adicionado para melhorar a resistência à fratura do material¹⁹.

Recentemente, a introdução de siloxanos nas resinas epoxi^{20,21,22} tem despertado grande interesse devido às propriedades únicas apresentadas por estes componentes, como por exemplo, baixa temperatura de transição vítrea, baixa tensão superficial, boa flexibilidade e alta resistência à oxidação térmica.

A necessidade de desenvolvimento de materiais para revestimento de ambientes altamente corrosivos é o que sustenta o grande crescimento comercial das resinas epoxi. Além disso, a indústria de revestimentos e tintas tem passado por grandes mudanças tecnológicas devido à grande demanda por produtos de alto desempenho. A procura por materiais com melhores propriedades, tais como: aparência, resistência à corrosão e durabilidade tem sido a força motriz para o desenvolvimento de materiais híbridos envolvendo resinas epoxi.

1.3 Recobrimento de superfícies

O mercado de revestimentos e tintas é normalmente dividida em três categorias: 1) arquitetura; 2) revestimentos industriais; e 3) revestimentos especiais (manutenção). Nesta última, incluem aqueles que apresentam resistência à abrasão, à corrosão, à temperatura, como também resistência a agentes químicos e à água²³. Desta forma, a área de revestimento de superfície tem se mostrado uma das áreas-chaves para a aplicação de materiais híbridos obtidos pelo processo sol-gel, devido às vantagens oferecidas por esse processo, pois permite o revestimento de substratos grandes e curvos de maneira efetiva, através do uso de equipamentos simples de deposição, bem como permite a obtenção de filmes homogêneos e de espessura variadas a baixas temperaturas²⁴.

Em aplicações industriais tem-se observado uma tendência de se substituir o vidro por polímeros transparentes. Comparado ao vidro, os polímeros são muito mais leves, podem ser coloridos mais facilmente por dispersão de pigmentos orgânicos, e possuem uma melhor resistência ao impacto. Entretanto, as desvantagens em relação aos vidros é que eles apresentam superfície mole, e portanto, não apresentam resistência à abrasão. Desta forma, os materiais híbridos, com características de polímeros e de vidro apresentam potencialidade para o recobrimento de superfícies poliméricas, suprimindo a deficiência desses materiais^{25,26}. A utilização de híbridos organo-inorgânicos no revestimento de superfícies de vidros também tem sido descrita, com a finalidade de promover: coloração, melhorar as propriedades anti-reflexo, atuar em fotocromismo e eletrocromismo, induzir a absorção seletiva de luz, melhorar as características anti-sujeira e reduzir as propriedades de adesão, de fricção, etc^{27,28}. Além disso, materiais híbridos também tem sido aplicado em superfícies metálicas como inibidores de corrosão.

1.4 Corrosão

A corrosão pode ser definida como um fenômeno destrutivo, químico ou eletroquímico, cujos efeitos podem ser apenas na aparência ou em casos extremos provocar danos estruturais. O mecanismo de corrosão eletroquímica é baseado em reações anódicas e catódicas em presença de eletrólitos. A corrosão ocorre no ânodo com a liberação de gás oxigênio e formação de íons hidroxila no cátodo. Os íons hidroxila podem reagir com íons metálicos dissolvidos no ânodo e formar hidróxidos metálicos ou óxidos hidratados. Se essas espécies forem insolúveis, elas depositarão na superfície do metal, apassivando-a com consequente redução da velocidade do processo de corrosão.

Para que a corrosão eletroquímica ocorra é necessário a presença de dois metais diferentes em contato entre si, os quais atuam como ânodo e cátodo, em presença de eletrólitos, que fecha o circuito pela formação de uma pilha galvânica. Entretanto, a corrosão eletroquímica pode ocorrer também devido a quantidades diferentes de oxigênio em contato com a superfície exposta do metal na presença de um eletrólito (célula de oxigênio). Neste processo não é necessário a presença de metais diferentes em contato entre si. A área do metal, que é deficiente em oxigênio, torna-se anódica em relação à parte do metal que está em contato com uma quantidade maior de oxigênio. Na área anódica, em contato com o eletrólito, inicia-se uma corrosão, e hidróxidos são depositados na parte do metal rico em oxigênio (cátodo)²⁹.

A corrosão filiforme é um dos tipos de célula de oxigênio peculiar de substratos recobertos com polímeros orgânicos^{30,31}. A presença de pequenas imperfeições no filme de recobrimento é a responsável pelo início do processo de corrosão filiforme e se deve a diferenças de concentração de oxigênio entre a parte exposta do metal (defeito no filme) e a parte recoberta³².

Milhões de dólares são gastos todos os anos devido ao processo de corrosão. Grande parte destes gastos se deve principalmente à corrosão do ferro e do aço. Entretanto, outros metais, como alumínio, também sofrem processo oxidativo²⁹.

No caso do ferro o problema é mais crítico, pois o óxido formado não se adere firmemente à superfície do metal, se descamando e expondo continuamente a superfície metálica à corrosão. Com o tempo ocorre o enfraquecimento e a desintegração do metal. Desta forma, o aço galvanizado tem substituído o ferro em construções, onde é importante um bom desempenho e boa aparência do material ao longo dos anos. A alta resistência do

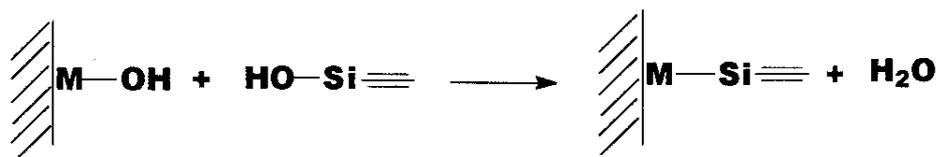
zinco e seu custo relativamente baixo são também fatores favorecem o aumento do uso do aço galvanizado em diversas aplicações como: calhas, cercas, chaminés, etc³³.

Já no caso do alumínio, o óxido formado é bastante estável e adere fortemente à superfície do metal, prevenindo a exposição do mesmo ao oxigênio. Entretanto, o óxido formado na superfície do alumínio é destruído em condições onde o pH é muito baixo ou alto, e onde há a presença de íons. Abaixo de pH 4,0 e acima de 8,5, ocorre um aumento na velocidade de corrosão do alumínio, num processo que também depende da natureza do íon presente no meio. A presença de íons quebra a camada de óxido localmente, iniciando uma corrosão pontual. Entre os íons que podem provocar essa corrosão pode-se citar o cloreto, Cl⁻, o qual é o mais importante por estar presente na água do mar. A presença de sal aumenta muito a corrosão dos metais, pois o mesmo aumenta a condutividade da solução aquosa na superfície do metal, aumentando assim a velocidade da corrosão eletroquímica.

A forma mais conhecida de retardar o processo oxidativo de um metal é o recobrimento do mesmo com polímeros orgânicos, que atuam como uma barreira entre o metal e os eletrólitos presentes no meio³⁴. No entanto, um pré-tratamento do metal é necessário para aumentar a resistência à corrosão, e também aumentar a adesão da camada polimérica ao metal.

No caso do alumínio, o processo de cromação é usualmente feito antes da aplicação do polímero, o que confere maior resistência à corrosão geral ou localizada, mas não melhora as características de adesão. Apesar disso, o íon cromato vem sendo banido devido a sua toxicidade e o crescente aumento da pressão de órgãos ambientais. Sendo assim, cresce a necessidade de outro método para o tratamento de superfícies de alumínio. Alguns compostos tais como: fluorzirconatos e fluortitanatos agem como inibidores de corrosão, porém apresentam baixa adesão ao substrato.

Siloxanos tem sido utilizados como agentes de adesão e muitas vezes também como inibidores de corrosão³⁵. Isto ocorre devido à formação de ligações simultâneas entre o substrato metálico e o polímero. Ligações siloxano-metal (M-O-Si) são formadas através das reações de condensação entre os hidróxidos metálicos (sempre presentes nas superfícies metálicas) e os silanóis dos silanos³⁶, como descrito a seguir:



2. Objetivo

Os objetivos deste trabalho foram:

- a preparação e a caracterização estrutural e morfológica de materiais híbridos organo-inorgânicos, tipo polissilsesquioxanos em ponte, pelo processo sol-gel.
- avaliação da potencialidade do uso dos materiais híbridos derivados de resina epoxi em revestimento de superfície metálica.

3. Parte experimental

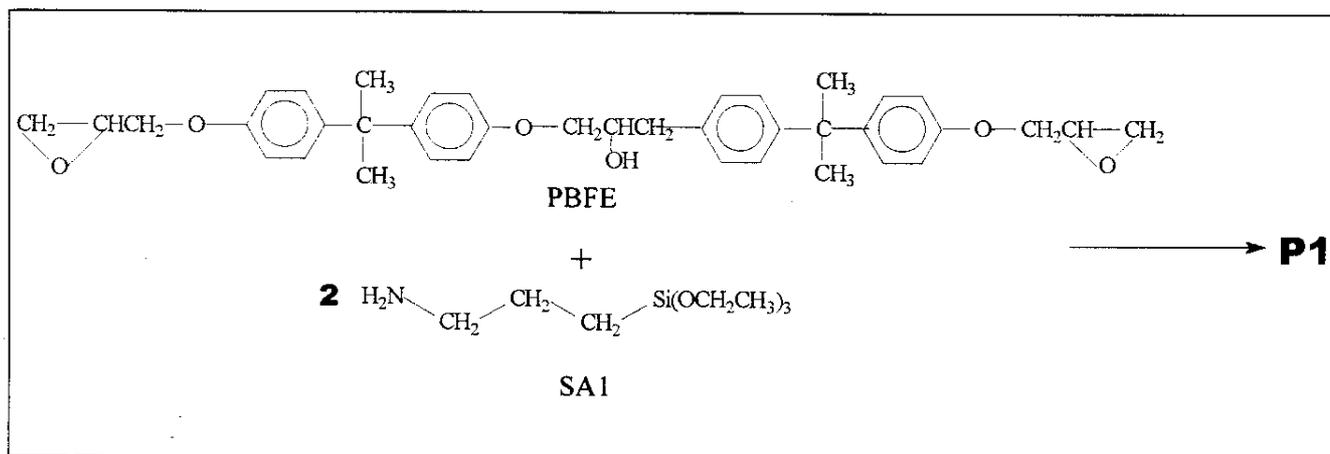
3.1 Condições gerais dos experimentos

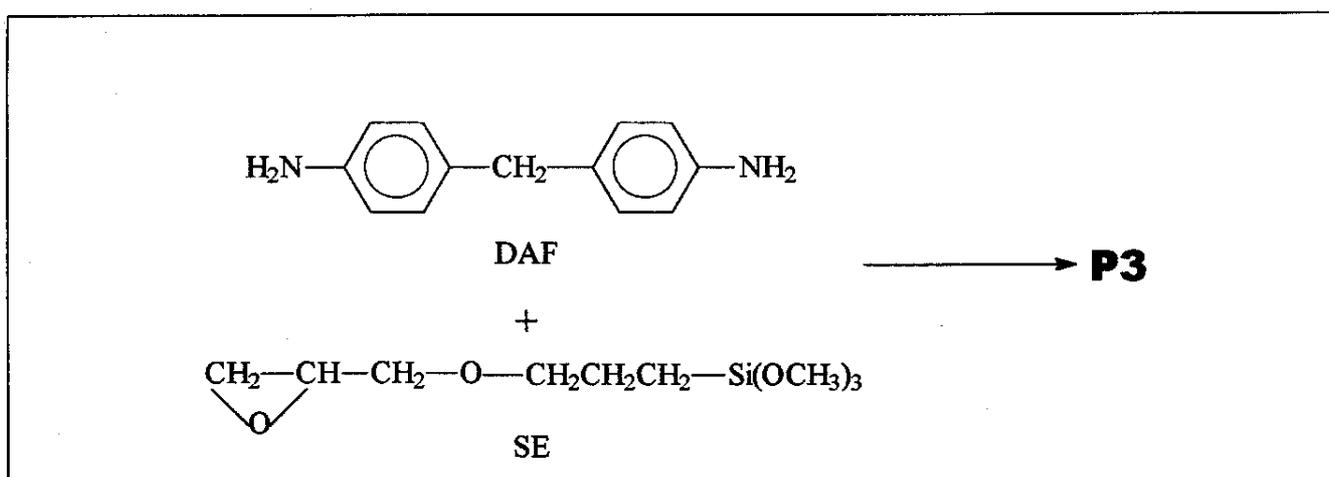
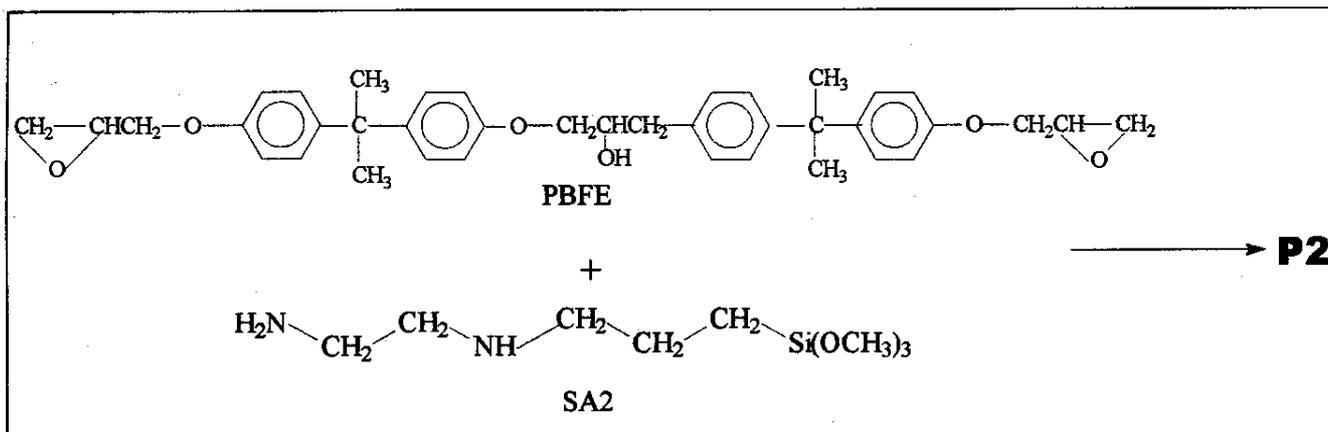
Inicialmente foram preparados precursores alcoxissilanos dos materiais híbridos designados por P1, P2 e P3, conforme reações descritas no próximo item, em sínteses que exigiram a ausência de umidade, sendo efetuadas sob atmosfera inerte de argônio. O sistema reacional utilizado nestas reações, consistiu de um vaso tipo Schlenk, acoplado a um condensador de refluxo, juntamente com uma conexão para entrada de gás.

Utilizou-se como solvente tetrahidrofurano, THF, o qual foi rigorosamente tratado por método convencional³⁷ e destilado sob atmosfera de argônio previamente ao uso. Os reagentes glicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltriethoxissilano e aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (Dow Corning) e a resina epoxi (Dow Chemical), de pureza comercial, foram utilizados sem tratamento prévio. 4,4'-diaminodifenilmetano foi purificado por cristalização previamente ao uso.

3.2 Preparação dos precursores

Inicialmente foram preparados e isolados os precursores bis(trialcoxissilanos) P1, P2 e P3, como ilustra o esquema a seguir:





O precursor P1 foi obtido a partir de γ -aminopropiltrimetoxissilano, SA1, (16,0 mmols) e poli(bisfenol A-co-epicloridrina), PBFE, (8,0 mmols) em de 30 ml de, THF, num sistema reacional tipo Schlenk acoplado a um condensador de refluxo, juntamente com uma conexão para entrada e saída de argônio. A mistura ficou sob agitação por uma hora, e em seguida sob refluxo por 4 horas. Após este período a reação foi interrompida e o solvente retirado sob vácuo. Os precursores P2 e P3 foram preparados de maneira semelhante à descrita acima, pela reação de aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, SA2 (16,0 mmols) e PBFE (8,0 mmols), e de 4,4'-diaminodifenilmetano, DAF, (4,0 mmols) com γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano, SE, (8,0 mmols), respectivamente.

A estrutura molecular do precursor P3 foi caracterizada por espectros infravermelho e ressonância nuclear magnética, RMN ^{29}Si .

3.3 Preparação dos materiais híbridos

Filmes híbridos derivados de PBFE ou DAF e de alcoxissilanos foram preparados através de reações de hidrólise e condensação da mistura dos respectivos reagentes, com as mesmas quantidades estequiométricas definidas para os precursores no item anterior, à temperatura ambiente, em presença de 1% em massa do catalisador dibutildilaurato de estanho, Sn, e THF como solvente. Os híbridos da série HPPi foram obtidos pela adição de 10% em massa de poli(dimetilsiloxano), PDMS, com massa molar de $M_n = 1600$ g/mol, às correspondentes misturas reacionais descritas abaixo. Estas misturas contendo os componentes de cada híbrido permaneceram sob agitação durante 15 minutos, para uma perfeita homogeneização, e em seguida foram transferidas para placas de Petri de Teflon[®]. A cura procedeu-se à temperatura ambiente por 2 dias, obtendo-se filmes de diâmetros menores que a placa. A Tabela 1 ilustra a composição de cada um dos híbridos preparados, bem como as características macroscópicas dos filmes obtidos. As Figuras 2A e B ilustram os modelos propostos para a formação de híbridos HSP1 e HSP3 respectivamente.

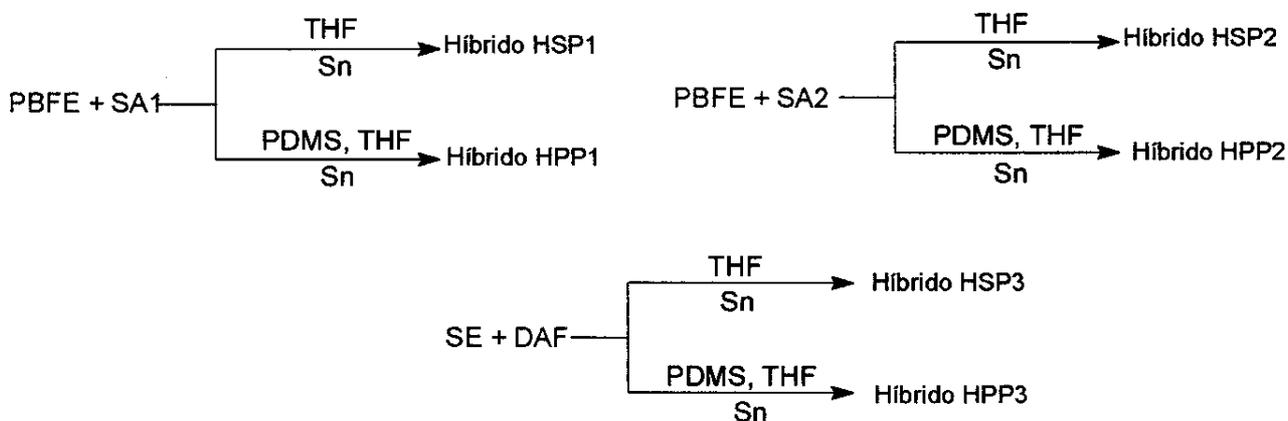


Tabela 1: Composição da mistura reacional e algumas características dos filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel.

Híbrido	Precursor Organossilano (% em massa)	Precursor Orgânico (% em massa)	PDMS (% em massa)	Características Macroscópicas de filmes (espessura 2 mm)
HSP1	SA1 (42)	PBFE (58)	0	Rígido e tenaz, translúcido branco
HPP1	SA1 (37)	PBFE (53)	10	Rígido e tenaz, translúcido branco
HSP2	SA2 (42)	PBFE (58)	0	Rígido e tenaz, translúcido branco
HPP2	SA2 (37)	PBFE (53)	10	Rígido e tenaz, translúcido branco
HSP3	SE (81)	DAF (19)	0	Rígido e tenaz , transparente amarelado
HPP3	SE (73)	DAF (17)	10	Rígido e tenaz , transparente amarelado

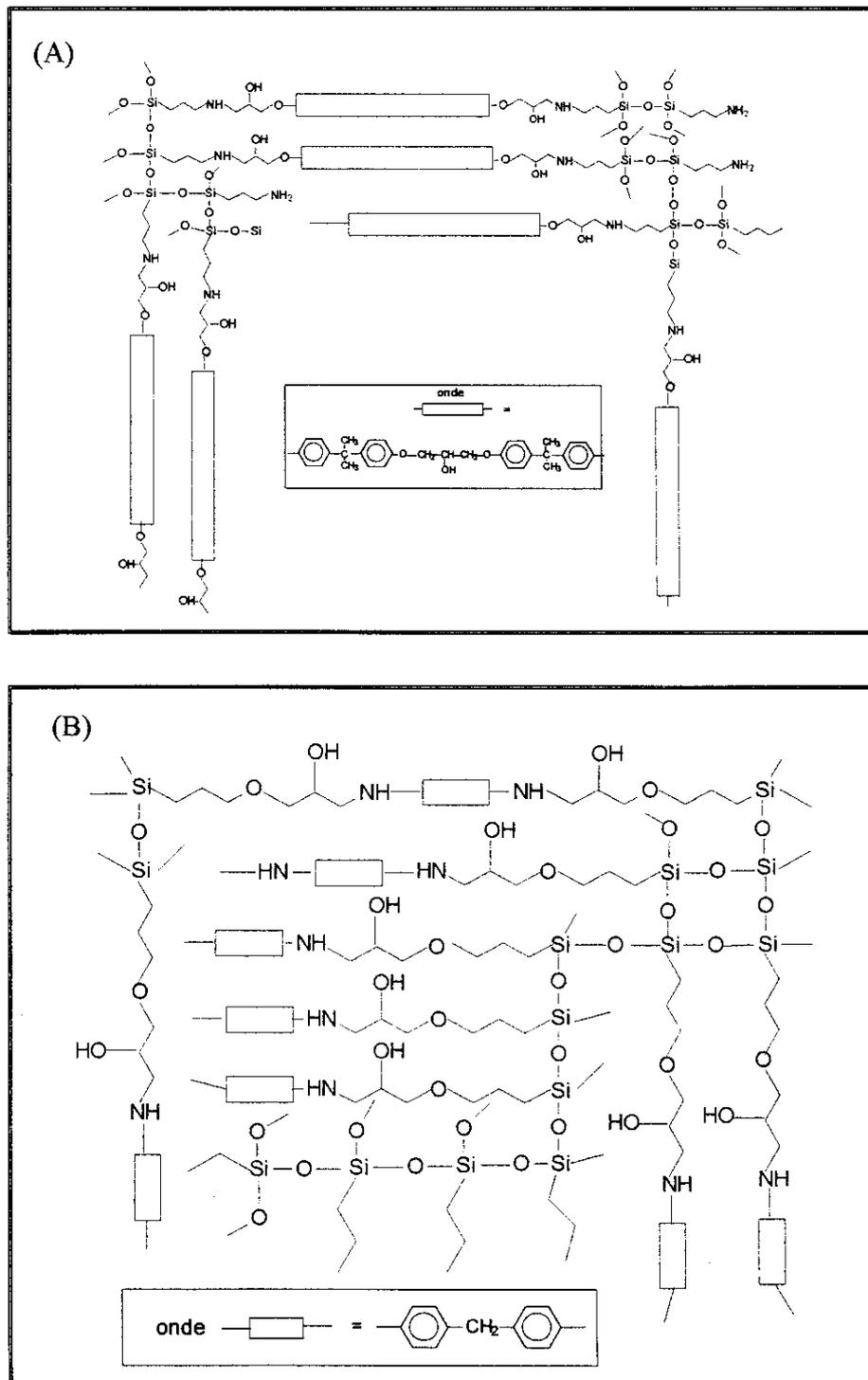


Figura 2: Modelos propostos para a formação dos híbridos: (A) HSP1 e (B) HSP3.

3.4 Preparação dos filmes finos para medida de ângulo de contato e dureza

Filmes finos dos materiais híbridos foram preparados sobre placas de vidro limpas e secas, através do espalhamento de soluções contendo os respectivos componentes, utilizando-se um equipamento KControl Coater, modelo 101, e barras padrão para deposição de filme líquido de 12 μ de espessura. Estas soluções foram preparadas através da mistura dos respectivos reagentes em THF, seguidas de aquecimento à 50°C por meia hora, e aplicadas aproximadamente no ponto de gelatinização, observado pelo controle visual da viscosidade. Após a aplicação do filme líquido sob a superfície do vidro, o mesmo foi levado à estufa, à 70°C durante 30 minutos, para completar o processo de cura. Os filmes aplicados apresentaram excelente transparência e adesão à superfície da placa de vidro.

3.5 Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram conduzidos através da imersão em água de placas de alumínio e aço galvanizado, com dimensões de 30 x 100 x 3 mm. O recobrimento das placas metálicas foi realizado manualmente, mergulhando-se as mesmas na solução do híbrido HSP1, em THF. Esta solução foi preparada através da mistura dos reagentes, na proporção descrita na Tabela 1, seguido de aquecimento à 50°C por meia hora. Após o revestimento da placa metálica com o híbrido, a mesma foi levada à estufa à 70°C, durante 30 minutos. Não foi realizado nenhum tratamento prévio nas placas metálicas previamente à cobertura com filme do híbrido HSP1.

Os ensaios de imersão foram realizados segundo a norma ASTM D870-92 utilizando-se placas recobertas com o híbrido, e não recobertas, para fins comparativos. Os testes foram conduzidos de duas formas distintas:

- 1) mergulhado-se parcialmente as placas metálicas em água deionizada à temperatura de 35 \pm 2°C;
- 2) mergulhando-se parcialmente as placas em solução de 3% de NaCl, à temperatura de 25°C.

Os béqueres contendo a água deionizada e a solução salina foram mantidos sob agitação, durante todo o período de realização do teste que foi de 45 dias. O nível da água e da solução salina foram mantidas diariamente.

3.6 Medidas físicas utilizadas na caracterização

Espectroscopia infravermelho, IVTF

A caracterização estrutural dos híbridos foi efetuada através de espectroscopia infravermelho, IVTF, utilizando-se um equipamento Perkin Elmer 1600, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Análise termogravimétrica, TGA

A estabilidade térmica dos híbridos foi analisada através de análise termogravimétrica, numa termobalança TGA 2950 da TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo constante de argônio.

Calorimetria diferencial de varredura, DSC

Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura foram conduzidos em um equipamento DSC 2910 TA Instruments, sob purga de nitrogênio, utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear, RMN

O espectro de RMN ^{29}Si do precursor P3 foi obtido num espectrômetro Varian, modelo Gemini 300, em tubos de 10 mm, utilizando-se como solvente uma mistura (1:1) de clorofórmio deuterado e tetracloreto de carbono, sendo a concentração da amostra de 20% (m/v).

Difratometria de raios-X, DRX

As análises de difração de raios-X foram efetuadas em um difratômetro de raios-X Karlzeiss, modelo URD-6, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5481 \text{ \AA}$), a uma tensão de 30 KV e corrente de 20 mA, em amostras na forma de filmes.

Microscopia eletrônica de varredura, FESEM

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo foram primeiramente fraturadas em nitrogênio líquido, recobertas com ouro em um metalizador do tipo BAL-TEC, MED 020 e observadas num microscópio JEOL modelo JSM-6340F, operando a 5 kV.

Espalhamento de raios-X a baixos ângulos, SAXS

Os experimentos de raios-X a baixos ângulos foram realizados na estação SAXS do laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, em Campinas, à temperatura ambiente, sob vácuo, empregando-se raios-X de $\lambda=1.609$ Å. 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 consideradas no tratamento dos dados. As amostras foram analisadas sob a forma de filmes, e a distância amostra-detetor foi de 540 mm.

Área Superficial

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

Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas através da análise das imagens capturadas utilizando-se uma câmera de vídeo no instante da deposição da gota de água (deionizada) sob a superfície do vidro. Para a formação da gota foi utilizado uma micropipeta graduada e o volume da gota utilizado foi de $2\mu\text{l}$.

Medida de dureza de filme com lápis

A dureza dos filmes foi avaliada segundo a norma ASTM D3363-92^a, na qual descreve a utilização de um conjunto de lápis com escala de dureza que varia de: 6B-5B-4B-3B-B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H e 6H (Faber Castell). A diferença entre duas grafites deve ser considerada uma unidade de dureza.

Para a realização das medidas efetuou-se o seguinte procedimentos:

- foi removido aproximadamente 6 mm de madeira da ponta do lápis, utilizando-se um apontador de lápis, de forma a obter um ponta de grafite perfeitamente lisa e firme. Em seguida, passou-se os lápis em ângulo de 90°C sob uma superfície abrasiva (lixa fina) para que fosse formado uma secção circular lisa, plana e livres de defeitos nas bordas.
- as placas de vidro contendo o filme foi colocado sob uma superfície firme e iniciou-se as medidas com a grafite mais dura (6H), segurando-se o lápis em um ângulo de 45°C (em relação ao operador), e empurrando-o primeiramente contra o operador e depois voltando no sentido contrário, mantendo a mesma linha.

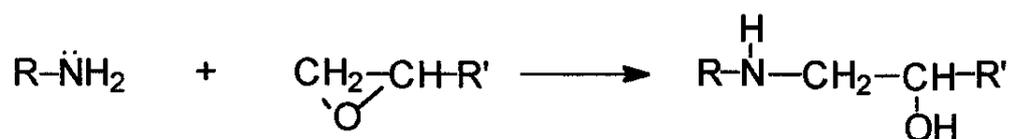
finalmente, a avaliação quanto à resistência do filme ao risco foi realizada visualmente.

Microscopia de Força Atômica

As imagens de microscopia de força atômica dos filmes foram obtidas no microscópio Topometrix Discoverer TMX 2010 AFM Scanner operando no modo não contato, com cantilever de silício (UltraleversTM) e "tip" com raio de curvatura de 20 nm.

4. Resultados e discussão

Aminas primárias e secundárias são usualmente empregadas como agentes de cura de resinas epoxi. A reação envolvida entre estas espécies é uma adição dos grupos -NH_2 à função epoxi da resina. Deste modo, baseando-se nesta reação entre diferentes reagentes contendo grupos funcionais amino e epoxi, foram obtidos os precursores P1, (poli (bisfenol A-co-epicloridrina) e γ -aminopropiltrióxissilano), P2 (poli (bisfenol A-co-epicloridrina) e aminoetilaminopropiltrimetoxissilano) e P3 (glicidoxipropiltrimetoxissilano e 4,4'-diaminodifenilmetano). Esta reação de adição se baseia num ataque nucleofílico de um grupo amino ao anel de três membros do grupo epoxi, gerando uma amina e um álcool ambos secundários³⁸, como ilustra a reação a seguir:

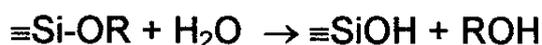


Entretanto, os silanos funcionalizados foram mono funcionais em grupos -NH_2 e epóxido, não denotando, portanto, uma reação de cura da resina epoxi, como usualmente se processa com amina multi-funcionalizada. Além disso, as reações de resinas epoxi com aminas podem envolver uma série de outras reações paralelas à descrita acima. No primeiro estágio, a reação ocorre principalmente entre o grupo epóxido e a amina primária. No decorrer do processo, o grupo epóxido também pode reagir com aminas secundárias e com grupos álcoois gerados na reação. No entanto, cabe lembrar que se for mantida uma relação estequiométrica, ou ainda um excesso de amina primária, estas competições não são relevantes, pois as aminas primárias são duas vezes mais reativas que as secundárias,³⁸ e o efeito estérico, neste caso, também é um fator limitante para as reações paralelas entre os grupos epóxido com aminas e álcoois secundários.

Os reagentes empregados na obtenção dos híbridos foram uma diamina primária aromática e silanos contendo cadeia alifática com amina primária, ou com amina primária e secundária em uma mesma molécula. Considerando-se a relação aproximadamente

estequiométrica entre grupos NH_2 e epóxido, pode-se esperar que as possíveis reações laterais envolvendo estas espécies sejam desprezíveis.

Os precursores descritos acima, P1, P2 e P3, foram obtidos sob a forma de um líquido muito viscoso, transparente, e bastante reativo em contato com o ar. Na estrutura molecular todos eles apresentam seis grupos $-\text{SiOCH}_3$ ou $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrolisáveis em finais de cadeia, podendo sofrer a seguinte reação:



onde $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ou CH_3 .

Os silanóis formados sofrem condensação, levando à formação de cadeias poliméricas ramificadas, através de ligações siloxanos:



Deste modo, todos os híbridos formados podem ser caracterizados como um polissilsesquioxano em ponte.

4.1 Caracterização estrutural dos precursores

Os precursores P1 e P2, derivados da resina epoxi, apresentaram-se mais viscosos que P3 e, com o mínimo contato com a umidade do ar, gelatinizaram, tornando-se insolúveis e de difícil manipulação. Estes precursores apresentaram um excepcional grau de adesão em praticamente todas as superfícies, o que dificultou as etapas posteriores de caracterização. As características de adesivo destes materiais se deve à presença de grupos polares como $\equiv\text{C}-\text{OH}$ e $=\text{NH}$, provenientes da abertura do anel epoxi pelo grupo NH_2 , além da presença de grupos hidrolisáveis, $\equiv\text{SiOR}$, que geram $\equiv\text{SiOH}$. É bem conhecido que grupos $\equiv\text{SiOH}$ formam ligações estáveis com substratos à base de silicatos e com metais, pois estes materiais apresentam ligações $\equiv\text{SiOH}$ ou MOH na superfície, respectivamente, possibilitando a ocorrência da reação:



Deste modo, observou-se qualitativamente que a adesão em diferentes substratos foi maior para o precursor híbrido do que para a resina epoxi utilizada na obtenção de P1 e P2.

A dificuldade de manipulação, associada à insolubilidade destes materiais impossibilitaram a caracterização dos mesmos pelas técnicas de infravermelho e RMN ^{29}Si .

O precursor P3, derivado de 4,4'-diaminodifenilmetano, pôde ser caracterizado por espectro IVTF e RMN ^{29}Si , devido a sua maior solubilidade em solventes orgânicos, desde que fossem tomadas as devidas precauções para evitar a hidrólise dos grupos alcoxissilanos. No espectro ilustrado na Figura 3, pode-se observar a presença de uma absorção larga, centralizada em 3370 cm^{-1} , correspondente aos $\nu\text{N-H}$ de grupos amina e $\nu\text{O-H}$. Este último provavelmente associado ao COH , resultante da abertura do anel epoxi, além de possível contribuição de SiOH . As bandas de absorção associadas aos modos de $\delta\text{N-H}$ de aminas primárias e secundárias que usualmente são de intensidades fracas, provavelmente foram encobertas pelos $\nu\text{C}=\text{C}$ do anel aromático, os quais foram registrados em ~ 1620 e 1510 cm^{-1} ³⁹. Não se observou absorções correspondentes ao estiramento do anel epoxi em 914 cm^{-1} , sugerindo que este foi totalmente convertido em álcool.

Observou-se também neste espectro as absorções correspondentes às δ C-H do anel fenila p-substituído em 1220 e 800 cm^{-1} . Em 1100 cm^{-1} ocorreu uma absorção muito intensa, a qual está associada ao ν C-O do grupo álcool secundário, além do ν Si-O-C do grupo metoxissilano. Na Tabela 2 encontra-se um sumário das principais absorções observadas para o precursor P3³⁹.

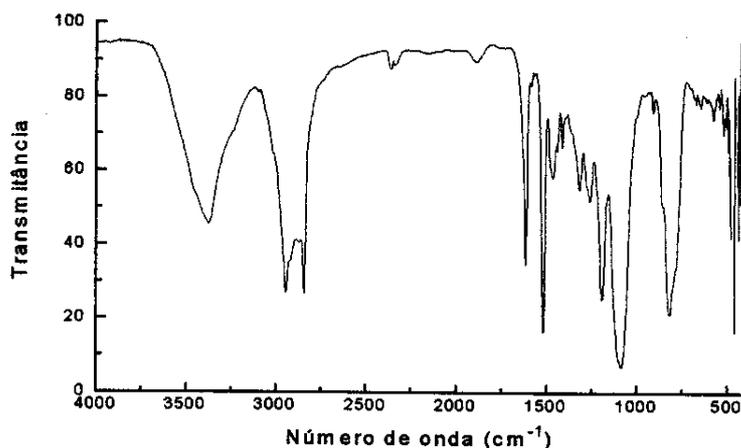


Figura 3: Espectro IVTF do precursor P3

Tabela 2: Principais absorções observadas no espectro IVTF para o precursor P3, com uma tentativa de atribuição.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição ³⁹
3370 (larga)	ν O-H (COH; SiOH), ν N-H
1620, 1510	ν C=C (anel C_6H_4)
1350, 1280	ν C-N (amina secundária), δ C-H(- CH_2 -)
1220	δ C-H no plano (anel p- C_6H_4)
1100	ν Si-O-C (metoxissilano) + ν C-O (álcool)
800	δ C-H fora do plano (anel p- C_6H_4)

O espectro de RMN ^{29}Si do precursor P3, Figura 4, apresentou um único sinal fino em δ -41 ppm, indicando um único ambiente químico para o Si. Isto significa que o precursor não sofreu hidrólise significativa, detectável por esta técnica, e que todos os núcleos de silício encontram-se como $\text{R-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ⁴⁰.

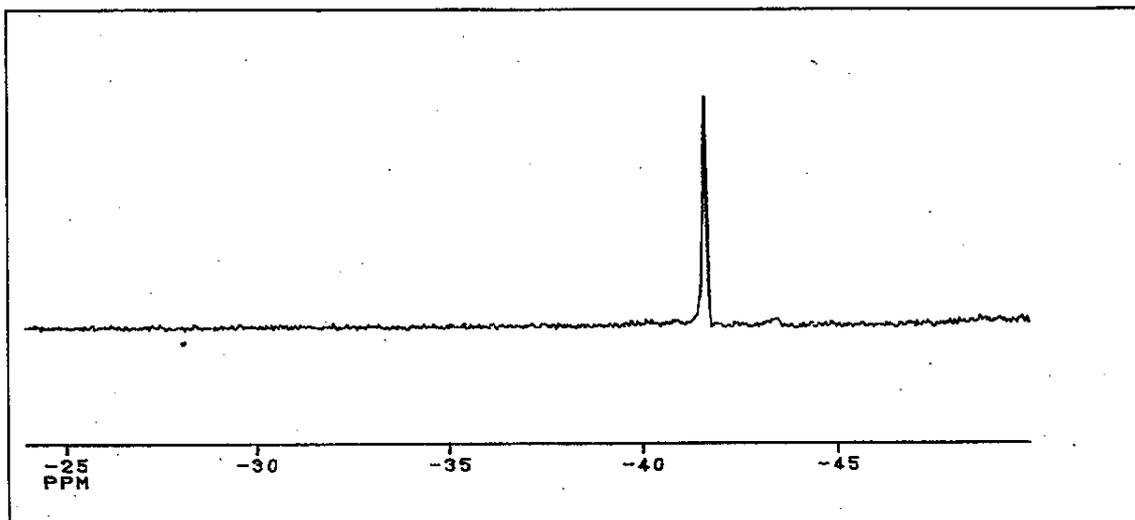
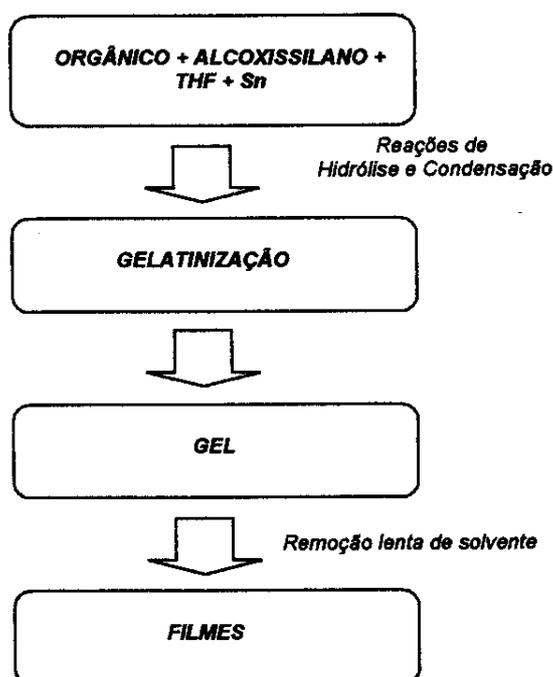


Figura 4: Espectro de RMN ^{29}Si do precursor P3

4.2 Caracterização estrutural dos materiais híbridos

Neste projeto houve a necessidade de se fazer muitas preparações de filmes derivados de P1, P2 e P3, em diferentes estágios de desenvolvimento do mesmo. A manipulação destes precursores, como já foi descrita, foi muito difícil devido à alta reatividade destes e ao fato de serem líquidos muito viscosos e com uma forte adesão a vários substratos. Procurando otimizar uma metodologia de preparação que garantisse a reprodutibilidade dos experimentos, optou-se pela preparação dos híbridos em uma única etapa, através da mistura dos reagentes, à temperatura ambiente, seguida de hidrólise/condensação promovidas pela exposição ao ar, catalisadas por dibutildilaurato de estanho, Sn. Sendo assim, os híbridos organo-inorgânicos foram preparados pelo processo sol-gel como esquematizado a seguir:



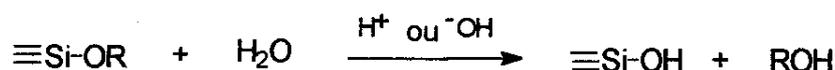
É interessante salientar que não foram observadas diferenças macroscópicas nos produtos, comparando-se os híbridos preparados através da hidrólise e condensação dos precursores P1, P2 e P3 com os correspondentes preparados pela mistura dos respectivos reagentes à temperatura ambiente, pelo processo sol-gel. Entretanto, sabe-se que na preparação dos híbridos em uma única etapa as reações de hidrólise ocorrem simultaneamente às reações de adição do grupo amino ao epoxi. Além disso, o processo de

gelatinização afeta a difusão das espécies no meio, o que pode dificultar principalmente a eficiência da reação de adição. Mesmo assim, esta foi a melhor alternativa encontrada para garantir a reprodutibilidade na obtenção dos filmes híbridos.

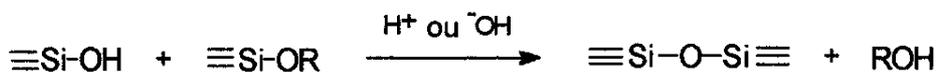
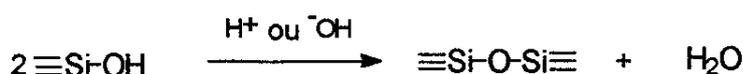
No processo sol-gel, a mistura reacional que inicialmente era fluído (sol), tem sua viscosidade aumentada à medida que ocorrem as reações de adição e de hidrólise/condensação, formando um gel constituído por uma rede do híbrido organo-inorgânico intumescida pelo solvente. Durante o envelhecimento e a secagem do gel ocorre uma série de mudanças físicas e químicas no material. Nesta fase, a policondensação continua a ocorrer, a qual é a responsável pelo aumento da conectividade da rede, pela sinérese (encolhimento do gel com a expulsão do solvente) e pela coalescência de poros (aumento do tamanho dos poros e redução na área superficial).

Usualmente, a hidrólise e condensação de alcoxissilanos em processo sol-gel são catalisadas por ácidos ou bases, conforme representado abaixo¹⁸:

Hidrólise



Condensação:

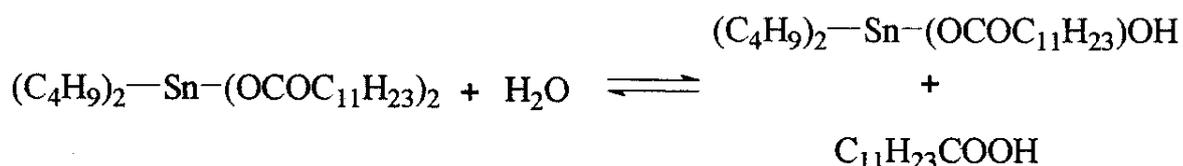


Numa fase preliminar a este trabalho, os materiais híbridos derivados diretamente dos precursores P1, P2 e P3, previamente preparados, foram sintetizados utilizando-se a tradicional catalise ácida, por H^+ , proveniente de ácido sulfúrico, através do processo sol-gel.

Entretanto, observou-se em todos os casos uma separação de fases macroscópica, devido à protonação do grupo -NH_2 , gerando um sal, que se precipitou em solução.

É bem conhecido dos sistemas de cura de siliconas que o complexo dibutildilaurato de estanho, Sn, catalisa reações de condensação entre alcoxissilanos e SiOH^{42} . Deste modo, iniciando a reação de hidrólise do SiOCH_3 por exposição da mistura ao ar, a catálise de Sn pode promover a cura deste sistema. Portanto, a utilização deste catalisador eliminou a possibilidade de formação de sal, permitindo a obtenção de materiais transparentes e homogêneos.

O mecanismo de ação do Sn ainda é pouco conhecido. Alguns modelos sugerem que o complexo sofre uma hidrólise parcial, formando dibutilhidroxilaurato de estanho, como ilustra a equação a seguir, e é este hidrolisado que atua efetivamente como catalisador^{41,42}.



Tem sido proposto que a etapa inicial deste processo catalítico envolve o ataque nucleofílico de um grupo SiOH ao estanho, formando um intermediário que contém a ligação Sn-O-Si . Desta forma, o átomo de silício torna-se mais susceptível a um ataque nucleofílico por um outro silanol, promovendo a etapa de condensação. Nesta etapa ocorre a liberação de H_2O , a qual atua novamente na etapa de hidrólise. Sendo assim, pode-se dizer que de certa forma, o catalisador atua tanto na etapa de hidrólise quanto na de condensação⁴².

Sabe-se que os materiais resultantes da condensação catalisada por base, são mais ramificados, dando origem a uma rede de siloxano mais reticulada e compacta, enquanto a catálise ácida gera uma rede menos reticulada, e mais aberta⁴³. Somente recentemente, Mateyka e colaboradores⁴⁴ mostraram que a substituição de ácidos como catalisadores por dibutildilaurato de estanho, em sistemas contendo alcoxissilanos, origina estruturas mais compactas. Entretanto, estudos mais aprofundados sobre a morfologia destas redes ainda não foram realizados.

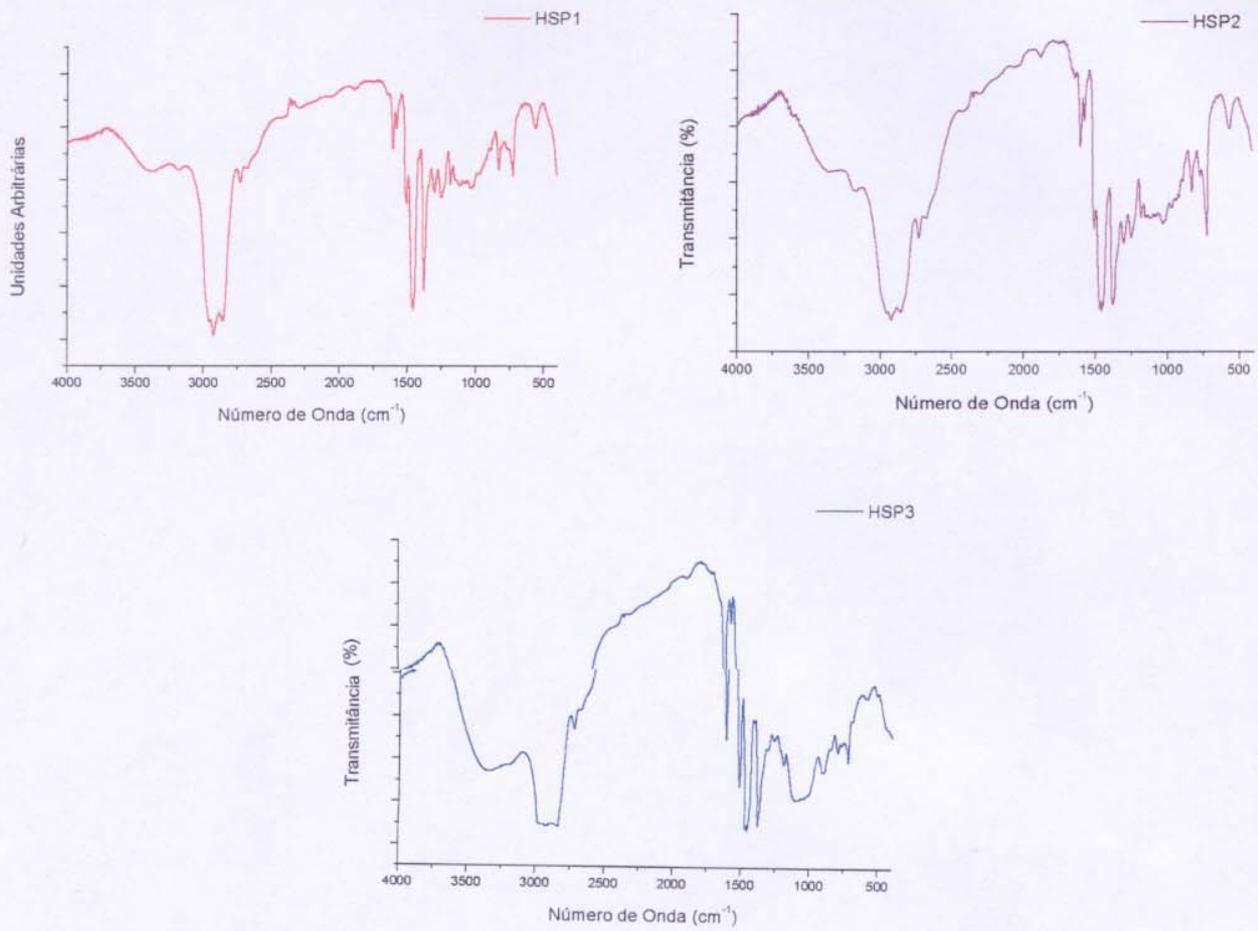


Figura 5: Espectro IVTF dos híbridos da série HSPi

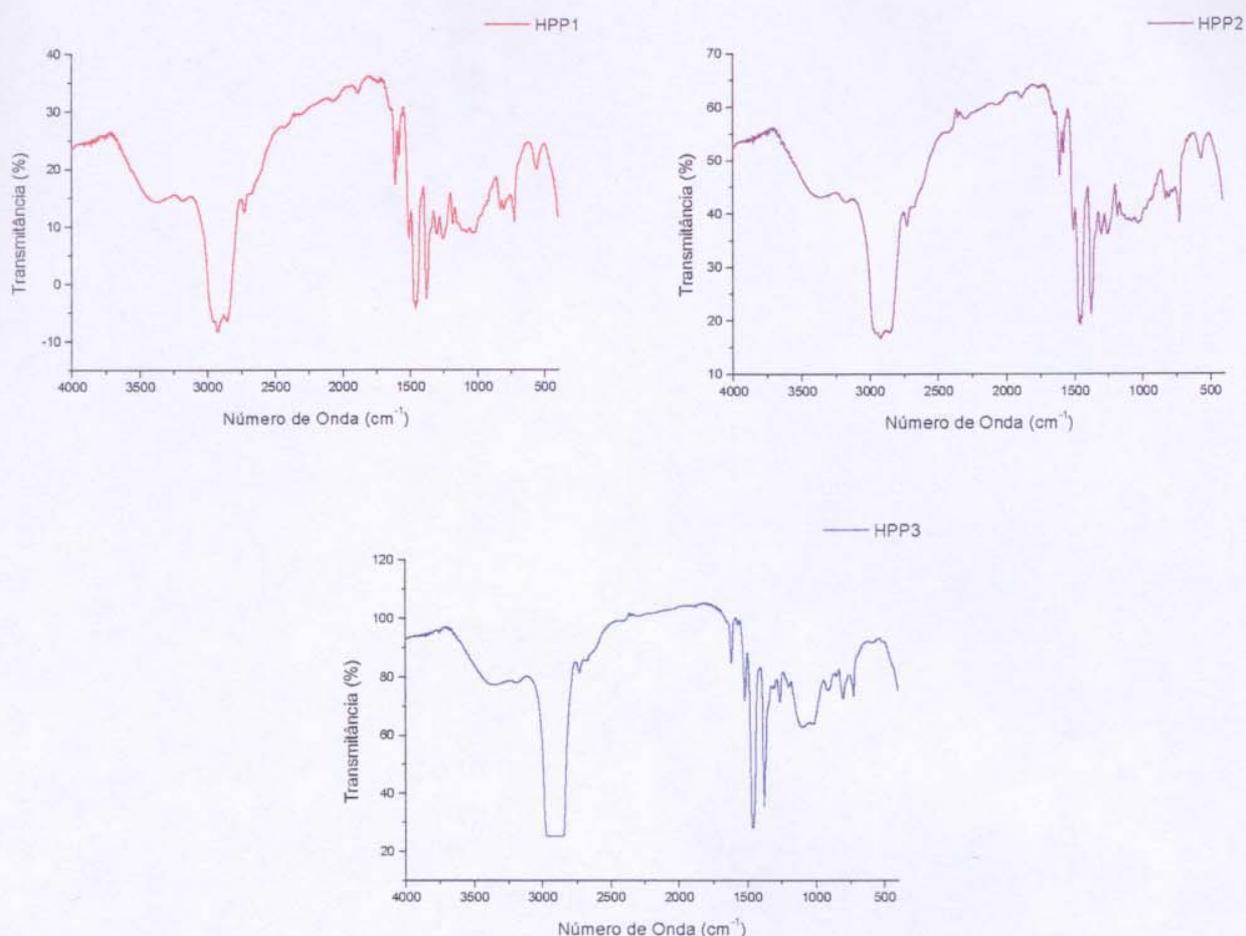


Figura 6: Espectro IVTF dos híbridos da série HPPi.

Em todos os casos observou-se uma banda larga que corresponde ao ν N-H da amina e ao ν O-H em $\sim 3370 \text{ cm}^{-1}$, e o ν C=C do anel aromático em ~ 1620 e 1510 cm^{-1} , conforme esperado. Além dessas absorções, observou-se um alargamento da banda centralizada em 1000 cm^{-1} , característica do estiramento Si-O-Si, que encobriu a absorção referente ao ν (C-O) do álcool. Como a componente siloxano tem maior contribuição nos derivados de P3, devido à menor massa molar da DAF que do PBEF, esta banda larga foi relativamente mais intensa em HSP3. Na série de híbridos HPPi, observou-se além das absorções do precursor, aquelas relacionadas ao PDMS: em 1260 cm^{-1} , correspondente à δ C-H (SiMe₂); a absorção larga centralizada em $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao ν Si-O-Si; e em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, associada à δ C-H do SiMe₂.

4.3 Análise térmica dos híbridos

4.3.1 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos materiais híbridos foi avaliada por termogravimetria e as curvas da derivada da perda de massa em função da temperatura encontram-se ilustradas nas Figuras 7, 8 e 9. As análises foram realizadas em duplicata e observou-se uma boa reprodutibilidade entre as medidas. Nestas figuras foram também incluídas, para comparação, as curvas relativas à resina orgânica preparada a partir da reação de PBFE com a amina DAF. Os valores das temperaturas iniciais de degradação, T_i , e de velocidade máxima de degradação, T_{md} , foram determinados nos correspondentes máximos da curva da derivada da perda de massa em relação à temperatura. A Tabela 3 ilustra os valores de T_i , T_{md} , porcentagem de perda de massa na T_i e à 400°C , e também a porcentagem de resíduo à 900°C .

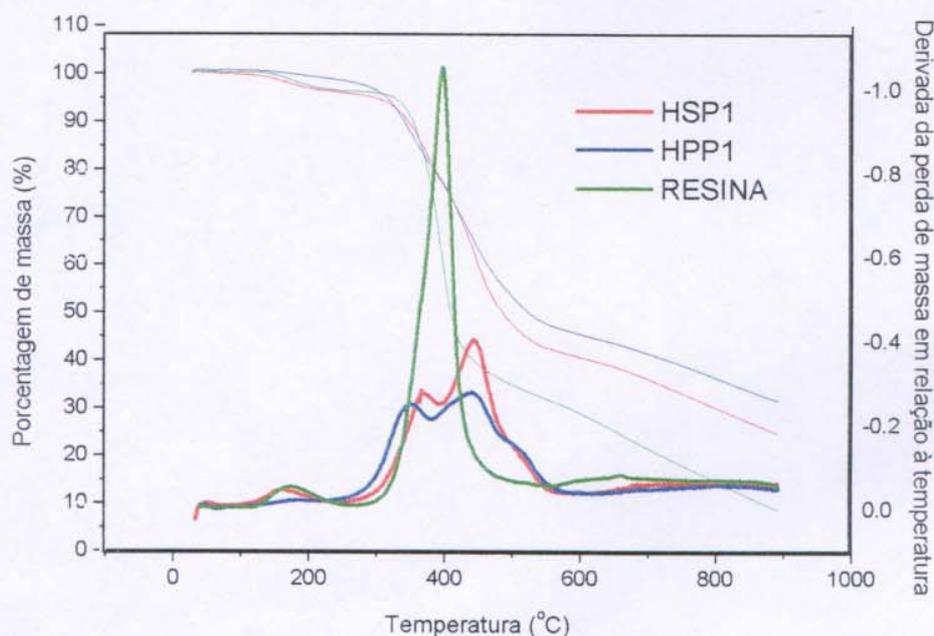


Figura 7: Termograma dos híbridos derivados de P1

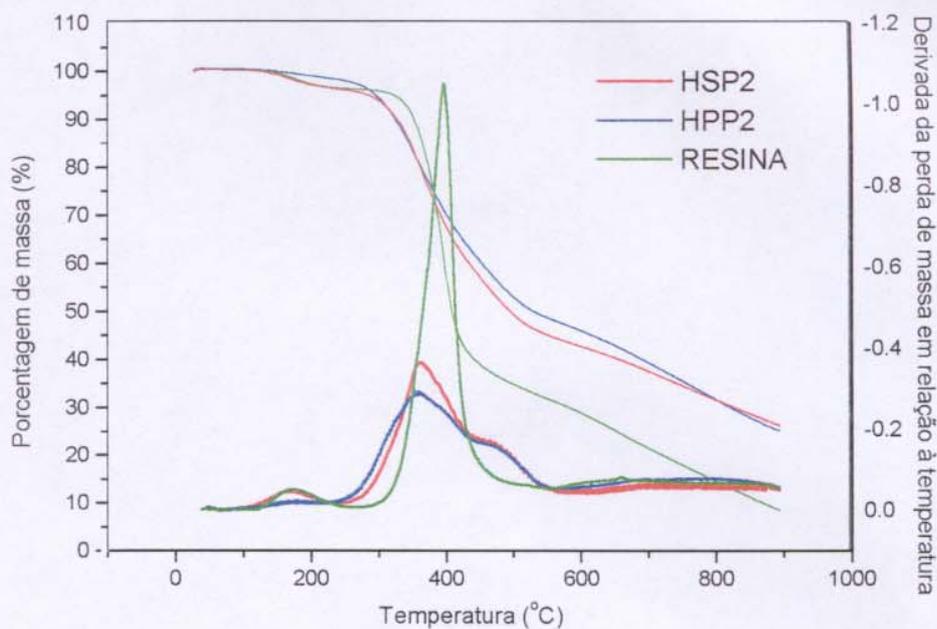


Figura 8: Termograma dos híbridos derivados de P2.

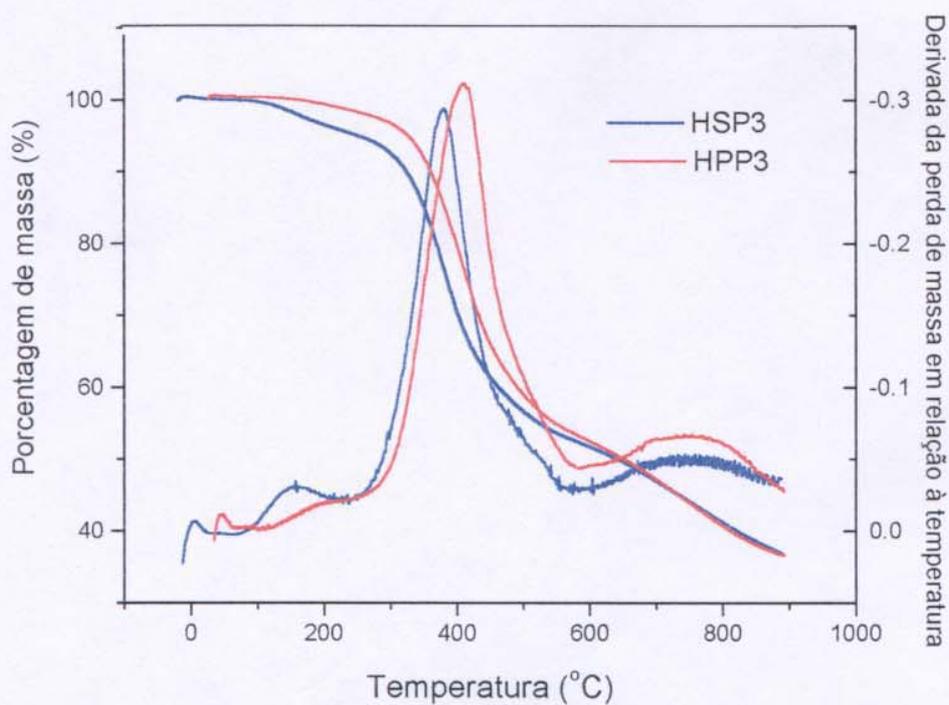


Figura 9: Termograma dos híbridos derivados P3.

Tabela 3: Valores de temperatura inicial de degradação, T_i ; porcentagem de perda de massa em T_i ; temperatura máxima de degradação, T_{md} ; porcentagem de perda de massa à 400°C; e porcentagem de resíduo à 900°C .

<i>Híbrido</i>	<i>T_i</i>	<i>% perda de massa em T_i</i>	<i>T_{md}</i>	<i>% Perda de massa à 400°C</i>	<i>Resíduo (%) à 900°C</i>
HSP1	163	2	371; 445	24,0	25
HPP1	168	0,5	353; 445	24,0	33
HSP2	170	2	361; 439	32,0	26
HPP2	165	0,5	358; 445	30,0	25
HSP3	193	2	405	21,0	37
HPP3	192	0,5	412	20,0	37
Resina	177	2	395	43,0	7

O processo de perda de massa em função da temperatura em híbridos contendo silanos e/ou siliconas, usualmente se inicia pela perda de espécies voláteis retidas no material devido à cura incompleta do mesmo, e/ou pela evolução de voláteis gerados nas reações de condensação de grupos SiOH residuais, na faixa de aproximadamente 100 a 250°C⁴⁵.

Observou-se que este primeiro estágio ocorreu entre 163 e 193°C para os híbridos estudados, sendo que os derivados de P3 apresentaram uma maior T_i . Estes resultados sugerem que uma menor quantidade de voláteis foram gerados nestes últimos híbridos neste intervalo de temperatura, o que provavelmente está associado à maior densidade de reticulação nestes materiais, comparada aos derivados da resina epóxi. Comparando-se as porcentagens de perda de massa na T_i para os híbridos, observou-se que na série HPPi a perda de massa foi de ~0,5%, enquanto para os híbridos da série HSPi e para a resina orgânica a perda de massa foi de ~2%. Portanto, pode-se ainda sugerir que a quantidade de silanóis residuais nos híbridos HPPi foi menor que em HSPi, devido à presença do PDMS funcionalizado com Si-OH em finais de cadeia, os quais reagiram com os silanóis remanescentes do híbrido, diminuindo a porcentagem desta espécie em HPPi. Sendo assim, pode-se concluir que os silanóis residuais são os principais responsáveis por esse primeiro estágio de perda de massa.

Subsequente a esta etapa inicial de degradação, ou sobrepondo ao final desta, a temperatura é suficiente para ativar as ligações C-H, C-C, N-H, O-H e C-O da componente orgânica, bem como a ligação Si-C do silano e/ou silicona, iniciando-se a degradação propriamente dita dos materiais, com a eliminação de espécies orgânicas voláteis,

responsáveis pelo segundo máximo da curva da derivada de perda de massa em função da temperatura, usualmente observado entre 250 e 400°C⁴⁶⁴⁷. O principal pico correspondente ao máximo da curva da derivada de perda de massa da resina orgânica ocorreu em ~395°C, correspondente à perda de 43% do material. Para os híbridos HSP1 e HPP1 esta etapa foi menos significativa, correspondendo aproximadamente à 15% da perda de massa. De ~400 a 550°C observou-se para os híbridos a terceira etapa de degradação, com velocidade máxima em ~445°C, correspondente à degradação do componente silano e/ou silicona, seguida da mineralização do material.

Comparando-se os termogramas dos derivados de P1 e P2, pode-se observar uma semelhança grande nas correspondentes curvas de degradação. Entretanto, a porcentagem de perda de massa à 400°C é maior nos derivados de P2, devido à contribuição da maior cadeia alifática orgânica presente no silano que deu origem a P2, o SA2.

Analisando-se os perfis da derivada da perda de massa em função da temperatura para os híbridos derivados de P3, Figura 8, observou-se um comportamento distinto do descrito acima, sugerindo que a degradação do segmento orgânico (DAF), a decomposição do silano e/ou silicona e a mineralização ocorrem praticamente de forma contínua, provavelmente devido à presença de um menor segmento orgânico entre os grupos siloxanos.

4.3.2 Calorimetria diferencial de varredura

A técnica de DSC foi empregada para a análise das possíveis relaxações térmicas (transição vítrea, fusão, cristalização) dos materiais, e as curvas obtidas encontram-se na Figura 10. Observou-se para todos os híbridos um espectro difuso de relaxações entre as temperaturas de aproximadamente -80°C a 125°C . Isto se deve a uma estrutura bastante rica em heterogeneidades, associadas a regiões com diferentes densidades de reticulação, promovidas por reações de condensação entre grupos silanóis, que geraram produtos com arquiteturas de rede distintas.

É interessante observar que apesar da introdução de cadeias de PDMS, nos híbridos da série HPPi não foi possível observar transição vítrea característica deste polímero. Esta é uma forte indicação de uma distribuição relativamente homogênea das cadeias do PDMS, na estrutura tridimensional destes materiais híbridos. Outra explicação que se teria para o fato, é a limitação técnica encontrada para estabilizar a cela do equipamento a -150°C , ou seja, numa temperatura abaixo da T_g do PDMS, o quê seria necessário à tal determinação.

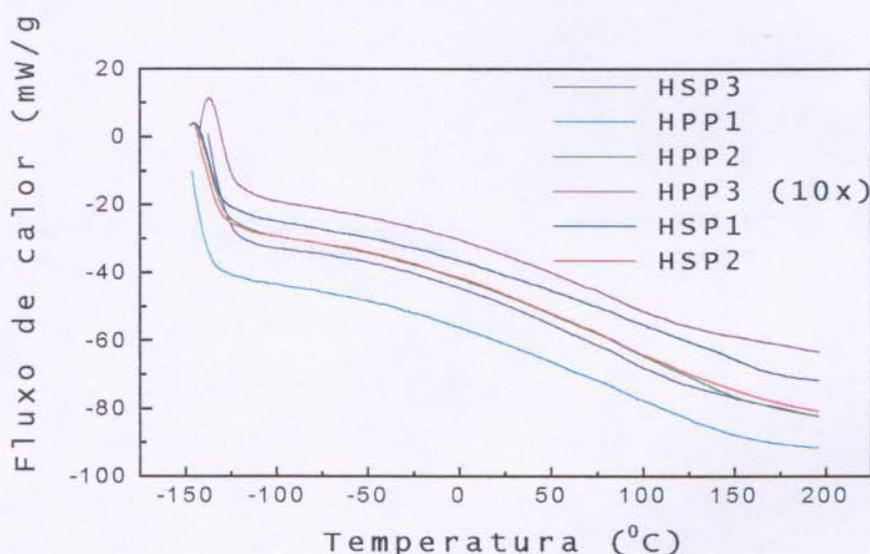


Figura 10: Curvas de DSC dos materiais híbridos

4.4 Análise morfológica

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das superfícies das fraturas criogênicas dos filmes híbridos foi analisada por FESEM, e encontram-se ilustradas nas Figuras 11, 12 e 13. Em todos os casos, observou-se a presença de superfícies relativamente lisas.

Pode-se destacar o perfil de fraturas muito semelhantes para HSP1 e HSP2, ambos constituídos da mesma componente orgânica, com listras definidas numa direção preferencial. A introdução de PDMS nestes, com a formação dos híbridos HPP1 e HPP2, respectivamente, levou à formação de uma superfície mais rugosa com listras mais irregulares. O híbrido HSP3 apresentou listras menos pronunciadas e com contornos mais arredondados. O arredondamento da superfície da fratura, tornou-se mais acentuado e predominante com a introdução de PDMS em HPP3.

Todos os filmes híbridos analisados apresentaram-se densos, sem a presença de poros ou de separação de fases, até o limite de observação praticados nesta técnica.

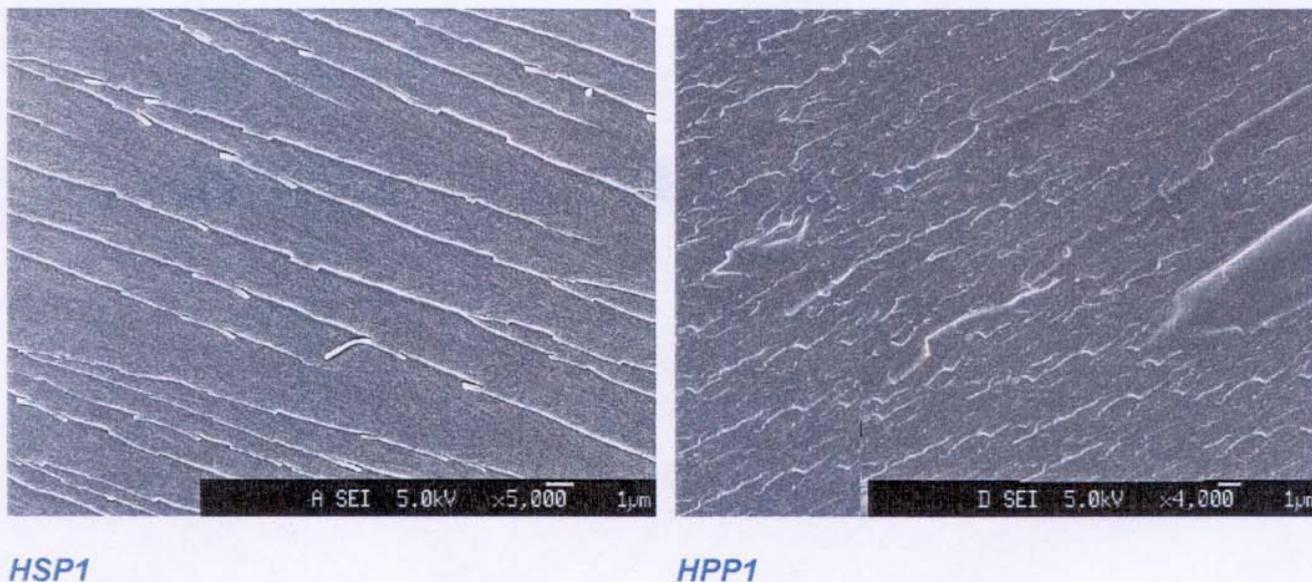


Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos HSP1 e HPP1.

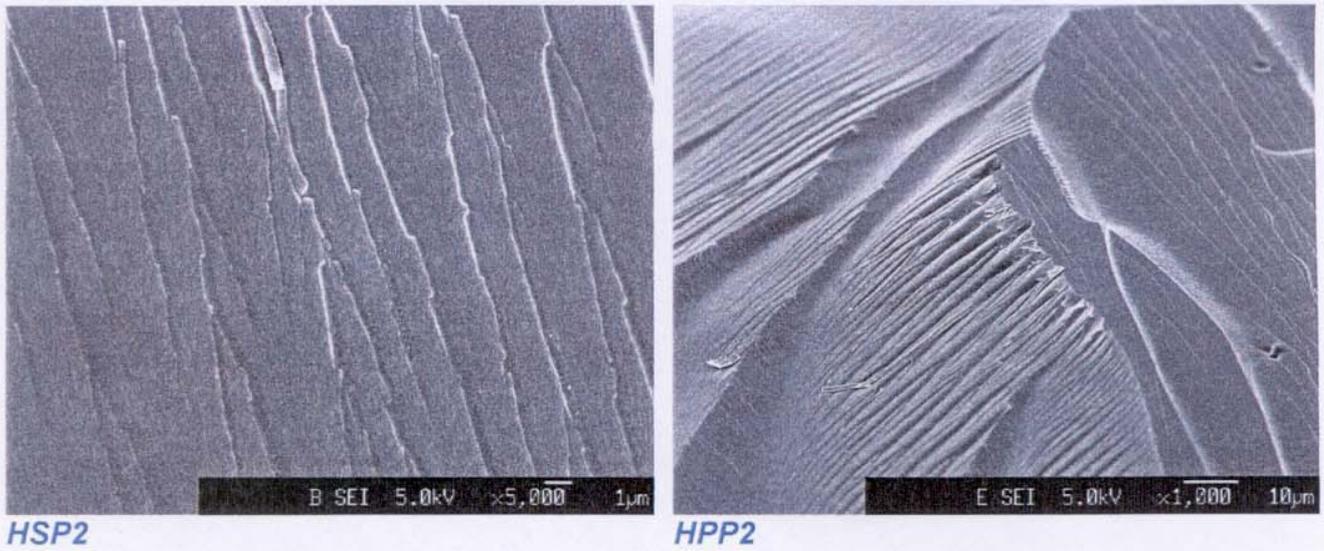


Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos HSP2 e HPP2.

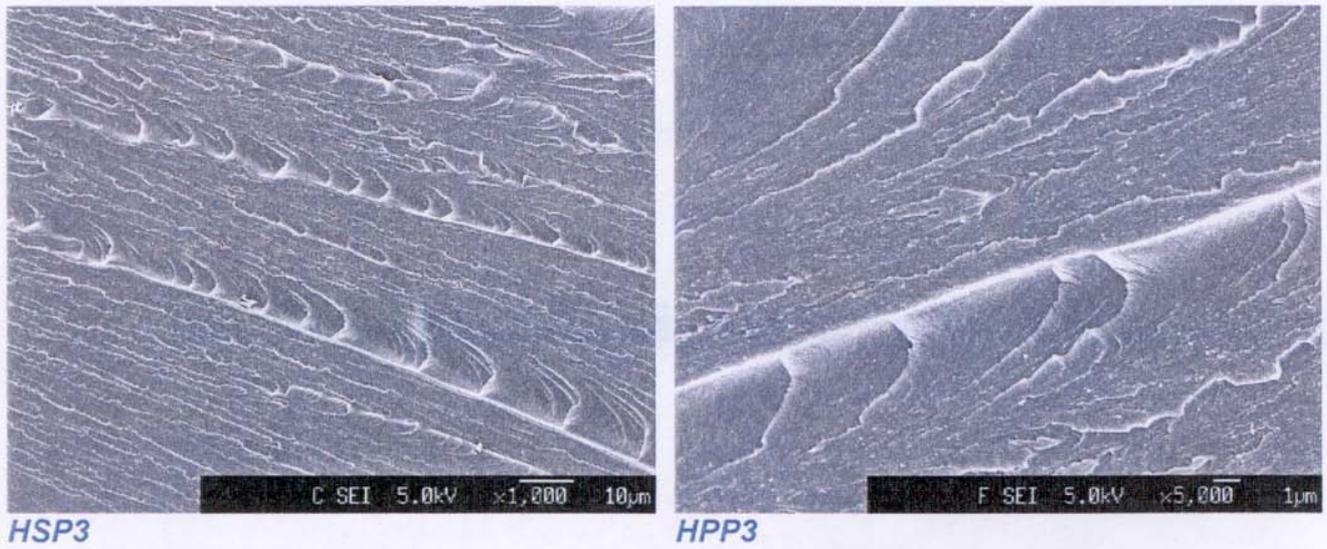


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos HSP3 e HPP3.

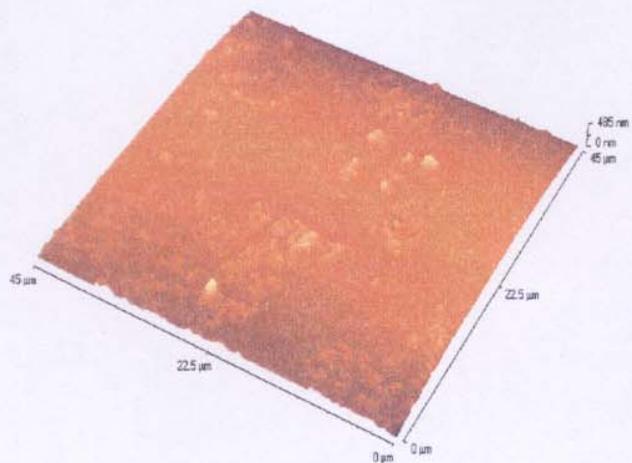
4.4.2 Microscopia de força atômica

A observação da topografia de materiais por AFM possibilita a análise de várias características importantes da superfície dos mesmos. Uma destas diz respeito à rugosidade do material, e tem sido utilizada para o estudo do polimento de superfícies metálicas⁴⁸, no entendimento da correlação existente entre rugosidade da superfície e a permeação a gases em membranas poliméricas^{49,50}, no efeito da rugosidade superficial de fibras cerâmicas nas propriedades mecânicas⁵¹ de compósitos, etc. Além disso, a rugosidade da superfície de filmes é um fator importante quando se fala em processo de adesão, pois quanto maior a rugosidade, menor a área de contato entre o filme e uma superfície plana.

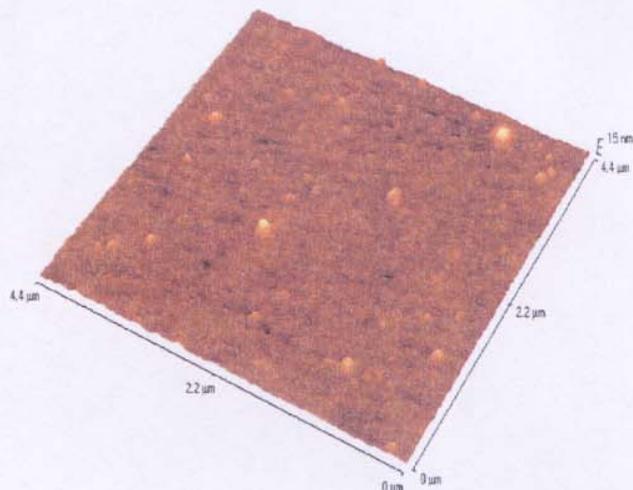
O estudo das superfícies dos filmes híbridos por AFM revelou diferentes morfologias, como pode ser observado nas Figuras 14, 15 e 16. Foram selecionadas micrografias com varreduras de superfícies de áreas com dimensões diferentes, para permitir a avaliação da rugosidade em função do campo de observação das amostras.

As diferenças morfológicas das superfícies dos híbridos podem ser expressas em termos de vários parâmetros de rugosidade. A Tabela 4 apresenta os valores de rugosidade média, Ra, valores máximos de altura, Rt e a média dos valores das alturas, Rz, para os filmes híbridos estudados.

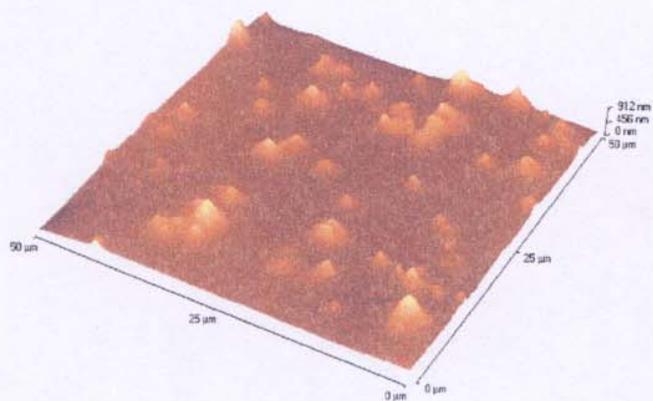
HSP1 (50 x 50 μm)



HSP1 (5 x 5 μm)



HPP1 (50 x 50 μm)



HPP1 (5 x 5 μm)

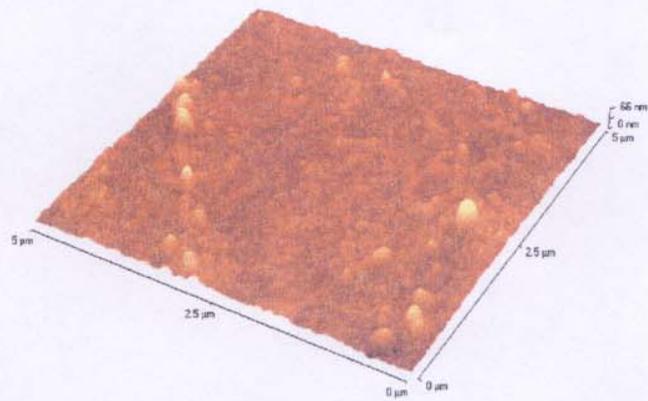
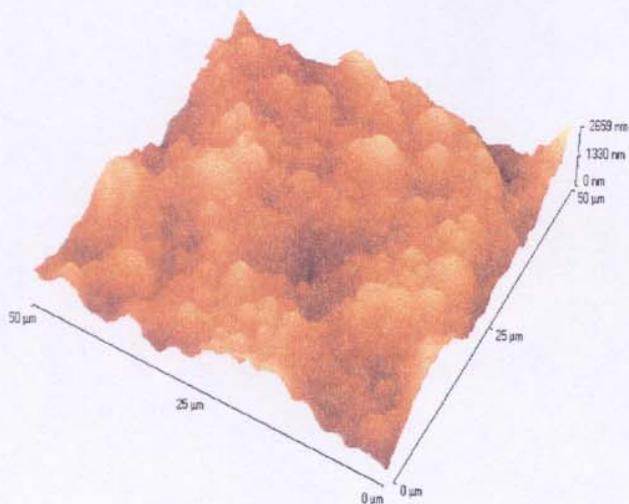
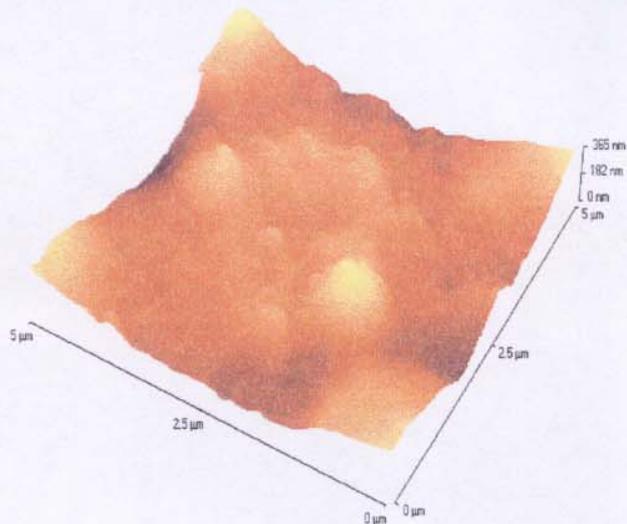


Figura 14: Microscopia de força atômica dos híbridos HSP1 e HPP1.

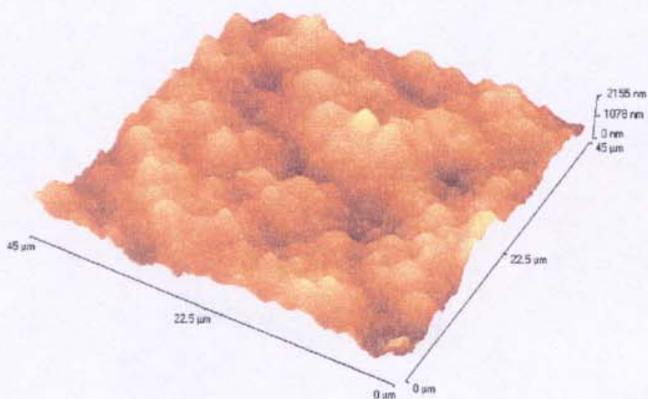
HSP2 (50 x 50 μm)



HSP2 (5 x 5 μm)



HPP2 (50 x 50 μm)



HPP2 (5 x 5 μm)

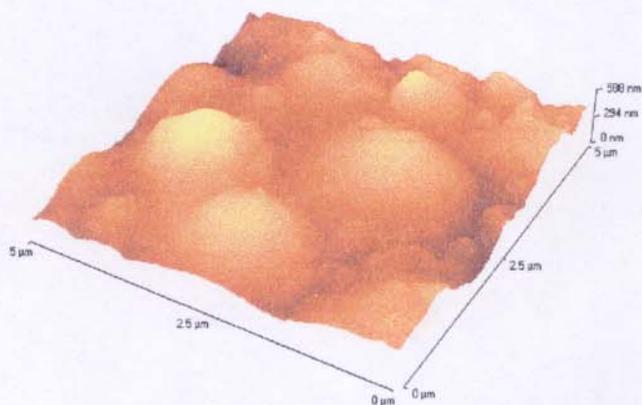
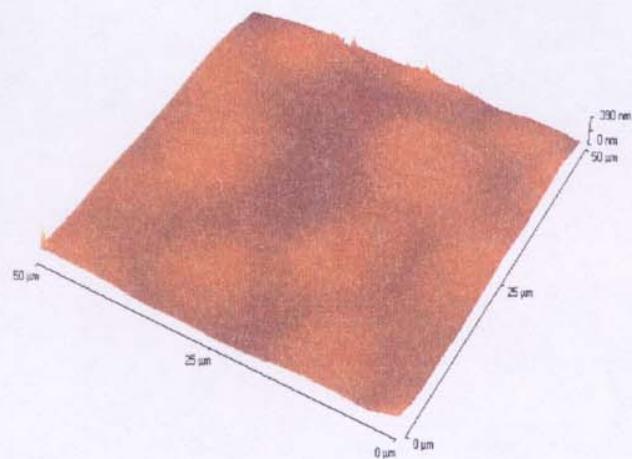
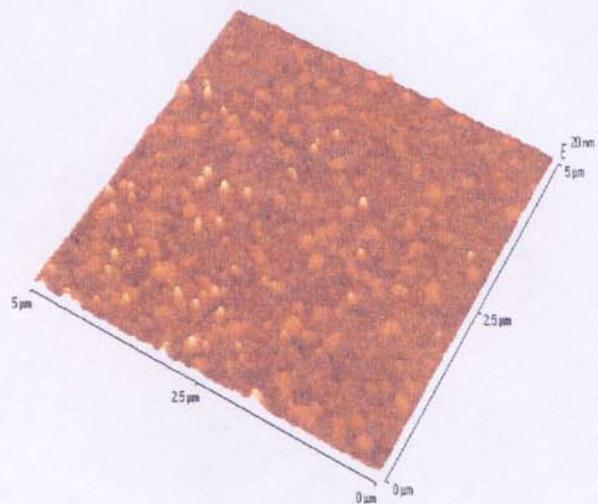


Figura 15: Microscopia de força atômica dos híbridos HSP2 e HPP2.

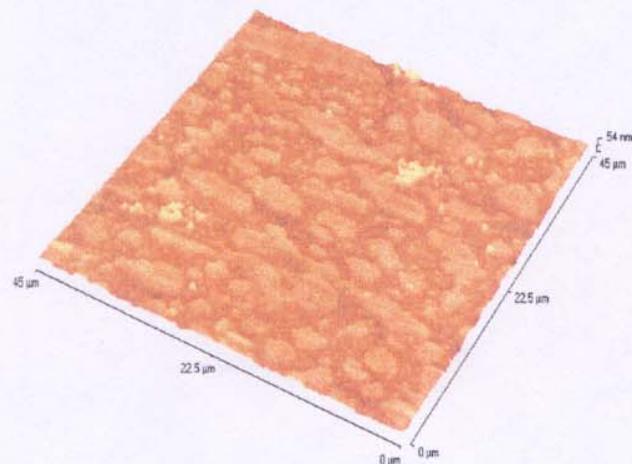
HSP3 (50 x 50 μm)



HSP3 (5 x 5 μm)



HPP3 (50 x 50 μm)



HPP3 (5 x 5 μm)

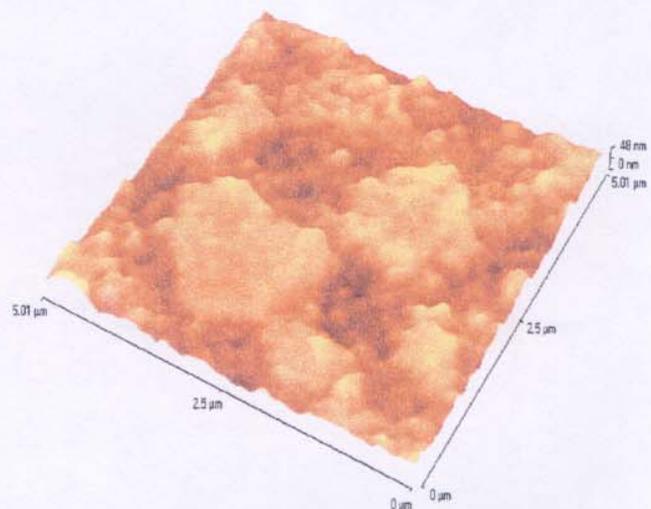


Figura 16: Microscopia de força atômica dos híbridos HSP3 e HPP3 com 10% de PDMS.

Tabela 4: Características de rugosidade dos híbridos, determinados nas varreduras de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

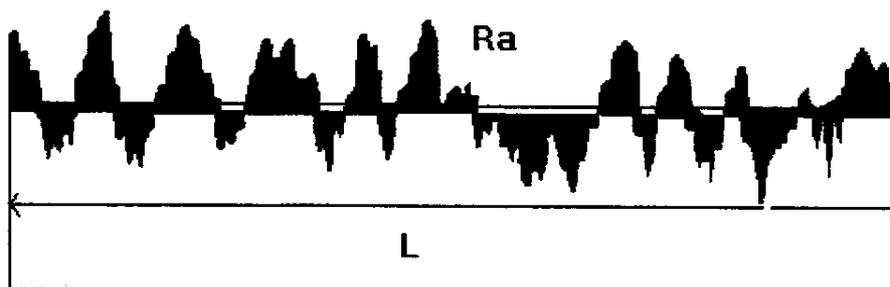
Híbridos	Ra (nm)	Rt (nm)	Rz (nm)
HSP1	0,8	15	2,8
HPP1	4	67	19
HSP2	38	365	169
HPP2	50	588	196
HSP3	1,8	20	8
HPP3	5	48	20

A rugosidade média, Ra corresponde à média aritmética dos desvios de altura em relação à altura média da imagem e foi calculada pela expressão abaixo.

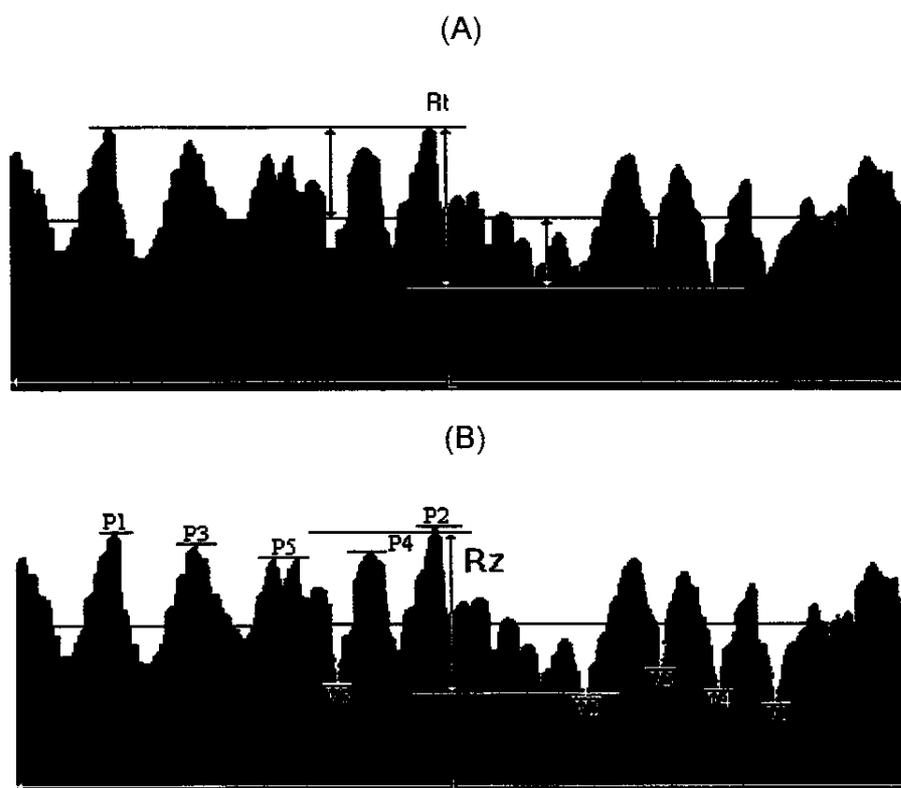
$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}|$$

onde Z_i é a altura de cada pico e \bar{Z} a altura média dos picos, obtidos nas micrografias de $(5 \times 5 \mu\text{m}^2)$ de varredura.

No esquema abaixo pode-se observar graficamente que a rugosidade média corresponde à área sombreada dividida pelo comprimento L.



Já os valores de altura máxima entre picos e vales, R_t , e altura média, R_z correspondem às alturas esquematizadas nos esquemas A e B, respectivamente.



Os híbridos da série HSPi apresentaram uma tendência a superfícies menos rugosas que os correspondentes híbridos da série HPPi. Esta tendência foi mais pronunciada em HSP1 que apresentou valores de rugosidade média de 0,8 nm. Já o híbrido HSP2 apresentou uma superfície com picos e vales homogeneamente distribuídos, com valor máximo de altura de 365 nm e rugosidade média de 38 nm. O híbrido HSP3 mostrou uma superfície ondulada bastante regular.

A inserção de cadeias de PDMS nos híbridos HPPi mudou significativamente a morfologia da superfície dos filmes devido à característica elastomérica deste polímero. Isto ocorre porque durante a reticulação o material torna-se mais rígido, e a presença de PDMS permite que a dissipação das tensões ocorra na forma de ondulações.

Os híbridos HPP1 e HPP2 apresentaram uma distribuição homogênea de estruturas arredondadas seguidas de vales. No caso do híbrido HPP3 observou-se estruturas arredondadas planas, seguidas de vales, sugerindo uma segregação de fases com domínios contendo diferentes quantidades de PDMS. A separação de fases neste híbrido já havia sido observada na fase exploratória deste projeto, onde o híbrido HPP3 foi preparado

com 20% em massa de PDMS. Nesta ocasião, a separação de fases foi observada pela diminuição da transparência do híbrido. A Figura 17 apresenta a análise topográfica deste híbrido, evidenciando a segregação de fases e a coalescência das partículas de PDMS na superfície do mesmo. Com a redução da porcentagem de PDMS de 20 para 10% , Figura 16, o híbrido tornou-se transparente com a diminuição do tamanho dos domínios ricos em PDMS.

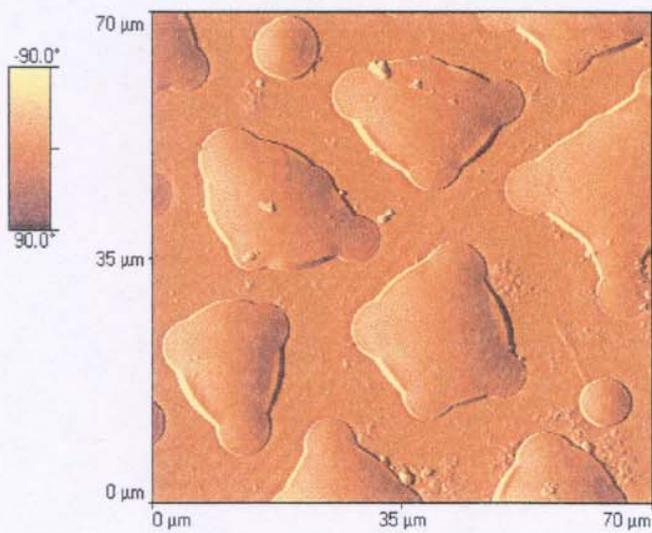
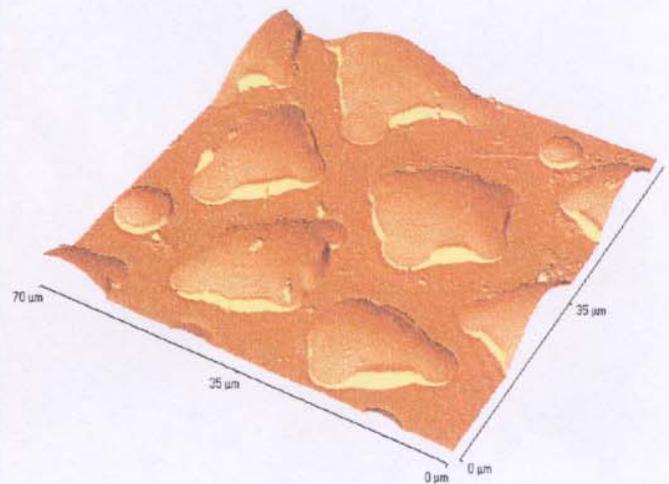
HPP3 (70 x 70 μm)**HPP3 (70 x 70 μm)**

Figura 17: Microscopia de força atômica do híbrido similar do HPP3, com 20% de PDMS.

4.5 Análise dos híbridos por difração de raios-X

Através da análise dos filmes híbridos por difração de raios-X observou-se que apresentaram um comportamento de materiais tipicamente amorfos, como ilustra a Figura 18, apresentando um halo largo e pouco intenso, com máximo de intensidade em aproximadamente 18° (2θ). Isto significa que praticamente não há ordenação nestes híbridos à longa distância.

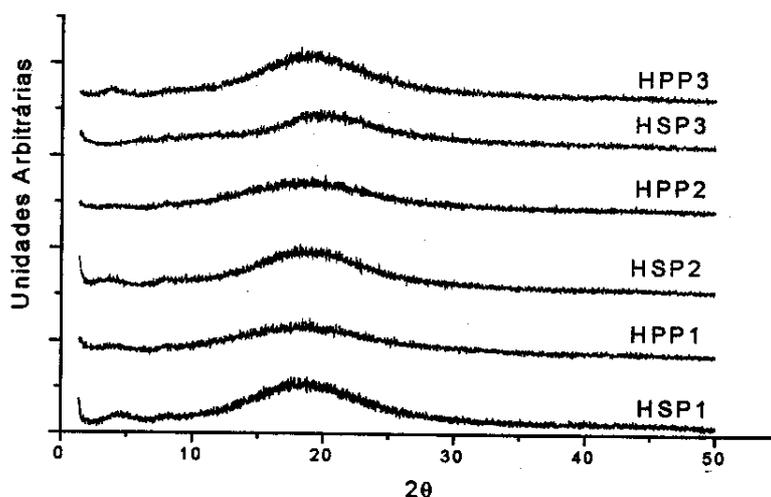


Figura 18: Difratogramas de raios-X dos filmes híbridos

4.6 Análise dos híbridos por espalhamento de raios-X em baixo ângulo, SAXS

A nanomorfologia de híbridos foi estudada através de espalhamento de raios-X em baixos ângulos, SAXS, uma vez que esta técnica permite a obtenção de informações sobre a existência de heterogeneidades na densidade eletrônicas do material, da ordem de dezenas a centenas de Angstroms⁵². Na maioria dos casos, as flutuações de densidade eletrônica podem ser associadas à presença de poros, cristalitos (partículas) dispersas em uma matriz, ou de macromoléculas em solução. Estas flutuações podem se comportar como uma solução diluída, no caso de que as partículas ou centros espalhadores estejam suficientemente afastados, ou como um sistema denso, no caso de apresentarem algum tipo de correlação espacial.

Em sistemas constituídos por uma única fase, o contraste de densidade eletrônica pode ocorrer devido à variação no grau de empacotamento ou de densificação do material. Em sistemas poliméricos o grau de densificação pode estar relacionado à variação na reticulação ou na conectividade de segmentos da cadeia.

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

$$q = 4\pi/\lambda \sin\theta$$

onde θ é metade do ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda dos raios-X empregados.

Para sistemas diluídos de partículas centrossimétricas, a intensidade espalhada pode ser escrita como:

$$I(q) = P(q) \cdot S(q)$$

onde $P(q)$ é o fator de forma da partícula e $S(q)$ é o fator de estrutura do sistema.

Quando não existe correlação entre as partículas, $S(q)=1$, e, neste caso, a intensidade espalhada depende somente do fator de forma da partícula.

Para um sistema de partículas com densidade eletrônica ρ_1 , submersas num meio com densidade ρ_2 (que é o caso de fases estruturais distintas com diferentes densidades eletrônicas), a intensidade espalhada é expressa por:

$$I(q) \propto N(\Delta\rho)^2 F^2(q)$$

onde $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ é o contraste de densidade eletrônica e F^2 é a amplitude da onda espalhada por uma única partícula, e depende da forma geométrica da mesma. O comportamento da função $I(q)$ será então o resultado de todos os fatores acima mencionados, que variam segundo o sistema em estudo.

Mesmo não existindo “partículas” com geometrias definidas num material, pode existir espalhamento devido à contraste entre regiões de diferentes densidades eletrônicas, com uma interface mais ou menos definida.

A aproximação de Guinier

No caso de um sistema diluído de centros espalhadores constituídos por partículas esféricas idênticas e orientadas ao acaso, a intensidade do espalhamento, $I(q)$, segue a aproximação de Guinier para valores de q tendendo a zero:

$$I(q) \propto \exp(-R_g^2 q^2/3)$$

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

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

Para que a lei de Guinier possa ser válida, parte-se do princípio de que as partículas ou os centros espalhadores sejam idênticos em tamanho, e que estejam suficientemente afastados uns dos outros e orientados ao acaso.

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

$$d = 2\pi/q_{\max}$$

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

Todos os híbridos obtidos apresentaram características de materiais não porosos, visto que possuem área superficial muito pequena ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$). Além disso, a análise morfológica dos materiais realizada por AFM e FESEM evidenciou que são homogêneos, com a ausência de separação de fases, exceto para o híbrido HPP3 que apresentou domínios provavelmente mais ricos em PDMS. Deste modo, atribuiu-se o espalhamento observado a flutuações de densidade eletrônica, a qual pode ser associada a uma densidade não uniforme de reticulação das cadeias terminadas por silanóis. Isto ocorreu, provavelmente, por efeitos estéricos durante a reação de reticulação, gerando grupos Si-OH não incorporados à estrutura da rede polimérica, sob a forma de Si-O-Si, promovendo o aparecimento de flutuações na conectividade, e portanto na densidade eletrônica ao longo da rede. Além disso, a existência de inúmeras conformações devido ao crescimento tridimensional da rede, gera microdomínios com diferentes ambientes químicos, e portanto, diferentes densidades eletrônicas.

Para os híbridos derivados de P1 e P3, o tratamento das curvas de espalhamento na região de Guinier, Figura 19, mostrou que estes sistemas apresentam centros espalhadores de tamanhos polidispersos.

Os valores máximos e mínimos de R_g obtidos para estes centros nas regiões lineares das curvas, encontram-se descritos na figura. As polidispersões observadas nos valores de R_g foram relativamente estreitas. O fato de ter sido observado flutuações de densidade eletrônica em centros espalhadores polidispersos, justifica as curvas observadas de DSC, nas quais não foi possível se definir um único valor de T_g , e sim, uma larga região de relaxações. Como a polidispersividade das heterogeneidades é grande, a técnica de DSC não permite distingui-los.

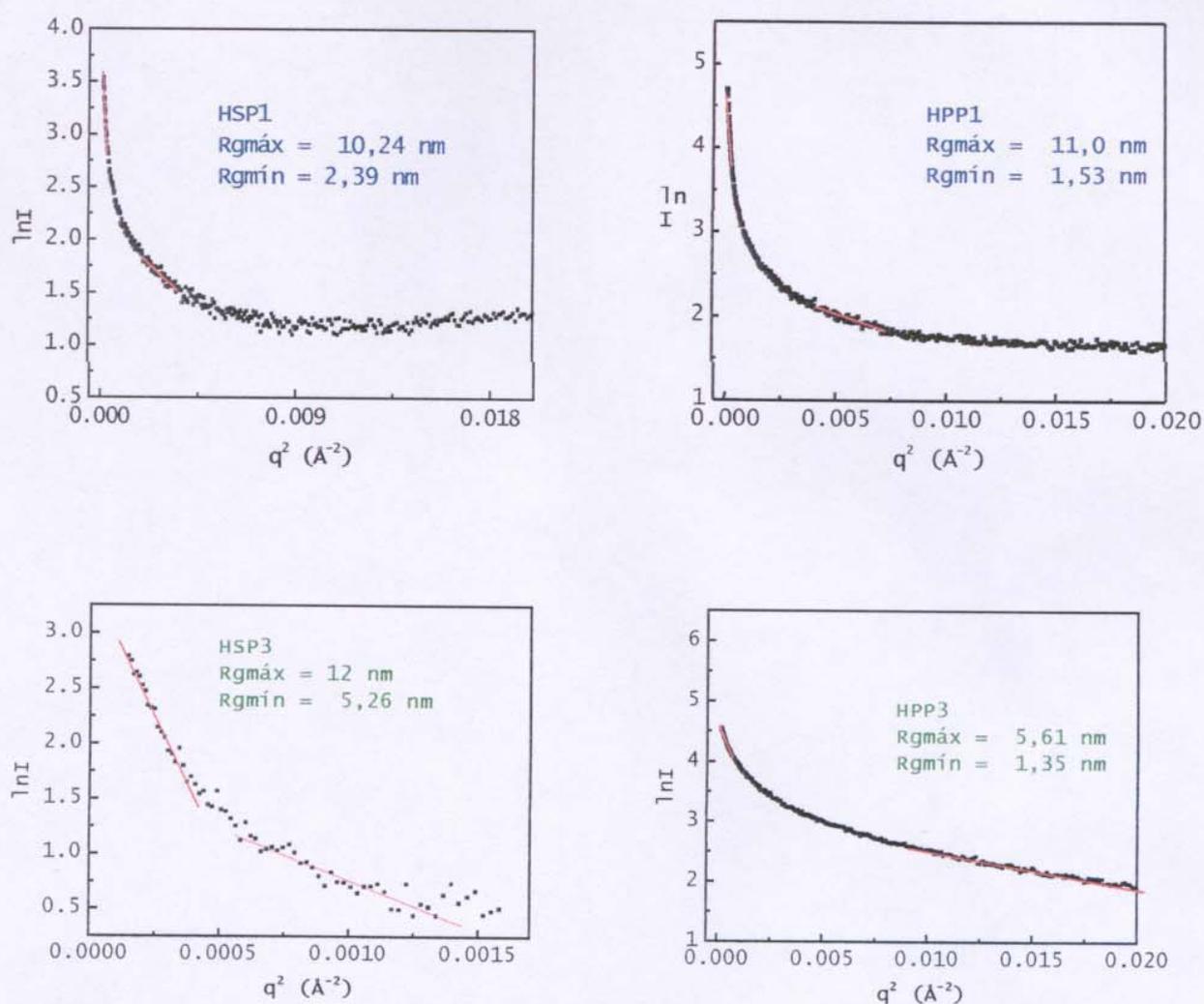


Figura 19: Curvas de SAXS da região de Guinier para os híbridos derivados de P1 e P3.

No caso dos híbridos derivados de P2, observou-se na curva de espalhamento um pico, não sendo então possível a determinação de R_g . A presença deste pico sugere que nestes sistemas a concentração dos centros espalhadores é apreciável, ocorrendo a interferência das ondas espalhadas por eles. Neste caso, como já foi dito anteriormente, a lei de Guinier não é mais válida.

A lei de Potência – materiais fractais

O conceito de dimensionalidade fractal é aplicado em estruturas altamente irregulares que não podem ser descritas utilizando as noções clássicas de linhas, superfícies e volumes euclidianos.

Sistemas que se comportam como fractais são aqueles caracterizados pela auto-similaridade geométrica em uma região especial, ou seja, aqueles em que a estrutura é independente do tamanho da escala de observação.

Normalmente, os parâmetros desta região são obtidos pela análise das curvas de $\log I(q)$ 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 equação⁵²:

$$\alpha = 2D_v - D_s$$

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

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 uma 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 da curva de SAXS conhecida como região de Porod.

As curvas de $\log(I) \times \log(q)$ para os híbridos derivados de P1 e P3, com exceção de HSP3, apresentaram mais de um valor de α . A Figura 20 ilustra estas curvas, destacando os dois valores para a dimensão fractal. Com $1 < \alpha < 3$, todos podem ser caracterizados como fractal de volume, o que significa que são estruturas poliméricas onde a massa varia proporcionalmente ao volume.

As duas porções lineares da curva de $\log I \times \log q$ podem ser interpretadas como duas escalas de comportamento fractal. No caso do híbrido HSP1, os valores de D_v são muito próximos de 1, e, portanto, pode-se dizer que os centros espalhadores encontram-se em um

arranjo linearizado. Já os híbridos HPP1 e HPP3 apresentaram regiões mais linearizadas e regiões mais ramificadas com Dv próximos de 2.

A estrutura e a morfologia final dos híbridos obtidos foram fortemente determinadas pela velocidade relativa das reações de adição (epoxi-amina) e de policondensação. Em sistemas onde a policondensação é mais rápida, o processo de difusão das espécies torna-se mais lento de forma que evita a separação de fases, gerando entretanto, estruturas menos ramificadas.

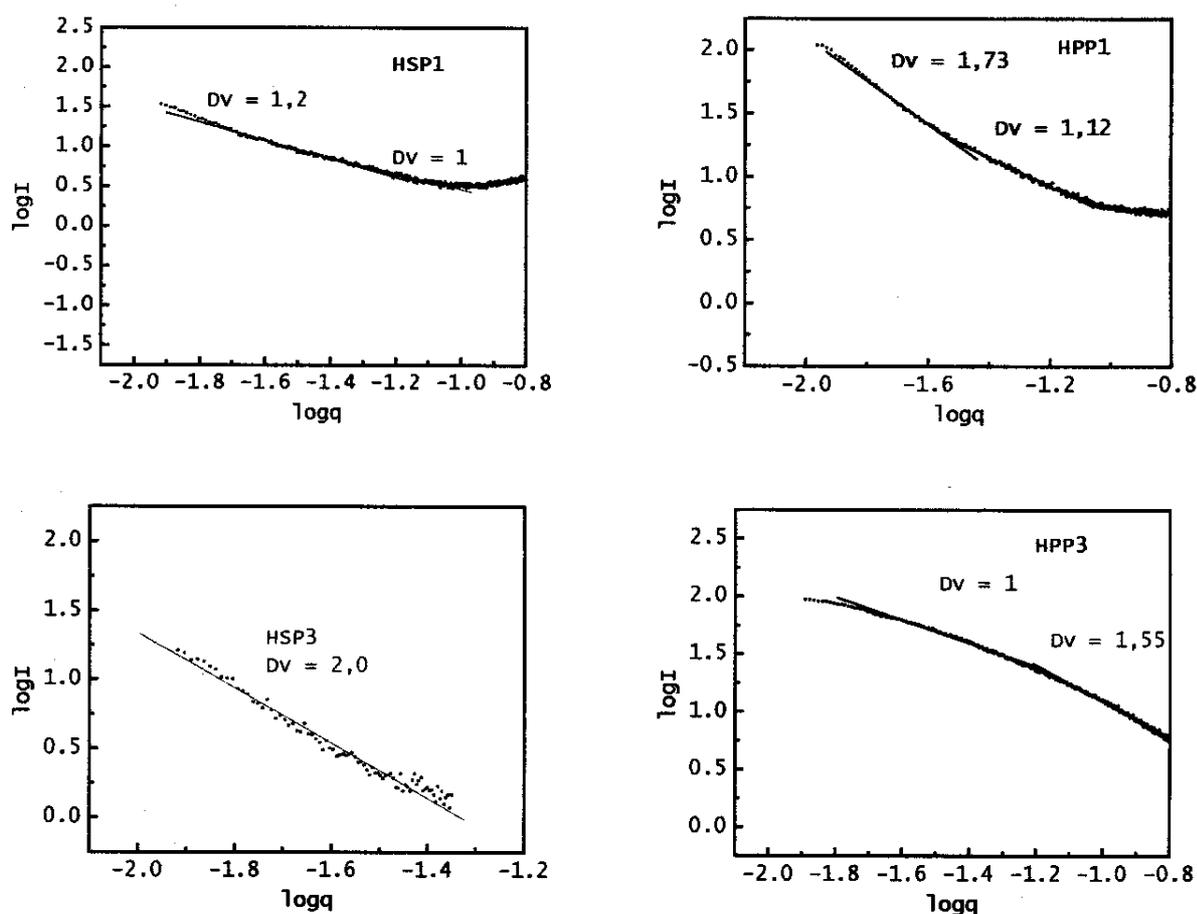


Figura 20: Curvas de SAXS da região de Potência para os híbridos derivados de P1 e P3.

A presença de dois valores de Dv para os híbridos HPP1 e HPP3 pode ser atribuído a regiões mais ricas em PDMS, mais lineares, e a regiões menos ricas em PDMS, e portanto, mais ramificadas. A presença de regiões mais ricas em PDMS foi evidenciada por AFM no híbrido HPP3, como já foi dito anteriormente. O híbrido HSP3 apresentou o maior valor de Dv ($Dv=2$), o que provavelmente pode ser associado ao menor tamanho do grupo orgânico DAF,

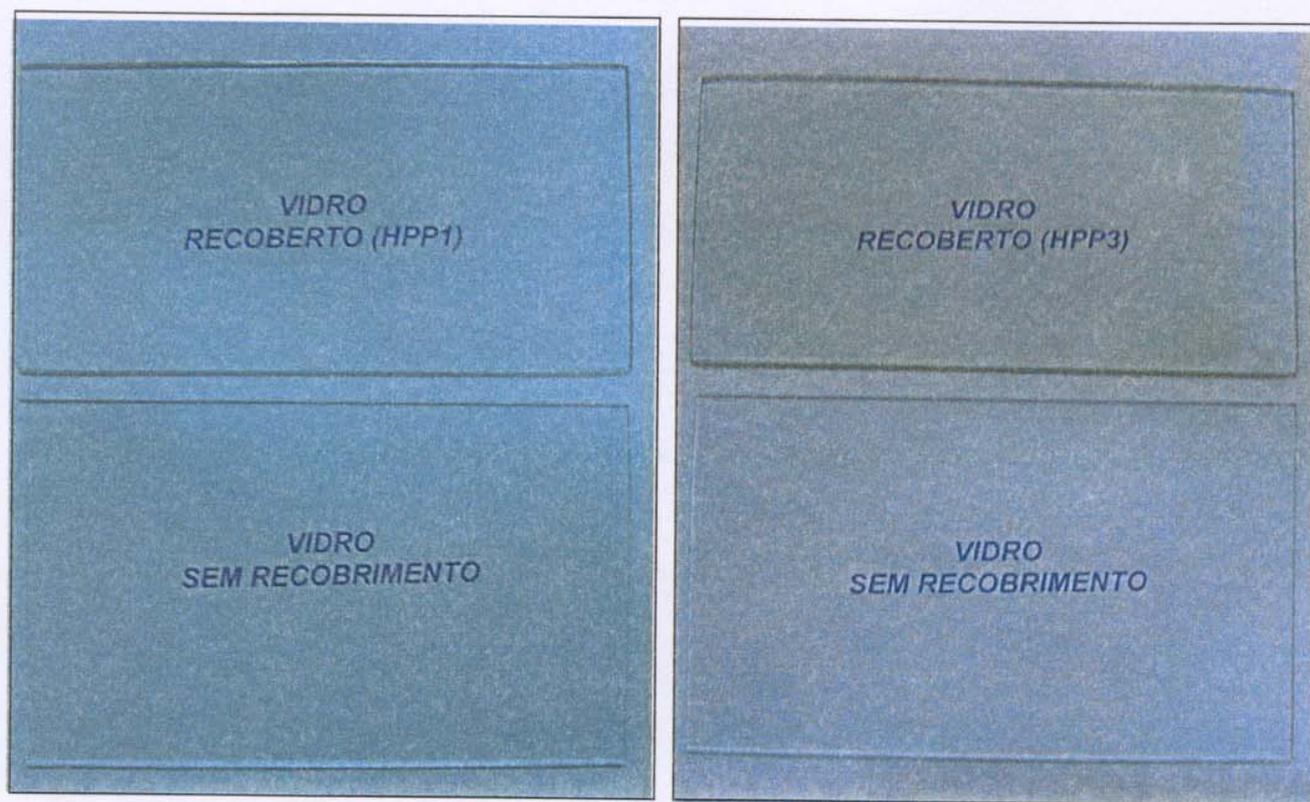
em relação à resina epoxi, levando à obtenção de um material com maior densidade de reticulação, como ilustra os modelos propostos para a formação de híbridos HSP1 e HSP3, Figura 20 (A) e (B) respectivamente.

4.7 Recobrimento de superfícies

4.7.1 Recobrimento de superfícies de vidro

Os materiais híbridos obtidos apresentaram características que os tornam excelentes para o uso no recobrimento de superfícies, como por exemplo, boa adesão a um grande número de substratos, excelente transparência, não poroso e boa estabilidade térmica. Deste modo, foi avaliado o potencial destes no recobrimento de diferentes tipos de superfícies tais como: vidro, alumínio e aço galvanizado.

A transparência desses materiais pode ser observada na Figura 21, onde se pode comparar visualmente a transparência do vidro, através da leitura da informação digitada no fundo constituído de uma folha de sulfite, sem recobrimento, e com o vidro recoberto por filmes dos híbridos HPP1 e HPP3 respectivamente.



(A)

(B)

Figura 21: Fotos das placas de vidro recobertas e não recobertas:

(A) HPP1 e (B) HPP3.

A excelente adesão desses materiais se deve à presença de grupos OH provenientes da resina pela abertura do anel epoxi, além da presença de 6 unidades silanóis para cada molécula orgânica, o que promove ligação covalente Si-O-Si com a superfície do vidro. É interessante lembrar que estes materiais foram aplicados sobre a superfície do vidro, conforme descrito no item 3.5, em solução de THF, no início do processo de formação da rede polimérica híbrida, numa situação onde a abundância de grupos SiOH é muito grande, e finalmente curado *in situ* após a remoção do solvente.

4.7.2 Avaliação da resistência ao risco e ângulo de contato da superfície do vidro recoberto.

A resistência ao risco dos filmes aplicados sob a superfície de vidro foi avaliada utilizando uma escala de dureza de lápis, segundo a norma ASTM D3363-92, e os resultados encontram-se na Tabela 5. Os híbridos derivados de P3, os quais possuem uma maior porcentagem de siloxano, é o que apresenta maior resistência ao risco. Além disso, os híbridos da série HPP1 e HPP2 apresentaram-se mais moles que os correspondentes HSPi, o que foi atribuído à presença do PDMS. Entretanto, a introdução de PDMS em HPP3 não promoveu diminuição de dureza, avaliada pelo método de lápis. Este fato reforça o modelo sugerido para os derivados de P3, de materiais mais densamente reticulados.

Medidas do ângulo de contato efetuadas nos filmes híbridos depositados sobre as placas de vidro, evidenciaram que as superfícies contendo o híbrido HPPi apresentaram maior hidrofobicidade, o que está associado a maiores ângulos de contato, devido à presença de PDMS. Isso torna este material interessante em aplicações sobre superfícies onde a repelência à água ou à sujeira seja desejável. No caso de recobrimento que exigem ainda resistência ao risco, os híbridos HSP3 e HPP3 apresenta maior potencialidade.

Tabela 5: Ângulos de contato e medidas de dureza dos filmes obtidos sob placas de vidro

Híbrido	Ângulo de Contato	Dureza
HSP1	62,0	2H
HPP1	71,0	H
HSP2	51,0	2H
HPP2	80,0	H
HSP3	65,0	4H
HPP3	79,0	4H
Resina	53,0	H
Vidro sem recobrimento	25,0	>6H

4.7.3 Corrosão

Neste estudo também foi avaliada a potencialidade do híbrido HSP1 atuar como barreira de proteção contra oxidação em metais, através de testes de corrosão acelerados. O híbrido HSP1 foi aplicado em placas de alumínio e aço galvanizado e exposto às seguintes condições: 1) água à 35°C; 2) solução 3% de NaCl, segundo a norma ASTM D870-92.

Testes de corrosão acelerados são geralmente realizados em condições extremas para avaliar se a interação do material de revestimento/metal é satisfatória em termos de vida útil, através do desempenho e da aparência do material após anos de uso.

O recobrimento das placas de alumínio com o híbrido HSP1 mostrou-se bastante eficiente na proteção do metal contra oxidação. Cabe lembrar que as placas não sofreram nenhum tratamento antes da aplicação do híbrido.

As reações de oxidação do alumínio metálico, à temperatura ambiente, são consideravelmente lentas por causa da formação de uma película superficial apassivante de Al_2O_3 . Essa camada superficial protege o metal do ataque da atmosfera. O alumínio reage com a água formando hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pode-se assumir que no caso do alumínio essa excelente adesão observada entre a superfície da placa e HSP1 se deve às reações de condensação entre os grupos $-\text{SiOH}$ ou $-\text{SiOR}$ e grupos Al-OH presentes na superfície do alumínio, formando ligações relativamente estáveis $(\text{Al-O-Si})^{36}$.



O alumínio é um metal extremamente versátil, pois pode ser enrolado, prensado, moldado, curvado, extrudado, em função da aplicação. Deste modo, é interessante salientar que a flexibilidade do filme fino de HSP1 permitiu que o metal fosse curvado sem promover ruptura, trincas ou descolagem do filme da superfície do metal.

Nas Figuras 22 e 23 pode-se observar as placas de alumínio e aço galvanizado após duas semanas de imersão em água à 35°C e em solução NaCl 3%, respectivamente. Neste período, não se observou nenhum indicio de oxidação nas placas recobertas. Após 45 dias de imersão, as placas de aço galvanizado apresentaram descolamento do filme híbrido e corrosão generalizada, enquanto que as placas de alumínio continuaram sem apresentar sinais de oxidação e nenhum indicio de descolamento do filme.

O desempenho de um filme em recobrimento protetor de superfície leva em consideração vários fatores, como: o grau de adesão do filme ao substrato, corrosão filiforme, a exposição à radiação ultravioleta e desgaste mecânico.

Observou-se que a principal causa do descolamento do filme de HSP1 depositado sobre a placa de aço galvanizado foi provavelmente a corrosão filiforme. Esta corrosão foi descrita pela primeira vez em 1944 por Sharman⁵³, e se inicia em áreas de pequenas imperfeições do filme, permitindo que a umidade infiltre entre o filme e o metal, acarretando em uma corrosão mais acentuada, a qual pode gerar bolhas ou até o descolamento completo do filme. A aderência do filme ao metal é de fundamental importância para evitar a corrosão filiforme⁵⁴.

A adesão do filme ao substrato depende de vários fatores entre eles a natureza do filme, e as propriedades mecânicas e térmicas do metal. Porém, as características do óxido formado na superfície do metal tem papel fundamental nesse processo²⁴. No caso do alumínio, o óxido formado (Al_2O_3) é bastante estável e aderente à superfície do metal. Para outros metais, a camada de óxido superficial pode se desprender facilmente da superfície provocando o descolamento do filme, ou acentuando o processo de corrosão filiforme²⁴.

No caso do aço galvanizado a sua superfície é recoberta com zinco, o qual atua como redutor⁵⁵, e que portanto, se oxida preferencialmente, protegendo o aço contra a corrosão. O óxido formado na superfície do aço galvanizado não se adere fortemente ao metal. Portanto, pode-se dizer que o recobrimento das placas de aço galvanizado não apresentou bom desempenho devido primeiramente à característica do óxido de zinco formado, e em segundo lugar, à qualidade do filme. É interessante lembrar que o filme foi obtido manualmente mergulhando-se a placa metálica na solução do híbrido. Portanto, pode-se concluir que o método de recobrimento utilizado, provavelmente gerou imperfeições no filme que propiciou o início da corrosão filiforme. Esta corrosão em seguida se acentuou devido à pouca adesão do óxido, e, conseqüentemente do filme ao metal.

Este estudo caracterizou-se por uma análise qualitativa do potencial desses materiais em camadas protetoras da oxidação em metais. Entretanto, a análise dos resultados obtidos, permitiu concluir que HSP1 apresentou grande potencial para ser utilizado na proteção de superfícies metálicas, principalmente do alumínio.

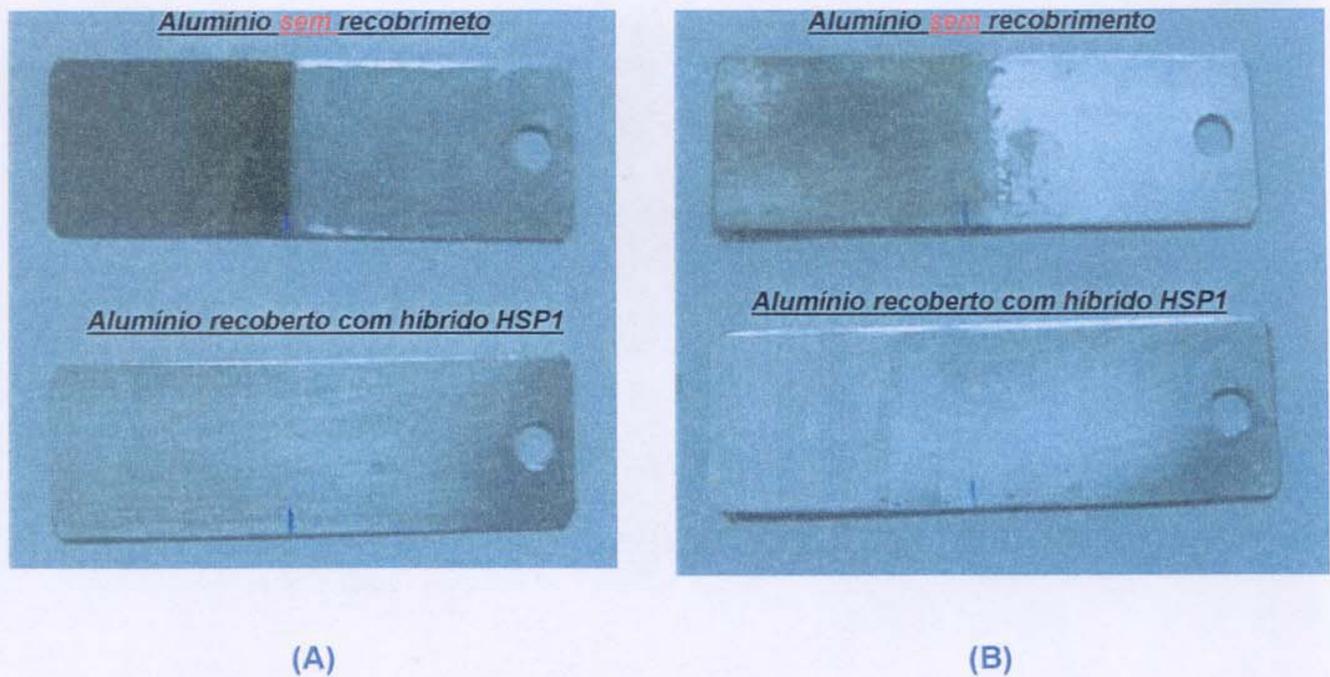


Figura 22: Fotos das placas de alumínio após 15 dias de imersão: (A) em água à 35°C e (B) em solução NaCl (3%), à 25°C.

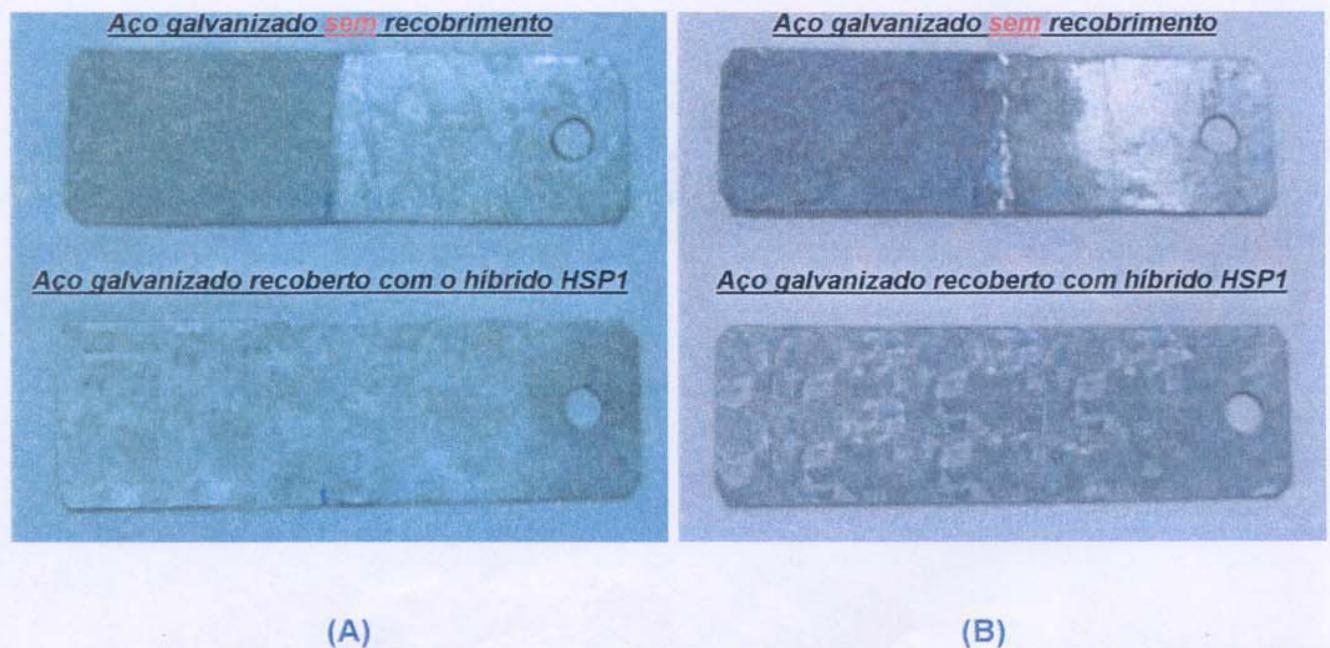


Figura 23: Fotos das placas de aço galvanizado após 15 dias de imersão: (A) em água à 35°C e (B) em solução NaCl (3%), à 25°C

5. Conclusões

- ✓ Neste trabalho constatou-se que a utilização do processo sol-gel mostrou ser um excelente método para obtenção de filmes híbridos auto suportados baseados em resina epoxi, utilizando dibutilidilaurato de estanho como catalisador.
- ✓ Através das técnicas experimentais, utilizadas no trabalho, foi possível verificar que estes híbridos caracterizam-se como materiais não porosos, com boa estabilidade térmica, com ausência de heterogeneidades estruturais e, principalmente, com excelente adesão a um grande número de substratos, o que confirmou o potencial dos mesmos na proteção de superfícies.
- ✓ Os híbridos derivados de resina epoxi, principalmente o HSP1, apresentou excelente desempenho na proteção de superfícies de alumínio sem tratamento prévio da mesma.
- ✓ A aplicação dos híbridos em placas de vidro também apresentou bom desempenho, evidenciando a ótima transparência obtida e o aumento da hidrofobicidade da superfície recoberta com híbridos da série HPPi, comparada com o vidro puro e a resina epoxi curada com a diamina DAF.

6. Referências bibliográficas

- ¹ H. Schimidt, H. Scholze, G. Tunker, *J. Non-Cryst. Sol.* **80** (1996), 557.
- ² G-H. Hsiue, R-H. Lee, J. Jeng, *Chem. Mater.* **9** (1997), 883.
- ³ J. W. Grate, S. N. Kagonove, S. J. Patrash, r. Graig, M. Bliss, *Chem. Mater.* **9** (1997), 1201.
- ⁴ E. Bescher, J. D. Mackenzie, *Mat. Sci. and Eng. C6* (1998), 145.
- ⁵ S. U.A. Redondo, E. Radovanovic, I. L. Torriani, I. V. P., Yoshida, *Polymer* **42** (2001) 1319.
- ⁶ A. Kaiser, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Sol.* **80** (1986), 557.
- ⁷ C. Guizard, P. Lacan, *New J. Chem.* **18** (1994), 1097.
- ⁸ G. de With, R. H. Brzesowsky, J. G. van Lierop, I. J. M. Snijkers-Hendrickx, N. A. M. Sweegers, *J. Non-Cryst. Sol.* **226** (1998), 105.
- ⁹ Y. Abe, K. Kagayama, N. Takamura, T. Gunji, T. Yoshihara, N. Takahashi, *J. Non-Cryst. Sol.* **261** (2000), 39.
- ¹⁰ U. Schubert, *New J. Chem.* **18** (1994), 1049.
- ¹¹ P. Jundeinstein, C. Sanches, *J. Mater. Chem.* **6** (1996), 511.
- ¹² C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **18** (1994), 1007.
- ¹³ C. J. Wung, W. M. K. P. Wijekoon, P. N. Prasad, *Polymer* **34** (1993), 1174.
- ¹⁴ M. M., Collinson, *Mikrochimica Acta* **129** (1998), 149.
- ¹⁵ D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **95** (1995), 1431.
- ¹⁶ L. L. Hench, *Chem. Rev.* **90** (1990), 33.
- ¹⁷ R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, 1979.

- 18 C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science – the physics and chemistry of Sol-Gel processing", Academic Press, New York, 1990.
- 19 S-S. Hou, Y-P. Chung, C-K. Chan, P-L. Kuo, *Polymer* **41** (2000), 3263.
- 20 S-T. Lin, S. K. Huang, *Eur. Polym. J.* **33**, (1997), 365.
- 21 W. J. Wang, L. H. Perng, G. H. Hsiue, F. C. Chang, *Polymer* **41** (2000), 6113.
- 22 M. Ochi, R. Takahashi, A. Terauchi, *Polymer* **42** (2001), 5151.
- 23 K. D. Weis, *Prog. Polym. Sci.* **22** (1997), 203.
- 24 W. Boysen, A. Frattini, N. Pellegri, O. Sanctis, *Surf. and Coat. Tech.* **122** (1999), 14.
- 25 J. Wen, K. L. Wilke, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **435**, (1996), 207.
- 26 R. Kasenann, H. Schmidt, *New J. Chem.* **18** (1994), 1117.
- 27 D. R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton, G. Trowee, *J. Non-Cryst. Sol.* **218** (1997), 113.
- 28 X. M. Chen, B. Ellis, F. Wang, A. B. Seddon, *J. Non-Cryst. Sol.* **185** (1995), 1.
- 29 P. Schweitzer, A. Philip, "Corrosion and corrosion protection handbook", 2 ed., New York, 1989.
- 30 H. Leth-Olsen, K. Nisancioglu, *Corrosion Science* **40**, (1998), 1179.
- 31 F. Altmayer, *Metal Finishing* **97**, (1999), 584.
- 32 W. Schmidt, M. Stratmann, *Corrosion Science* **40**, (1998), 1441.
- 33 G. A. El-Mahdy, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corrosion Science* **42** (2000), 183.
- 34 O. Kayali, S. R. Yeomans, *Cement and Concrete Composites* **22** (2000), 459.

- 35 A. M. Beccaria, L. Chiaruttini, *Corrosion Science* **41** (1999), 885.
- 36 A. M. Beccaria, G. Padetelli, G. Montesperelli, L. Chiaruttini, *Surf. Coat. Technology* **111** (1999), 240.
- 37 D. D. Perrin, W. L. F. Amargo, "Purification of Laboratory Chemical", Pergamon Press, 1968.
- 38 C. A. May, "Epoxy Resins Chemistry and Technology", 2 ed., California, Dekker, 1998.
- 39 Bellamy, L. J., "The infrared Spectra of Complex Molecules", 3^o ed., Chapman and Hall, London, 1975.
- 40 F. Babonneau, *New J. Chem.* **18** (1994), 1065.
- 41 F. W. Van der Weij, *Makromol. Chem.* **181** (1980), 2541.
- 42 J. Toynee, *Polymer* **35** (2) (1994), 438.
- 43 C. Sanchez, F. Rebot, *New J. Chem.* **18** (1994), 1007.
- 44 L. Matejka, O. Dukh, J. Kolarik, *Polymer* **41** (2000), 1449.
- 45 R. L. Ballard, S. J. Tuman, D. J. Fouquette, W. Stegmiller, M. D. Soucek, *Chem. Mater.* , **11** (1999), 726.
- 46 M. Ikeda, T. Nakamura, Y. Nagase, K. Ikeda, Y. Sekine, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19** (1981), 2595.
- 47 S. U. A. Redondo, E. Radovanovic, I. L. Torriani, I. V. P. Yoshida, *Polymer* **42** (2001), 1319.
- 48 K. E. Collins, A. C. Franchon, I. C. S. F. Jardim, E. Radovanovic, M. C. Gonçalves, *LCGC North America* **18** (2000), 106.
- 49 W. R. Bowen, N. Hilal, R. W. Lovitt, P. M. Willians, *J. Membr. Sci.* **100** (1996), 229.
- 50 D. F. Stamatialis, C. R. Dias, M. N. Pinho, *J. Membr. Sci.* **160** (1999), 235.

-
- 51 H-F. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996), 2341.
- 52 O. Glater, O. Kratty, "Small angle X-ray scattering", Academic Press, London, 1982.
- 53 C. Sharman, *Nature* **153** (1944), 162.
- 54 A. T. A. Jenkins, R. D. Armstrong, *Corrosion Science* **38** (1996), 1147.
- 55 A. R. Marder, *Prog. Mat. Sci.* **45** (2000), 191.