

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Dissertação de Mestrado

***Híbridos de Polímeros Orgânicos e Sílica
a partir do Processo Sol-Gel***

Aluna: Kátia Fraga Silveira

Orientadora: Suzana Pereira Nunes

Co-orientadora: Inez Valéria P. Yoshida

**Campinas - S. P.
Julho/1995.**



UNIDADE	IQ
INSTITUICAO	TUNICAMP
	Sr 39b
N.º	10.125723
F.º	433195
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRECO	R\$ 11,00
DATA	28/04/95
N.º CPD	

Cmovo 83064-8

CURRICULUM VITAE

I - Dados Pessoais

Nome: Kátia Fraga Silveira
Local de Nascimento: São Paulo - S.P.
Data de Nascimento: 13 de fevereiro de 1970
Filiação: Lauro Frederico Barbosa da Silveira e de Lúcia Fraga Silveira
Estado Civil: solteira
Profissão: Estudante
R.G.: 21.536.840
CIC: 168616848/99
Endereço: R: Ernesto Kuhlmann, 80 apto 94 Campinas - S.P.

II - Formação Acadêmica

1. Curso Superior

Bacharelado em Química
Instituto de Química - UNICAMP
Período: 1988 - 1992

2. Pós Graduação

Mestrado em Química
Área de atuação: Físico - Química
Instituto de Química - UNICAMP
Período: Fev/1993 - Jul/1995
Tese: Híbridos de Polímeros Orgânicos e Sílica obtidos pelo Processo Sol-Gel
Orientador: Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes

III - Participação em Congressos

1. VIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química
Tema: "Universidade e Sociedade"
Local: Campinas - SP.
Período: 15 a 22 de fevereiro de 1989
2. 2º Congresso Brasileiro de Polímeros
Local: São Paulo - SP.
Período: 05 a 08 de outubro de 1993

3. 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Local: Caxambu - MG.
Período: 24 a 27 de maio de 1994
4. 1º Escola Latina-Americana de Processos com Membranas
Local: Rio de Janeiro - RJ.
Período: 03 a 06 de agosto de 1994.
5. 2º Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros e o 6º Colóquio Internacional de Macromoléculas.
Local: Gramado - RS.
Período: 04 a 08 de setembro de 1994.
6. I Simpósio Brasileiro de Vidros
Local: Águas de Lindóia - SP
Período: 03 a 05 de março de 1995.

IV - Apresentação de Trabalhos em Congressos

1. 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Local: Caxambu - MG.
Período: 24 a 27 de maio de 1994
Trabalho: Separação de Fase em Sistemas Sol-Gel de PMMA/Sílica.
2. 2º Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros e o 6º Colóquio Internacional de Macromoléculas.
Local: Gramado - RS.
Período: 04 a 08 de setembro de 1994.
Trabalho: "Sílica Hybrids with PMMA and Nafion obtained by Sol-Gel Process".
3. 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Local: Caxambu - MG
Período: 30 de maio a 2 junho de 1995
Trabalho: Transferência de Energia Eletrônica entre os Corantes Alaranjados de de Acridila e Rodamina B Adsorvidos em Membranas de Nafion®.
Autores: Reinaldo A. Bariccatti, Kátia F. Silveira, Suzana P. Nunes e Francisco B. T. Pessine

V - Pesquisas Realizadas

1. Iniciação Científica

Título: Determinação de Alterações de pH, in situ, em Condições de Intemperismo Simulado de Argamassas Comerciais.

Instituto Química - UNICAMP

Orientação: Profa. Dra. Inês Joekes

Período: Ago/1992 - Fev/1993

VI - Bolsas de Estudo

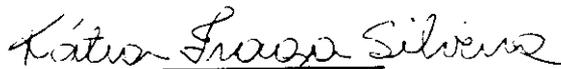
1. Bolsa de Iniciação Científica CNPq, Ago/1992 - Fev/1993.

2. Bolsa de Mestrado CNPq, Mar/1993 - Jul/1995.

VII - Publicações

1. Kátia Fraga Silveira, Inez Valéria P. Yoshida e Suzana Pereira Nunes
Phase Separation in PMMA/Silica Sol-Gel Systems
Polymer, 36 (1995) p. 1425-1434.

Campinas, 15 de julho de 1995.


Kátia Fraga Silveira.

*à memória de
minha avó Dagmar*

Agradecimentos

- Às Prof^{as}. Suzana e Valéria, pela orientação, apoio e amizade;
- Ao CNPq, pela bolsa cedida;
- Aos funcionários que contribuíram para a realização desta tese;
- Ao Jair da UFSC, pelas medidas de DSC;
- Aos professores do Instituto de Química;
- A todos os amigos e colegas que contribuíram, direta ou indiretamente para a realização desta tese;
- E aos meus pais, irmãos e avó Elvira pelo carinho, apoio e compreensão durante todos estes anos de minha formação universitária.

Índice

Resumo	3
---------------	----------

Abstract	4
-----------------	----------

Objetivos	5
------------------	----------

1 Introdução	6
---------------------	----------

1.1 Híbridos de Polímeros Orgânicos e Inorgânicos	6
--	----------

1.2 Processo Sol-Gel	8
-----------------------------	----------

1.2.1 Hidrólise	9
-----------------	---

1.2.2 Condensação	12
-------------------	----

1.2.3 Secagem	13
---------------	----

1.3 Separação de Fases	16
-------------------------------	-----------

1.3.1 Termodinâmica de Soluções	16
---------------------------------	----

1.3.2 Mecanismos de Separação de Fases	19
--	----

1.3.2.1 Nucleação e Crescimento (NG)	19
--------------------------------------	----

1.3.2.2 Decomposição "Spinodal" (SD)	20
--------------------------------------	----

1.3.3 Espalhamento de Luz	22
---------------------------	----

1.3.3.1 Nucleação e Crescimento	22
---------------------------------	----

1.3.3.2 Teoria Linear de Cahn-Hilliard para Decomposição "Spinodal" (SD)	23
--	----

2 Parte Experimental	27
2.1 Preparação das Amostras	27
2.1.1 Híbridos de PMMA/TEOS	27
2.1.2 Híbridos de Nafion [®] /TEOS	28
2.2 Medidas de Espalhamento de Luz	28
2.3 Avaliação da Morfologia	30
2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	30
2.4 Análise Térmica	33
2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	33
2.4.2 Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	33
3 Resultados e Discussão	34
3.1 Híbridos de PMMA/TEOS	34
3.1.1 Mecanismo de Separação de Fases	34
3.1.2 Morfologia	45
3.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	48
3.2 Híbridos de Nafion[®]/TEOS	57
4 Conclusão	61
5 Referências	62

Resumo

Os híbridos organo-inorgânicos de sílica e poli (metacrilato de metila) (PMMA) e Nafion[®] foram preparados *via* processo sol-gel a partir da reação de hidrólise e condensação do tetraetoxissilano, sob catálise ácida. Foi investigado o mecanismo de separação de fases para os sistemas contendo PMMA por espalhamento de luz, durante a evaporação do solvente e prosseguimento da formação da rede de sílica.

Os resultados por espalhamento de luz permitiram observar que os híbridos possuindo composição intermediária de sílica e PMMA separaram fases pelo mecanismo de decomposição spinodal (SD), com aumento simultâneo da viscosidade. Nos estágios iniciais a separação seguiu a teoria linear proposta por Canh. Já os sistemas com baixa concentração de PMMA separaram fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG) e a gelificação ocorreu depois da separação.

A morfologia final dos híbridos PMMA/sílica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, utilizando-se imagem espectroscópica de elétrons seletiva para carbono e silício. Mesmo os sistemas que seguiram o mecanismo SD apresentaram uma morfologia do tipo matriz/domínio, indicando a coalescência das fases. Foi observada uma microestrutura cilíndrica/globular no interior das fases separadas.

Os híbridos de Nafion[®]/sílica são materiais transparentes, ao contrário dos híbridos de PMMA/sílica. Foi investigada a sua morfologia por microscopia eletrônica de transmissão, verificando-se a formação de uma estrutura lamelar ou cilíndrica. Foi feita também uma análise térmica por DSC, detectando-se a presença de duas transições, uma por volta de 100°C, correspondente à transição "cluster-cluster" do Nafion[®] e à reação de condensação dos grupos terminais OH da sílica outra transição, a uma temperatura mais elevada, correspondente à fusão do Nafion[®], desloca-se para valores mais baixos, com o aumento da concentração da sílica.

Abstract

Inorganic/organic hybrids of silica and poly(methylmethacrylate) (PMMA) or Nafion[®] were obtained by hydrolysis/condensation reactions of tetraethoxysilane (TEOS), with acid catalysis in a sol-gel process. The mechanism of phase separation of the PMMA/TEOS systems was investigated by light scattering, during formation of the silica network and solvent evaporation.

Spinodal decomposition (SD) was confirmed for hybrids with intermediate PMMA and silica compositions occurring with simultaneous viscosity increase. The initial stages of phase separation followed the linear theory proposed by Cahn. For systems with low PMMA content, a behaviour typical of nucleation and growth mechanism was detected. In this case gelation took place after demixing.

The morphology of the final silica/PMMA product was investigated by scanning and transmission electron microscopy. Electron spectroscopic image for carbon and silicon was obtained. A matrix/domain morphology was also verified for systems which followed the SD mechanism, indicating that phase coarsening occurs. A micellar/cylindric microstructure was observed inside the separated phases.

The Nafion[®]/silica hybrids are transparent materials, in opposite to PMMA/silica hybrids. A lamellar or cylindric structure morphology was observed by transmission electron microscopy. Two endothermic transitions were detected by DSC, one of them about 100°C, which corresponds to the Nafion[®] cluster-cluster transition and condensation reaction of final ⁻OH groups of the silica, and the other corresponds to the melting transition of Nafion[®]. This transition moved to lower values as the silica concentration decreased.

Objetivos

Esta tese teve por objetivos:

- i) obter híbridos de polímeros orgânicos (PMMA e Nafion[®]) e sílica via processo sol-gel;
- ii) investigar o mecanismo de separação de fases e a morfologia final dos híbridos de PMMA/sílica;
- iii) investigar a morfologia dos híbridos de Nafion[®]/sílica.

1 Introdução

1.1 Híbridos de Polímeros Orgânicos e Inorgânicos

A combinação de componentes inorgânicos e orgânicos ou bioativos torna acessível uma nova classe de materiais multifuncionais com uma larga faixa de propriedades. Este novo campo de pesquisa vem reunindo cientistas que trabalham em diversas áreas para investigar a química destes materiais. Entre os vários processos químicos, o sol-gel oferece um acesso versátil para a preparação de materiais híbridos organo-inorgânicos.

O interesse nos materiais obtidos por sol-gel não está neste caso somente relacionado à suas propriedades químicas e físicas, mas também a facilidade no seu processamento. O processo sol-gel permite a introdução de moléculas orgânicas no interior da rede inorgânica [1]. Tais moléculas podem melhorar as características da matriz, por exemplo, modificando as propriedades mecânicas [2, 3, 4] e favorecendo a facilidade de processamento de filmes e fibras, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofóbico/hidrofílico [5]. Além disso, a introdução do componente orgânico pode contribuir para as propriedades ópticas [6, 7], por exemplo diminuindo as perdas ópticas em materiais utilizados como guias de onda. Híbridos têm também um grande potencial para a obtenção de membranas [18], revestimentos [19], etc.

Estes híbridos podem ser divididos em duas classes. (i) Uma delas corresponde aos sistemas híbridos cujas moléculas orgânicas, oligômeros e polímeros de baixa massa molar são incorporados apenas fisicamente à rede inorgânica, sem se ligar quimicamente a ela; (ii) a outra corresponde aos compostos organo-inorgânicos onde ambos os componentes são ligados através de ligações covalentes.

Na primeira classe destes materiais, a rede de polímero inorgânico pode ser gerada *in situ* pelas reações de hidrólise e condensação numa solução de polímero orgânico. Estes componentes orgânicos são facilmente incorporados ao gel misturando-os com os alcóxidos inorgânicos em solvente comum ou impregnando-os no interior dos poros da rede dos xerogeis. Por este meio, é possível introduzir corantes [8] na rede inorgânica para o desenvolvimento de sistemas ópticos tais como, lasers, dispositivos para óptica não linear, etc.

Com a geração da rede inorgânica numa solução com polímero orgânico pode-se obter materiais transparentes, que apresentam propriedades físicas melhores[9, 10]. Se as interações do tipo Van der Waals ou via pontes de hidrogênio entre o polímero orgânico e inorgânico forem suficientemente fortes, pode-se obter uma boa homogeneidade a nível molecular. Por outro lado, a remoção do solvente e excesso de água e álcool no processo sol-gel pode dificultar a obtenção de materiais opticamente transparentes, homogêneos e monolíticos, se não houver um alto grau de mistura entre as duas fases orgânica e inorgânica. Polímeros solúveis podem precipitar assim que a gelificação se inicia, resultando em separação de fases e materiais opacos[11, 12].

Outra maneira de se obter híbridos da primeira classe é através da formação simultânea de duas redes diferentes a partir de precursores orgânicos e inorgânicos funcionalizados por mecanismos diferentes (poliadição, policondensação, hidrólise-condensação, etc.). Através deste procedimento, pode também ocorrer uma sub-micro- ou nano- separação de fases devido à incompatibilidade termodinâmica entre os polímeros orgânicos e inorgânicos. Entretanto, a extensão da separação de fases e o grau de interpenetração dos componentes orgânicos e inorgânicos podem ser variados através do controle das taxas de formação de ambos os componentes e do favorecimento das interações de Van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações hidrofóbicas e pela modificação química dos componentes envolvidos [1].

A segunda classe de polímeros híbridos pode ser obtida pela formação seqüencial de uma segunda rede numa matriz pré-formada, com ambos macromônmeros inorgânicos e orgânicos funcionalizados. Alguns macromônmeros funcionalizados utilizados são os derivados de alquilssilanos (PDMS) [13], polimida [2] poliacrilamida [14], poliamida [15], óxido de politetrametileno (PTMO) [16] e poli(metacrilato de metila) (PMMA)[17].

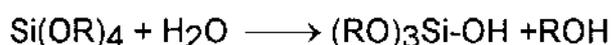
1.2 Processo Sol-Gel

O interesse no estudo do processamento sol-gel de materiais cerâmicos inorgânicos e vítreos teve o seu início na metade do século XIX com Ebelman e Graham[20-22]. Porém, só a partir da década de 80, no século XX, que ele veio adquirir importância científica e tecnológica.

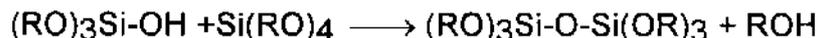
Este método vem sendo uma alternativa à produção de vidros através da fusão de óxidos metálicos a altas temperaturas. Vidros com alta pureza e homogeneidade são preparados a baixas temperaturas permitindo inclusive a incorporação de metais ou polímeros orgânicos.

Na produção de vidros e vidros cerâmicos são geralmente utilizados precursores alcóxidos, que são hidrolisados e condensados em solução para formar espécies poliméricas compostas de ligações M-O-M (M = Si, Ti, Zr). O material mais investigado é a sílica (SiO₂) e os precursores mais utilizados são principalmente o tetraetoxissilano (TEOS) e o tetrametoxissilano (TMOS). As reações abaixo descrevem o processo sol-gel [23]:

1. Reação de hidrólise



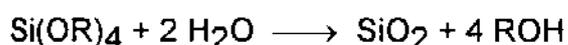
2. Condensação alcoólica



3. Condensação aquosa



O processo geral resulta então num material de sílica, conforme ilustrado na reação geral:



Várias investigações têm mostrado que a variação nas condições de síntese (por exemplo a razão $H_2O/TEOS$, o tipo e a concentração de catalisador utilizado, solvente, temperatura e pressão) causa modificações na estrutura e propriedades dos silicatos produzidos pelo processo sol-gel.

1.2.1 Hidrólise

Na presença de um catalisador, a hidrólise do alcoxissilano se processa de forma mais rápida e mais eficiente. São geralmente utilizados ácidos minerais ou amônia como catalisadores. Porém, os ácidos minerais são mais efetivos do que a quantidade equivalente de base.

Sob condições ácidas, um grupo alcóxido é protonado em uma etapa rápida de primeira ordem. A água ataca o silício via mecanismo S_N2 , havendo em seguida a eliminação de um álcool, o qual é bom grupo abandonador (Figura 1.1). Consistente com este mecanismo, a taxa de hidrólise é reduzida por substituintes que aumentam o efeito estérico ao redor do silício (Tabela 1.1).

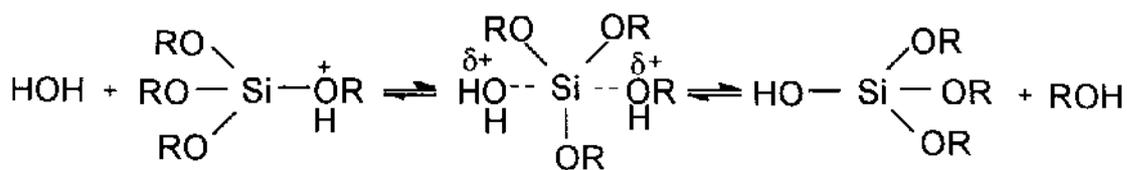


Figura 1.1 - Mecanismo de hidrólise do tipo S_N2[23].

Sob condições básicas, ânions hidroxilas (-OH) e silonatos (Si-O⁻) estão presentes no meio, e como são melhores nucleófilos que água e o silanol, são eles que promovem ataque ao átomo de Si. Deste modo, a catálise básica favorece tanto a reação de hidrólise, como a de condensação, ocorrendo ambas simultaneamente [1].

Tabela 1.1- Constante de velocidade para hidrólise, catalisada por ácido, de alcóxissilanos[23].

R	k 10 ² (l mol ⁻¹ s ⁻¹ [H ⁺] ⁻¹)
C ₂ H ₅	5,1
C ₄ H ₉	1,9
C ₆ H ₁₃	0,83
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂	0,30

A reação de hidrólise de TEOS depende da concentração do catalisador como visto por Aelion e co-autores [24]. Em soluções muito diluídas, na presença de NaOH, a reação de hidrólise é de primeira ordem. Porém, à medida que se aumenta a concentração de TEOS, passa-se a não seguir uma ordem simples sendo influenciada por reações secundárias.

Quando catalisada por ácido a hidrólise é mais fortemente afetada pela natureza do solvente. Na presença de solventes mais polares (água, formamida e álcool), os íons H⁺ se tornam mais eletrofílicos favorecendo, então, a hidrólise por catálise ácida. Solventes polares solvatam as espécies de silicato tetrafuncional no processamento sol-gel. Porém, solventes menos polares, tais como tetrahydrofurano e dioxano são mais utilizados nos

sistemas alquila substituídos ou hidrolisados incompletamente. São considerados mais inertes para o processamento sol-gel, embora influenciem nas cinéticas de reações pelo aumento da força dos nucleófilos ou a diminuição da força dos eletrófilos[23].

Sakka e co-autor[25] verificaram que os sistemas com TEOS sob catálise ácida (HCl) ou básica com razão alta ou baixa de água apresentaram características morfológicas diferentes entre si. Bases fracas, NH_4OH e piridina, só catalisam efetivamente a reação de hidrólise se estiverem presentes em grandes concentrações. Na hidrólise do TEOS catalisada pelo NH_4OH , são formados, nos estágios iniciais da hidrólise, partículas coloidais. Estas partículas se agregam durante a reação formando uma rede tridimensional. Já nas soluções catalisadas pelo HCl com baixo teor de H_2O , nos estágios iniciais das etapas de hidrólise-policondensação o produto polimérico não é partículas coloidais, mas sim linear. Esta solução ácida tem viscosidade intrínseca maior que a solução com NH_4OH . Em geral, soluções de polímeros lineares são mais viscosas do que aquelas que contém partículas coloidais. Estas soluções ácidas com baixo teor de água resultam num material capaz de formar fibras. Por outro lado, soluções com alto teor de H_2O favorecem a formação de polímeros não lineares ou de redes poliméricas. A agregação das redes poliméricas nos estágios finais da reação causa um aumento da viscosidade, dando uma natureza elástica à solução, que impede a formação de fibras e favorece a formação de um gel monolítico e vidros de SiO_2 .

O aumento da razão $H_2O:Si$, r , favorece a etapa de hidrólise. Pouxviel *et al* [26] utilizaram a técnica RMN ^{29}Si , investigaram a hidrólise do TEOS, catalisado por ácido para três sistemas nos quais $r = 0,3$ (baixo teor de água), 4 (médio teor de água) e 10 (alto teor de água). Foi observada uma aceleração da reação de hidrólise com aumento do valor de r . Para o sistema $r = 4$, quantidades mensuráveis de monômeros não hidrolisados ($Si(OR)_4$) persistiram depois de 4 horas de reação. No entanto, quando $r = 10$ não havia mais nenhum monômero após 1 hora de reação.

1.2.2 Condensação

O mecanismo para reação de condensação envolve preferencialmente o ataque nucleofílico de um silanol desprotonado a um outro silanol dando siloxano, e, finalmente, silicato[27]:



Silanóis de monômeros ou de oligômeros pouco ramificados são espécies mais básicas, e portanto, são estes que são preferencialmente protonados gerando $SiOH_2^+$, o qual por sua vez será atacado pelo $SiOH$.

Sob catálise básica estão presentes no meio ânions hidroxila (OH^-) e silanolato ($Si-O^-$), os quais são melhores nucleófilos que água e o silanol. Conseqüentemente, a catálise básica favorece as reações de hidrólise e de condensação, que ocorrem simultaneamente. A condensação envolve, então, ataque $Si-O^-$ às espécies neutras $Si-OH$ ou $Si-OR$. Como a acidez do silanol aumenta com o deslocamento dos grupos OH e OR por OSi , sob catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre espécies altamente condensadas (que contém $Si-OH$ mais ácido), e espécies menores (monômeros ou oligômeros pouco reticulados). Devido aos intermediários distintos envolvidos por catálise ácida ou básica, o produto polimérico obtido apresenta características diferentes. O resultante da catálise ácida apresenta

uma rede aberta enquanto que a básica apresenta uma rede compacta, altamente ramificada [1].

Vários catalisadores são empregados na reação de condensação. Geralmente são utilizados ácidos minerais, amônia, hidróxidos de metais alcalinos e íons fluoretos. A velocidade de condensação é maximizada a valores de pH intermediários e minimizadas no pH 2,5. Em valores de pH elevados o tempo de gelificação aumenta, podendo ser obtidos sistemas estáveis e não gelificáveis. A reação de condensação prossegue mas a gelificação pode até não ocorrer [28].

O solvente também influi no mecanismo de condensação como na hidrólise. Os solventes próticos retardam a condensação catalisada por base e promovem a condensação catalisada por ácido. Já os apróticos apresentam um efeito inverso [23].

1.2.3 Secagem

O sistema, inicialmente bastante fluido (sol), tem sua viscosidade aumentada, à medida que a reação de condensação/hidrólise evolui e o solvente evapora formando um gel, constituído pela rede de polímero inorgânico reticulado. Durante o envelhecimento e a secagem do gel ocorre uma larga variedade de mudanças físicas e químicas em sua rede. Elas podem ser classificadas como policondensação, que é responsável pelo aumento da conectividade da rede, sinérese (encolhimento do gel com a expulsão do solvente), coalescência (aumento do tamanho do poros e redução na área superficial, através da dissolução e reprecipitação) e segregação (separação de fases)[29].

Pode-se ter uma noção da mudança geral do processo sol-gel na Figura 1.2. Para melhor compreender as alterações envolvidas durante a secagem, considera-se o gel uma estrutura porosa. A rede do gel é deformada pelas forças de capilaridade, as quais causam o seu encolhimento, expulsando o líquido dos poros. A resistência da rede aumenta devido à maior densidade de

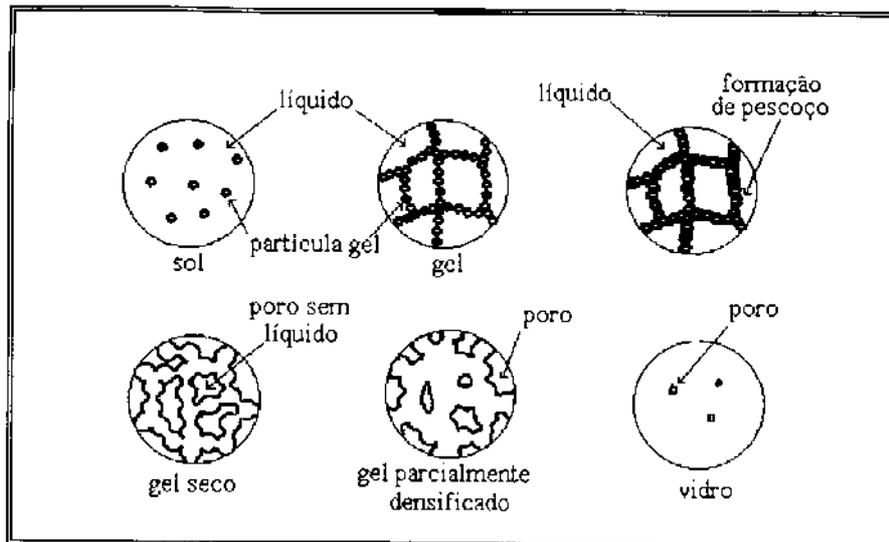


Figura 1.2. Seqüência das mudanças estruturais durante a gelificação, secagem e densificação de vidros derivado de gel. Os processos envolvidos aqui são a conversão sol-gel, a conversão gel-vidro e a densificação[30].

empacotamento da fase sólida e se torna suficiente para resistir a mais encolhimento. Nestas condições, as forças de capilaridades elevadas são incapazes de comprimir ainda mais o gel. Os poros começam então a se esvaziar[29].

Um problema encontrado no processo sol-gel é o aparecimento de trincas durante a secagem. Segundo Hench e Zarzycki [30-32], o aparecimento de trincas está relacionado com a variação do tamanho dos poros no gel, pois poros muito pequenos geram forças capilares altas que podem fraturar as paredes vizinhas aos poros maiores, como mostrado na Figura 1.3a. Porém, Scherer [29] acha que isto seja improvável por várias razões. Por exemplo tensões em poros com diâmetro por volta de 15 nm não excedem ~ 100 MPa, e a resistência mecânica da rede é muito maior, da ordem de 1/10 do módulo de Young (>1 GPa). Além do mais, a distribuição larga dos poros pode até ajudar na secagem, pois permite que ela ocorra primeiro através dos poros maiores interconectados e evita, desta maneira, os grandes gradientes de pressão, que normalmente se desenvolvem no interior dos poros maiores. O mecanismo proposto por Zarzycki e Hench também não explica o sucesso da secagem lenta. Scherer acredita que as tensões de secagem devem ser provocadas por um gradiente de pressão do líquido dentro

dos poros. 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 o OH- das paredes dos poros e a H₂O [28].

Existem algumas maneiras para minimizar estas forças de capilaridade. Uma delas é a utilização de agentes químicos controladores de secagem (DCCA) como por exemplo a formamida, glicerol, ácido oxálico e outros. Estes aditivos bifuncionais atuam como surfactantes entre a parede do poro e o líquido [28]. A adição de DCCA básicos ou ácidos afeta as taxas de hidrólise e policondensação. Os DCCAs básicos, tal como a formamida, produzem uma rede sol-gel menos densa com poros uniformemente maiores, enquanto os DCCAs ácidos, tal como o ácido oxálico, resultam numa rede mais densa depois da gelificação, mas também, com uma distribuição de poros estreita. Tanto DCCA ácidos como básicos contribuem, também, para abaixar a taxa de evaporação do solvente (Figura 1.3). Os próprios aditivos ácidos ou básicos podem, também, ter um efeito catalisador, propiciando o crescimento da rede durante o envelhecimento o que, por sua vez, aumenta a resistência mecânica do gel e sua habilidade de resistir às tensões da secagem[30].

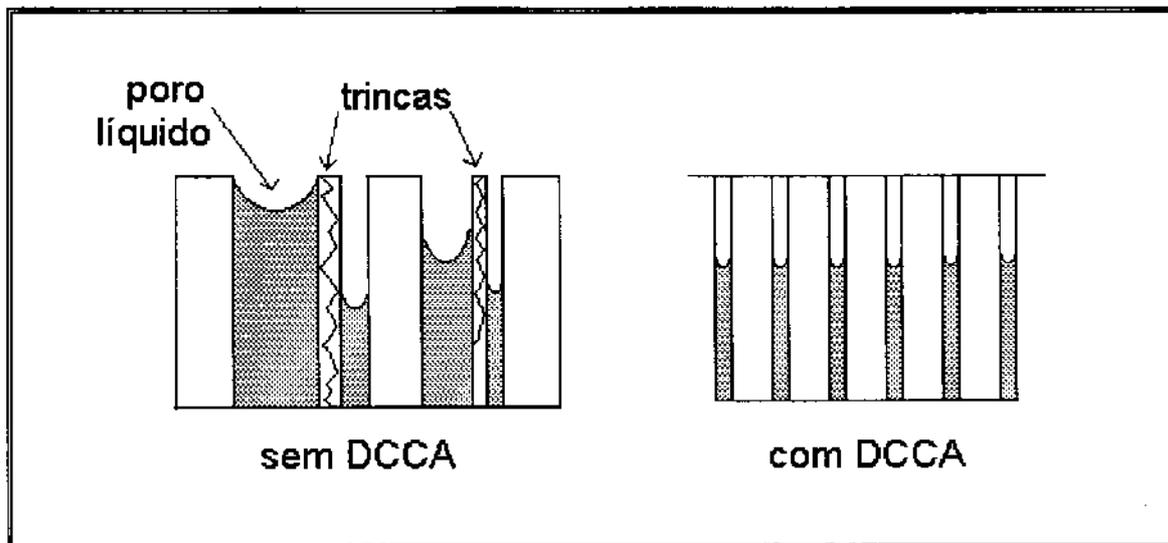


Figura 1.3 - Estrutura do material durante a secagem (a) na ausência de DCCA e (b) na presença de DCCA [30].

Uma outra possibilidade para evitar a formação de trincas é a incorporação de grupos hidrofóbicos orgânicos na rede de sílica diretamente ligados ao átomo de silício. Desta maneira, a adsorção de água pode ser reduzida nos poros facilitando a formação dos monolitos[28]. A secagem hipercrítica também é utilizada para se evitar as trincas, pois elimina a interface líquido/vapor pelo aquecimento do gel sob uma pressão acima da pressão e temperatura crítica do solvente. Neste ponto, não há diferença entre as interfaces líquido/sólido e vapor/sólido, não havendo tensões de capilaridade[29, 33].

1.3 Separação de Fases

1.3.1 Termodinâmica de Soluções

Uma grande parte dos polímeros com alta massa molar é imiscível, porque a variação de entropia de mistura, ΔS envolvida é bem menor do que no caso de dois componentes de baixa massa molar. A entalpia de mistura,

ΔH , é muitas vezes positiva, não contribuindo, também, para um valor negativo da energia livre de mistura ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). De forma geral, polímeros só são miscíveis se houver interações específicas favoráveis entre eles levando a uma energia livre de Gibbs de mistura negativa ($\Delta G_m < 0$). A miscibilidade é, porém função da temperatura. Polímeros miscíveis tendem a separar fases em temperaturas elevadas, segundo um diagrama de fases com temperatura de solução crítica inferior, LCST. A temperatura de solução crítica superior, UCST, é um fenômeno menos freqüente em mistura de homopolímeros[34].

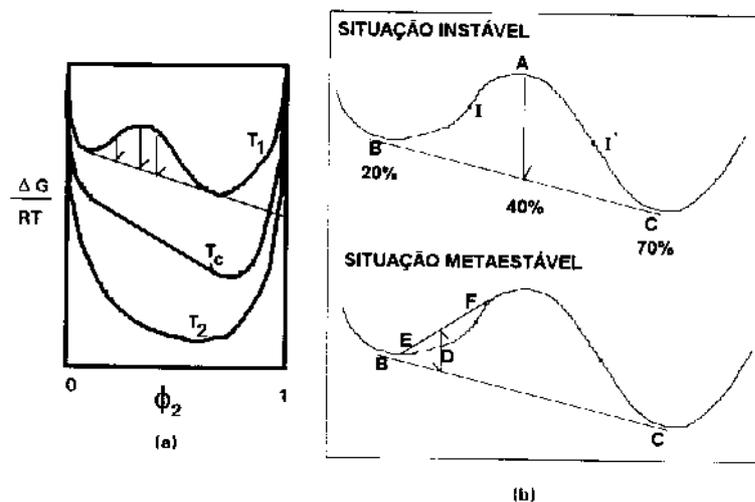


Figura 1.4 - (a) Diagrama de separação de fases da $\Delta G/RT$ em função da composição (b) representação esquemática do diagrama da $\Delta G/RT$ com a composição para a região instável e metaestável [34].

Quando uma solução binária sofre alteração de temperatura, o sistema passa de um estado em que a existência de uma única fase é uma situação termodinamicamente estável para outro, onde a separação da solução, inicialmente homogênea, em duas outras fases, com composições diferentes, se torna o estado de energia mais baixa. A Figura 1.4a ilustra uma situação onde a energia livre (ΔG) de uma solução binária varia com a composição e a temperatura. A curva T_2 é característica de um sistema homogêneo em qualquer concentração. A curva T_1 descreve um sistema suscetível à separação de fases. Nesta condição, uma solução homogênea com uma

composição 40% de polímero ($\phi_2 = 0,4$) (ponto A da Figura 1.4b) teria uma energia ΔG mais elevada que um sistema contendo duas fases em equilíbrio, neste caso com composição 20 e 70% (pontos B e C). A solução inicialmente homogênea tende, portanto, a se separar em duas fases para que o sistema passe ao estado mais estável, de menor energia. O mesmo ocorreria com qualquer solução com composição inicial entre 20 (B) e 70% (C). Matematicamente, B e C são facilmente reconhecíveis por serem pontos de tangente comum. Se forem identificados os pontos B e C das curvas correspondentes a diferentes temperaturas, obtém-se a curva "binodal" do diagrama da Figura 1.5. Ainda considerando a curva de energia livre em função da composição, uma situação particular ocorre com misturas de concentração inicial entre os pontos I e B ou entre I' e C. Estas são consideradas regiões "metaestáveis". A situação mais estável que um sistema inicialmente homogêneo de concentração D, por exemplo, poderia alcançar seria também caracterizada por duas fases de concentrações 20 (B) e 70% (C). Porém, para que isto ocorresse, o sistema teria que passar por situações termodinamicamente de maior energia que a situação inicial. Seria o caso de uma separação em duas fases de concentração E e F. Nesta faixa de concentração, portanto, a separação de fases não é um processo completamente espontâneo, mas precisa de uma energia de ativação. Os pontos I e I' que delimitam as regiões metaestáveis são pontos de inflexão da curva de energia livre em função da composição. Quando determinados em várias temperaturas, traçam a curva "spinodal" do diagrama de fases (Figura 1.5). O ponto onde as curvas "spinodais" e binodais se tocam é conhecido como "ponto crítico".

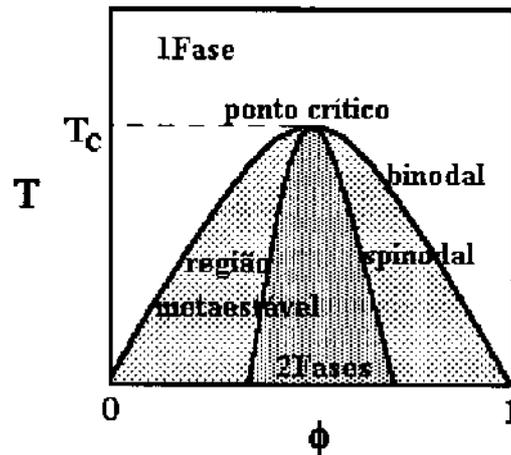


Figura 1.5 - Diagrama de fases de temperatura em função da composição [34].

1.3.2 Mecanismos de Separações de Fases

A separação de fases segue dois mecanismos básicos. Tomando, como exemplo o diagrama da Figura 1.5, com o resfriamento da mistura a partir de uma temperatura acima da binodal, entrando na região metaestável (região entre a curva binodal e "spinodal"), leva à separação de fases cujo mecanismo é conhecido por nucleação e crescimento (NG). Por outro lado, se o resfriamento for efetuado atravessando o ponto crítico, leva a uma separação pelo mecanismo da decomposição "spinodal" (SD). Também pode ocorrer uma separação de fases por SD sem passar pelo ponto crítico se a passagem pela região metaestável for brusca[35].

1.3.2.1 Nucleação e Crescimento (NG)

A separação se inicia com o aparecimento de núcleos instáveis de uma fase dispersa já com a composição de equilíbrio. A separação evolui com aumento do diâmetro dos núcleos, sem que sua composição seja alterada

(Figura 1.6). Somente a composição da matriz ou meio em que os núcleos estão dispersos varia. A morfologia observada durante todo o processo é do tipo matriz/domínio dispersos com larga faixa de distribuição de tamanhos, com pouca conectividade entre os núcleos[35].

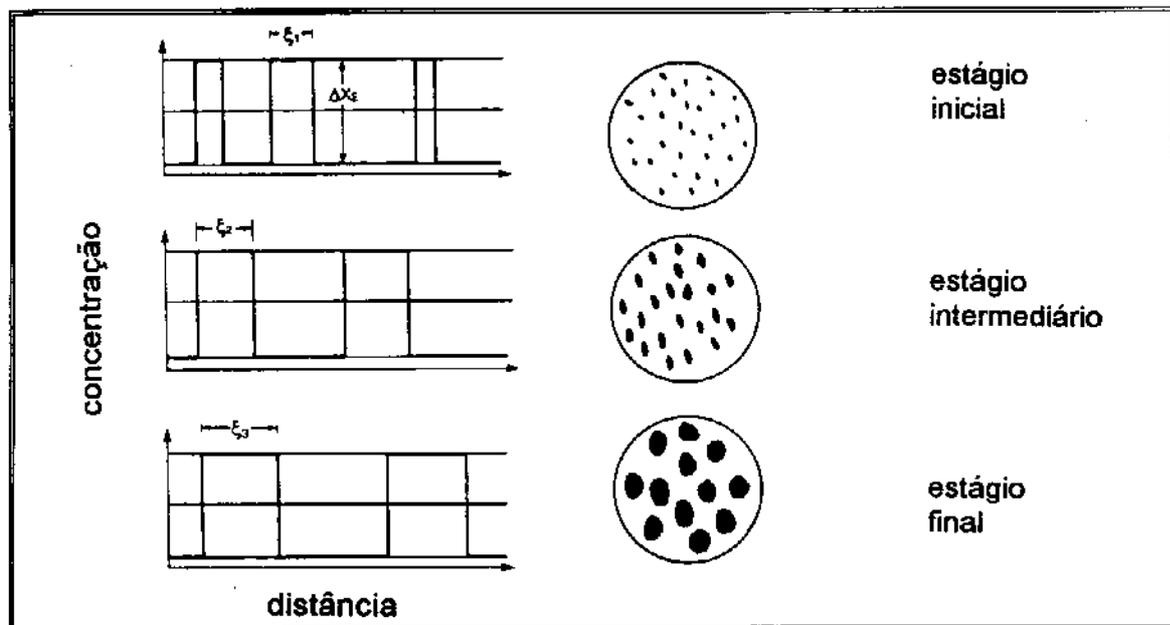


Figura 1.6 - Representação esquemática dos estágios inicial, intermediário e final de separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG) [35].

1.3.2.2 Decomposição "Spinodal" (SD)

A decomposição "spinodal" se inicia por flutuações de concentração. Se a concentração pudesse ser medida em diferentes regiões do sistema, seria possível obter os gráficos da Figura 1.7, descrevendo variações senoidais da concentração em função da posição X (ao longo de uma linha imaginária, que corta o sistema). A amplitude desta onda senoidal representa a variação da concentração naquela posição em relação à concentração inicial do sistema. Seu valor vai aumentando até que se possa distinguir duas fases contínuas

cujas interfaces são inicialmente difusas. A concentração destas varia continuamente até que sejam atingidos valores de equilíbrio termodinâmico. Na separação de fases por SD, podem ser identificados três estágios distintos (Figura 1.7). Nos primeiros estágios, ocorrem flutuações de concentração em todo sistema e o comprimento de onda das flutuações é praticamente constante, porém, suas amplitudes aumentam com o tempo. Nos estágios intermediários, tanto as amplitudes quanto o comprimento de onda das flutuações aumentam. Finalmente, nos últimos estágios, a amplitude e o comprimento de onda são máximos, caracterizando a coalescência das fases, que leva a uma morfologia do tipo matriz/domínio. É esperada uma conectividade entre os domínios maior que numa separação de fases NG(Figura 1.8)[35].

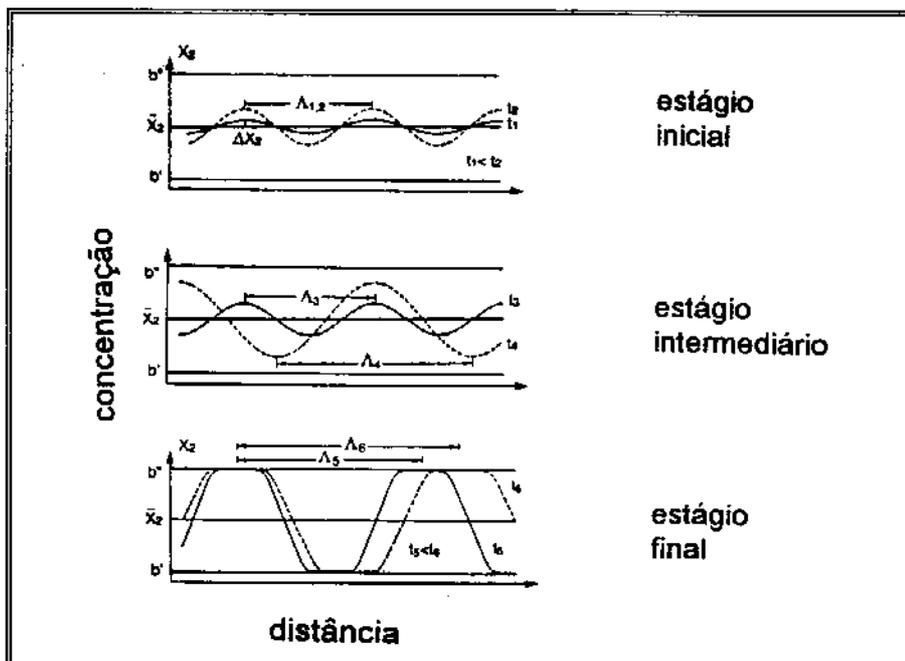


Figura 1.7 - Representação esquemática dos estágios inicial, intermediário e final da separação de fases pelo mecanismo de decomposição spinodal (SD). Nota-se que, nos estágios iniciais de SD, a flutuação de concentração do comprimento de onda $\Lambda(t_1) = \Lambda(t_2)$, mas para os estágios finais $\Lambda(t_3) < \Lambda(t_4)$, onde a separação de fases os tempos $t_1 < t_2 \ll t_3 < t_4$ [35].

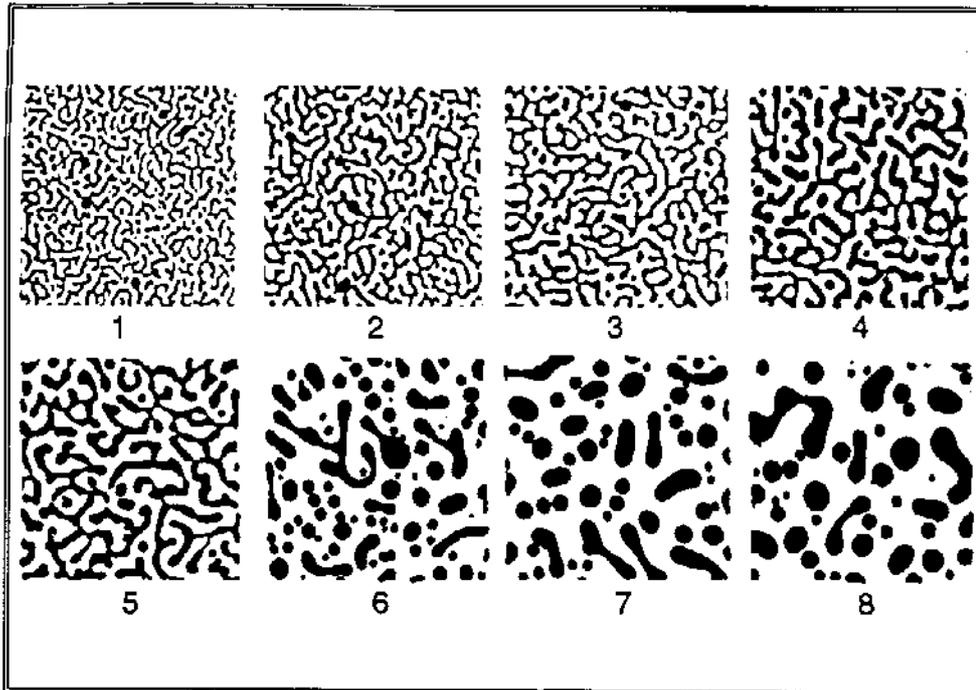


Figura 1.8 - Desenvolvimento da morfologia em blendas poliméricas que separam fases por decomposição "spinodal", onde os estágios iniciais correspondem a 1-2, intermediários a 3-5 e finais a 6-8 [35].

1.3.3 Espalhamento de Luz

A cinética da separação de fases pode ser estudada pelas técnicas de espalhamento de luz, neutrons ou raios-X em função do tempo. Nesta tese, o espalhamento de luz foi a técnica escolhida e permite a detecção de fases com dimensões da ordem do comprimento de onda luz.

1.3.3.1 Nucleação e Crescimento

Um padrão de espalhamento de luz em função do tempo típico para o mecanismo de nucleação e crescimento é mostrado na Figura 1.9, onde a intensidade de luz espalhada, I , diminui monotonicamente com aumento do ângulo θ . Para um ângulo fixo, I aumenta com o tempo segundo a relação $I = \kappa (t - \tau)^n$, onde κ é a taxa de crescimento dos núcleos e τ é o tempo em que a

nucleação inicia. O valor de n usualmente varia entre 3 e 4. Se o melhor ajuste é obtido com $n=3$, a nucleação é heterogênea. Se $n=4$, a nucleação é homogênea[39]. A nucleação e crescimento dos domínios resulta numa distribuição larga de tamanho de domínios dispersos na matriz[35].

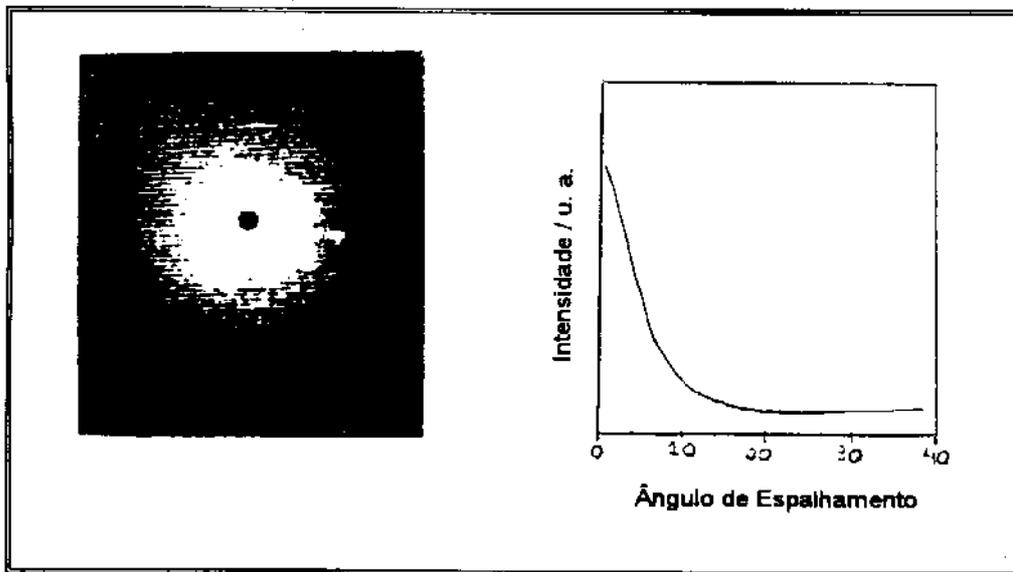


Figura 1.9 - Evolução do padrão da luz espalhada com o tempo para o mecanismo de nucleação e crescimento [36].

1.3.3.2 Teoria Linear de Cahn-Hilliard para Decomposição “Spinodal” (SD)

O mecanismo SD é bastante explicado na literatura [36-38]. Pelo mecanismo SD ocorrem flutuações de concentração com números de onda (inverso do comprimento de onda), q , diferentes. Quando a luz incide sobre o sistema, cada uma destas flutuações contribui para o espalhamento de luz a ângulos, θ , diferentes. Cada ângulo de espalhamento é, então, relacionado ao número de onda, q , da flutuação pela equação

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz incidente.

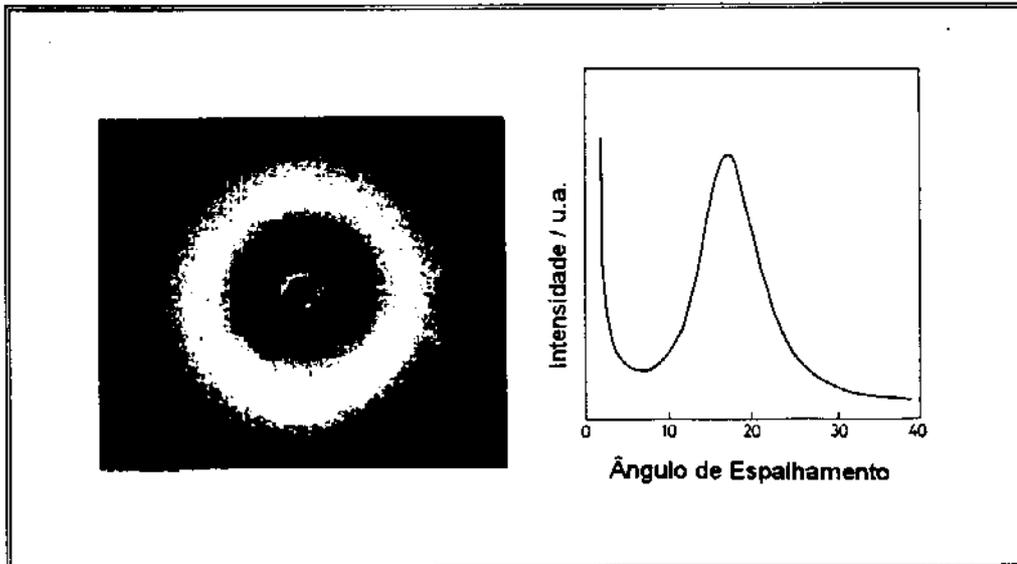


Figura 1.10 - Evolução do padrão da luz espalhada com o tempo para o mecanismo de decomposição "spinodal" [36-38].

Quando há uma flutuação de concentração predominante no sistema, a intensidade da luz espalhada é máxima num certo ângulo, de modo que o padrão de espalhamento adquira a forma de um halo, conforme Figura 1.10. O comprimento de onda desta flutuação predominante, d , pode ser estimado a partir do valor de q correspondente ao máximo de intensidade, q_m (Figura 1.11).

$$d = \frac{2\pi}{q_m} \quad (2)$$

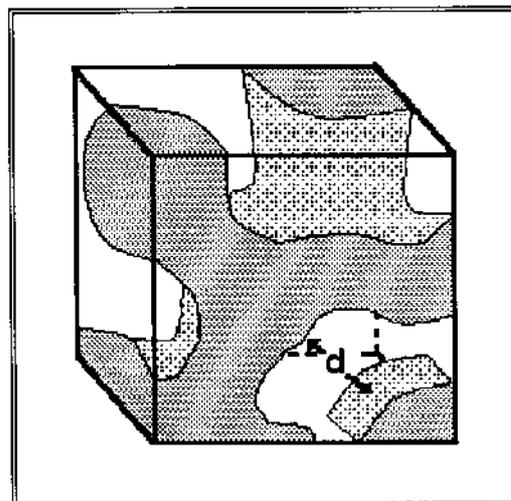


Figura 1.11 - Esquema da unidade de célula para uma estrutura co-contínua via decomposição "spinodal" [40].

O valor de q_m é puramente determinado pela condição termodinâmica. Para um sistema binário vindo de uma condição homogênea e aproximando da

região instável do diagrama de fases, próximo à curva "spinodal" (Figura 1.5) o comprimento de onda da flutuação é infinito ($q_m=0$). Entrando na região de duas fases distante da "spinodal", por exemplo, por abaixamento da temperatura, flutuações com comprimento de onda menor (alto valor q_m) são favorecidas. Quando as flutuações de concentração no sistema evoluem de tal maneira que é possível identificar duas fases de maior e menor concentração, d caracteriza a distância média entre elas. A uma temperatura constante, a amplitude de flutuação aumenta durante a separação de fases de modo que, nos estágios iniciais, a intensidade da luz espalhada aumenta exponencialmente com o tempo para cada q , seguindo a teoria proposta por Cahn-Hilliard[41]. A teoria pode ser aplicada para sistemas poliméricos, somente quando o comprimento de onda da flutuação dominante for muito maior que os novelos individuais de polímeros. Este comportamento segundo a teoria, é esperado nos estágios iniciais da separação de fases, em sistemas onde qualquer interferência de "ruído" térmico não é significativa.

A taxa de crescimento da amplitude das flutuações, com um dado número de onda q , $R(q)$ pode ser estimada a partir de um gráfico de logaritmo da intensidade de luz espalhada em função do tempo, segundo a relação 3:

$$I(q, t) \propto \exp[2R(q)t] \quad (3)$$

O valor $R(q)$ depende da condição termodinâmica e da mobilidade do sistema como um todo. a partir dos valores de $R(q)$ para diferentes q , o coeficiente de difusão aparente, D_{app} pode ser estimado, para $q^2 = 0$ (equação 4 e 5).

$$\frac{R(q)}{q^2} = M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) - 2kMq^2 \quad (4)$$

$$D_{app} = -M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \quad (5)$$

onde, M é a mobilidade, k é o coeficiente de energia gradiente e c é a concentração.

D_{app} é uma medida da velocidade com que a separação de fases evolui. Ele é diretamente proporcional à mobilidade e, portanto, tem uma relação direta com o coeficiente de difusão D das moléculas componentes do sistema. Desta forma, o processo de separação de fases numa solução contendo um solvente de baixa massa molar é muito mais rápido que a separação de fases em uma mistura de dois polímeros. Porém, D_{app} depende também da condição termodinâmica em que o sistema se encontra e pode ser expresso pelo parâmetro de interação entre os componentes, χ (Equação 6). χ_s é χ na temperatura "spinodal". Desta maneira, próximo à curva "spinodal", D_{app} é muito pequeno e a separação de fases é muito lenta. Por outro lado, quando o mesmo sistema é rapidamente levado a uma condição de instabilidade, distante da "spinodal", onde $\chi \gg \chi_s$, a separação de fases deve evoluir rapidamente.

$$D_{app} = D(\chi - \chi_s) / \chi_s \quad (6)$$

Nos estágios intermediários e finais, a separação de fases desvia da teoria linear de Cahn [41] e a coalescência das fases é observada.

2 Parte Experimental

2.1 Preparação das Amostras

Os híbridos organo-inorgânicos foram obtidos utilizando-se o processo sol-gel com reações de hidrólise e condensação do tetraetoxissilano para a produção da rede de sílica, como mencionado na introdução. Para controle das taxas de hidrólise e condensação, foram fixadas as seguintes variáveis: o solvente, razão H₂O/alcóxido, tempo, temperatura e catálise ácida para cada composição do material híbrido, de acordo com a literatura [9,10]. Neste experimento não foi tomado nenhum cuidado com relação a umidade relativa do ar durante a secagem do material. A catálise ácida foi utilizada para se obter uma rede de sílica tridimensional.

Os materiais utilizados foram o tetraetoxissilano (TEOS) da Aldrich nº13.190-3, poli (metacrilato de metila) (PMMA) de baixa massa molar (M_w = 97.000 g/mol e M_w/M_n = 2,7) e de alta massa molar (M_w = 133.000 g/mol e M_w/M_n = 3,3) adquiridos da Aldrich nº: 18.223-0 e 18.226-5 respectivamente, tetrahidrofurano (THF), fornecido pela Merck, ácido clorídrico pela Labsynth e solução 5% de Nafion[®] (EW = 1100) (Figura 2.1) em isopropanol obtida da Du Pont.

2.1.1 Híbridos de PMMA/TEOS

Volumes diferentes de TEOS foram cuidadosamente adicionados a uma solução 10% em massa de PMMA em THF, para se obter as seguintes composições 20/80, 40/60, 50/50, 60/40 e 70/30 PMMA(baixa massa molar)/TEOS e 50/50 e 70/30 de PMMA(alta massa molar)/TEOS. Uma solução 0,15M de HCl foi gotejada numa solução de PMMA, mantendo-se sempre a proporção estequiométrica de 4:1 molar H₂O/TEOS. A solução foi deixada sob agitação

por 16h à temperatura ambiente (25°C), e, em seguida, transferida para uma placa de Petri, na qual permaneceu fechada, em repouso, por 24h. Após este período, a placa de Petri foi aberta e o solvente foi evaporado lentamente.

2.1.2 Híbridos de Nafion®/TEOS

O Nafion® é um ionômero perfluorsulfonado, esta classe de polímero apresenta alta estabilidade térmica, química e mecânica[42]. Pode ser aplicado em membranas, processos eletroquímicos, entre outros. É obtido por uma reação de copolimerização de tetrafluoretileno (TFE) e trifluorviniléter contendo grupos sulfônicos (Figura 2.1) [43]. A maioria dos materiais de Nafion® comercial apresentam um peso equivalente entre 1000-1500 por grupo sulfonado. Estes grupos sulfônicos iônicos formam *clusters* enquanto os fluorcarbonos hidrofóbicos formam a matriz [44].

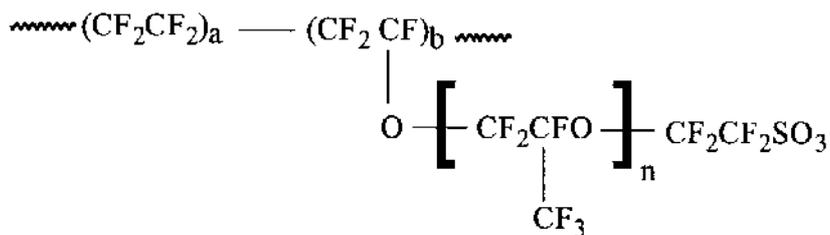


Figura 2.1 - Estrutura do Nafion®, onde n = 1, 2, 3,...6[44].

Volumes diferentes de TEOS foram cuidadosamente adicionados a uma solução 5% de Nafion® em isopropanol, obtendo-se as seguintes composições 20/80, 50/50, 65/35 e 80/20 de Nafion®/TEOS. As seqüências posteriores foram idênticas às descritas para os híbridos PMMA/TEOS.

2.2 Medidas de Espalhamento de Luz

Para investigar o mecanismo de separação de fases dos híbridos de PMMA/TEOS, foi montado um equipamento de medidas de espalhamento de luz no laboratório[45], utilizando um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) de 1,0 mW,

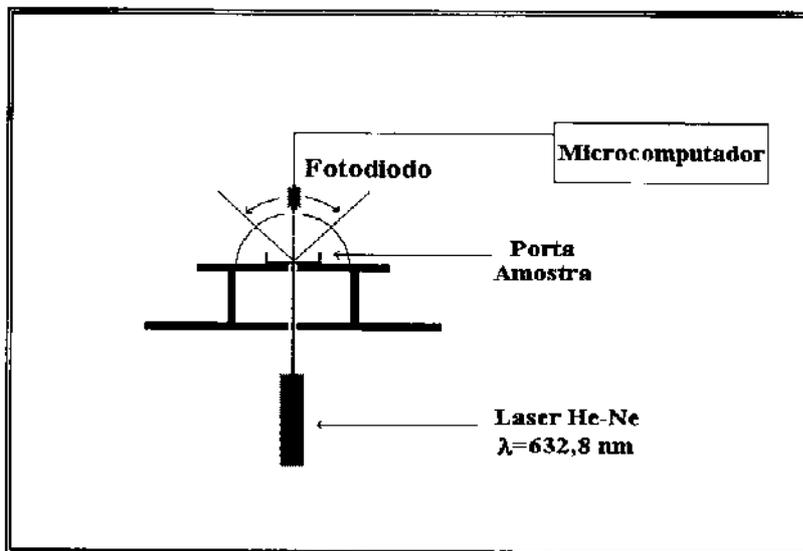


Figura 2.2 - Equipamento de medida de espalhamento de luz.

produzido pela Opto Eletrônica, como fonte de radiação. Como detector, foi utilizado um fotodiodo BPW21 (Stock nº303 - 719) da RS Components Ltd, acoplado a um amplificador operacional 741. O fotodiodo, por sua vez, foi acoplado a um microcomputador, modelo PC XT 2800, por uma interface A/D, modelo PC-ADC, ambos da DICOM Eletrônica Ltda. Um motor Bosch DHP 12 V permitiu uma variação de ângulo constante do detector em relação ao laser (Figura 2.2). O ângulo do detector em relação ao laser em diferentes posições foi previamente calibrado, posicionando-se um segundo laser a um ângulo conhecido. Para a medida do padrão de espalhamento, as amostras de PMMA/TEOS foram colocadas numa placa de Petri, posicionada entre o laser e o fotodiodo durante a evaporação do solvente, à temperatura constante de 23°C. As placas de Petri utilizadas neste experimento foram previamente testadas para se verificar se estas não iriam influenciar nas medidas de espalhamento. Foram feitas duas medidas uma do laser sozinho e outra com a placa sem amostra. Todas as placas que apresentaram o mesmo padrão de intensidade de luz que o laser foram selecionadas.

As medidas foram obtidas em duplicatas, onde a velocidade do motor foi mantida numa voltagem de 6 V, e o tempo de duração de cada medida foi de 30 s.

2.3 Avaliação da Morfologia

2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para investigar a morfologia dos híbridos de PMMA/TEOS, foram feitas micrografias das amostras fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com uma fina camada de ouro, com auxílio de um metalizador.

As imagens convencionais das fraturas foram obtidas através de um detector de elétrons secundários no microscópio eletrônico de varredura (JEOL T-300). Com o auxílio de uma microsonda de raios-X, NORAN Instruments, acoplada ao MEV, pode-se verificar também a distribuição do silício na amostra fazendo-se um mapeamento de raios-X. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, retira elétrons por colisão. Com a saída de elétrons secundários com baixa energia, da camada K ou L, os elétrons com energia maior irão ocupar estes espaços, emitindo uma energia de raios-X característica para cada elemento presente na amostra. Neste trabalho selecionou-se a energia de raios-X correspondente à camada K do silício ($K_{\alpha}=1.740$ eV) e obteve-se uma imagem cujas regiões brilhantes correspondem ao elemento selecionado.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras foram cortadas com uma espessura por volta de 70 nm a -20°C com uma faca de diamante em um ultramicrótomo da Ultracut Reichert-Jung colocadas sobre telinhas de cobre de 400 mesh e observadas no MET, Zeiss CEM-902.

A imagem no MET é formada por elétrons elasticamente e inelasticamente espalhados e por elétrons não espalhados. Para imagem convencional, a maior contribuição é dada pelos elétrons elasticamente espalhados e por elétrons não espalhados. Regiões com maior densidade

eletrônica espalham mais elétrons dando origem a pontos escuros na imagem. Regiões com baixa densidade eletrônica permitem a passagem livre de elétrons, sem espalhamento, e dão origem a pontos claros na amostra.

Elétrons inelasticamente espalhados normalmente são indesejáveis contribuindo de forma desfavorável para a qualidade de imagens convencionais. Porém, o microscópio possui também um espectrômetro que utiliza esses elétrons para formação imagem específica para um dado elemento. Quando o feixe de elétrons atravessa a amostra, ocorrem interações com elétrons dos diferentes elementos que resultam em perdas de energias características. Depois que o feixe atravessa a amostra os elétrons são defletidos pelo campo de um prisma magnético, refletidos por um espelho eletrostático e novamente defletidos pelo prisma. A segunda deflexão traz os elétrons com 80 keV ($\Delta E = 0$) (elétrons elasticamente espalhados) de volta para o eixo óptico e a imagem final é formada. Os elétrons com energia inferior (elétrons inelasticamente espalhados) são defletidos a ângulos diferentes. Assim é possível fazer com que somente elétrons elasticamente espalhados ($\Delta E = 0$) participem da formação da imagem que se torna mais brilhante com reduzida aberração cromática. É possível alterar os ajustes do microscópio de forma que se parta de elétrons primários já com $80\text{keV} + \Delta E$ para que elétrons inelasticamente espalhados monocromáticos com $\Delta E \neq 0$ sejam selecionados, e imagens espectroscópicas eletrônicas (ESI) sejam formadas, mostrando a concentração local de um elemento particular (regiões brilhantes) (Figura 2.3)[46].

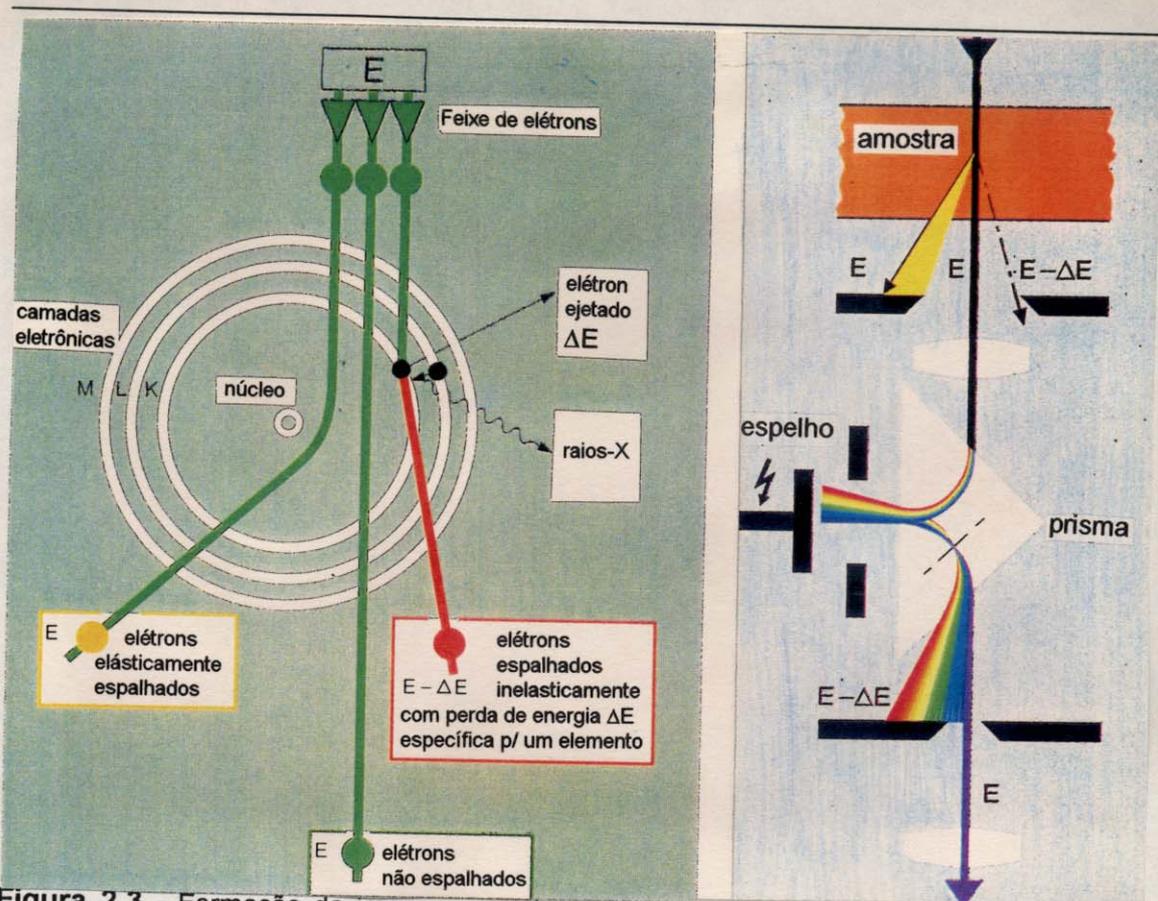


Figura 2.3 - Formação da imagem no microscópio eletrônico de transmissão por elétrons elasticamente e inelasticamente espalhados [47].

Para os sistemas organo-inorgânicos investigados, foram obtidas imagens com perda de energia $\Delta E = 1855$ eV acima da ionização do silício, e a $\Delta E = 1810$ eV, abaixo da mesma. Com a subtração da segunda imagem elimina-se o efeito de eventuais diferenças de espessura. Micrografias de imagens específicas para carbono também foram obtidas com energia acima da ionização do carbono $\Delta E = 295$ eV e abaixo da mesma $\Delta E = 270$ eV.

Espectros de perda de energia de elétrons (EELS) são obtidos com auxílio do espectrômetro de elétrons acoplado ao microscópio. O espectro é varrido na faixa de energia do elemento de interesse. Foram obtidos os espectros para o silício na faixa de energia de 1750-1950 eV tanto para a matriz quanto para os domínios da amostra. O mesmo foi feito para a faixa de energia característica do carbono (250-350 eV).

2.4 Análise Térmica

2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica, uma balança sensível é usada para seguir a mudança de massa da amostra como função da temperatura [48]. Foram feitos os termogramas de TGA, no analisador termogravimétrico 951 - Du Pont Instruments, para os sistemas Nafion[®]/TEOS com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, numa faixa de temperatura de 0 a 1000°C, sob fluxo de argônio.

2.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Num equipamento de DSC, um circuito mede e controla a temperatura do recipiente da amostra e da referência conforme um programa de tempo e temperatura pré-determinados. A energia fornecida pelos aquecedores é ajustada de modo a manter as temperaturas da amostra e referência iguais. Quando a amostra sofre uma transição térmica a diferença de energia necessária varia consideravelmente e é plotada em função da temperatura. A inclinação da curva é uma medida do calor específico à pressão constante da amostra numa dada condição de temperatura. A área abaixo da curva resultante é uma medida direta da variação de entalpia envolvida na transição [48].

Para os sistemas de Nafion[®]/TEOS foram obtidos os termogramas usando o Calorímetro Diferencial de Varredura Shimadzu com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, numa faixa de temperatura de 0 a 300°C, sob fluxo de argônio.

3 Resultados e Discussão

3.1 Híbridos de PMMA/TEOS

3.1.1 Mecanismo de Separação de Fases

Nos sistemas investigados, ocorre separação de fases simultaneamente à gelificação e ao processo de formação da rede de sílica.

Foram observadas separações de fases para todas as composições de PMMA/TEOS de 20/80 a 70/30 utilizando-se o PMMA de alta e baixa massa molar. Em todos os casos, foram obtidos vidros bastante opacos, com exceção da composição 70/30 PMMA(baixa massa molar)/TEOS que era translúcido.

Na solução com composição 20/80 PMMA(baixa)/TEOS, foi verificada uma separação de fases mais rápida, que ocorreu antes que o sistema ficasse mais viscoso e gelificasse. Para as composições 50/50 e 60/40 de PMMA(baixa)/TEOS, a viscosidade aumentou simultaneamente com a separação de fases. Já o sistema 70/30 PMMA(baixa)/TEOS se tornou mais viscoso antes de separar fases. Os sistemas com composição 50/50 e 60/40 de PMMA(baixa)/TEOS e 50/50 e 70/30 de PMMA(alta)/TEOS apresentaram um halo de espalhamento durante a separação de fases, característico de decomposição "spinodal". Por outro lado, nos sistemas com composições 20/80, 40/60 e 70/30 de PMMA(baixa)/TEOS, houve somente um aumento da intensidade da luz espalhada a baixos ângulos com o tempo. Porém, neste caso, a intensidade da luz diminuiu monotonicamente com aumento do ângulo, comportamento típico de mecanismo de separação de fases do tipo nucleação e crescimento, NG, conforme mencionado na introdução desta tese.

A evolução dos padrões de espalhamento durante a separação de fases é mostrada nas Figuras 3.1 e 3.2 para diferentes sistemas. O tempo $t=0$

corresponde à primeira indicação de separação de fases, por volta de 10 horas de evaporação do solvente depois de abrir a placa de Petri. A primeira indicação foi determinada após ser tirada várias medidas antes e após a separação de fases, que correspondeu ao primeiro halo de espalhamento com valor de intensidade menor, I_0 . Na Figura 3.2, por exemplo, pode-se observar um máximo de espalhamento por volta de 15° . A intensidade da luz espalhada neste ângulo aumenta nitidamente com o tempo. Nos estágios finais da separação de fases a intensidade do halo de espalhamento ficou constante se deslocando para ângulos menores. Isto pode corresponder à coalescência das fases.

Para os sistemas que apresentaram um halo de espalhamento, foram construídos gráficos de \ln da intensidade relativa de luz espalhada ($\ln(I/I_0)$) em função do tempo, para vários números de onda, q , onde I_0 corresponde à intensidade no tempo $t=0$ (Figura 3.3). Foram feitas regressões lineares com os primeiros pontos das curvas. Sempre que um halo foi observado, para cada número de onda, houve um aumento exponencial de I/I_0 com o tempo. Este comportamento é típico dos estágios iniciais da separação de fases do mecanismo de decomposição "spinodal" (SD), como descrito pela teoria linear de Cahn. Em tempos maiores, o sistema desviou da teoria linear e $\ln(I/I_0)$ em função do tempo atingiu um patamar. Isto pode ser decorrente (i) da coalescência das fases e/ou (ii) da própria gelificação do sistema.

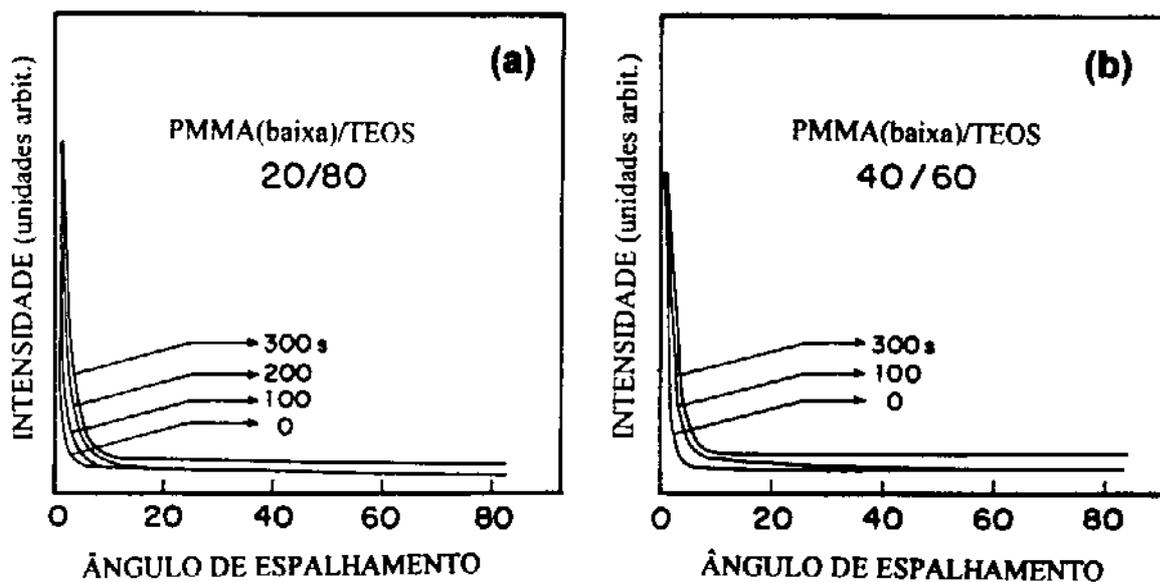


Figura 3.1 - Evolução do padrão de intensidade da luz espalhada em função do ângulo durante a separação de fases para os sistemas PMMA(baixa)/TEOS (a) 20/80 e (b) 40/60.

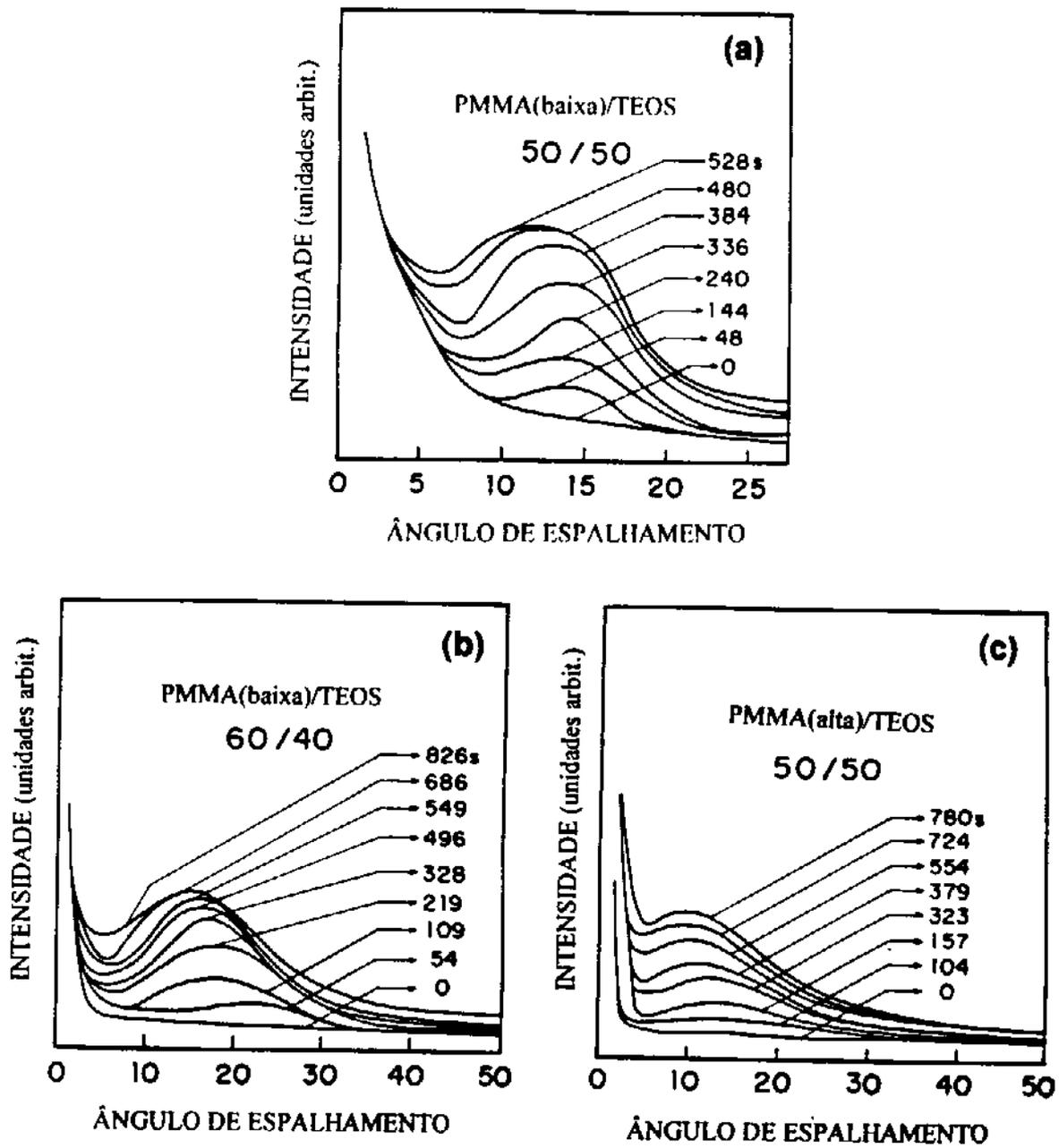
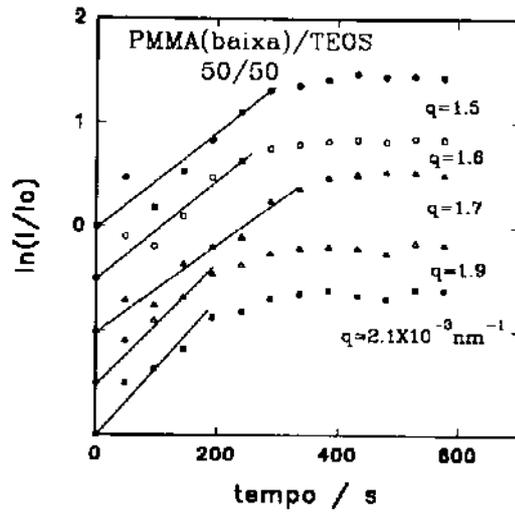
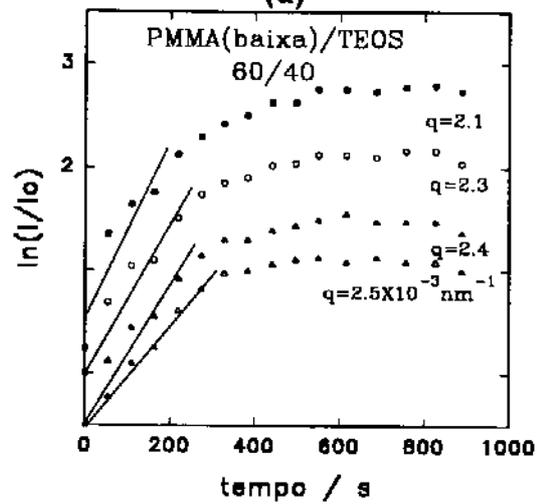


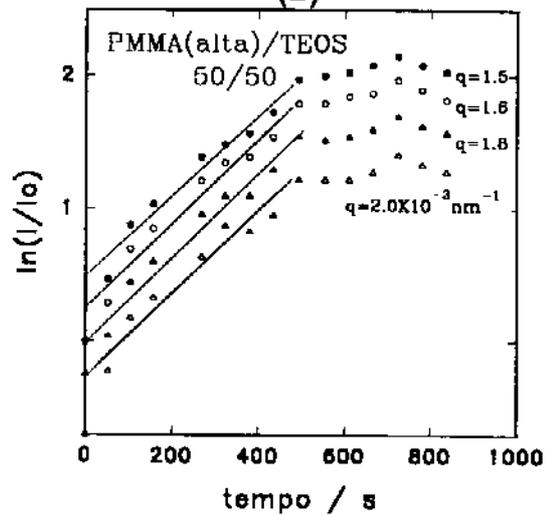
Figura 3.2 - Evolução do padrão de intensidade da luz espalhada em função do ângulo durante a separação de fases dos sistemas de PMMA(baixa)/TEOS (a) 50/50, (b) 60/40 e PMMA(alta)/TEOS (c) 50/50.



(a)



(b)



(c)

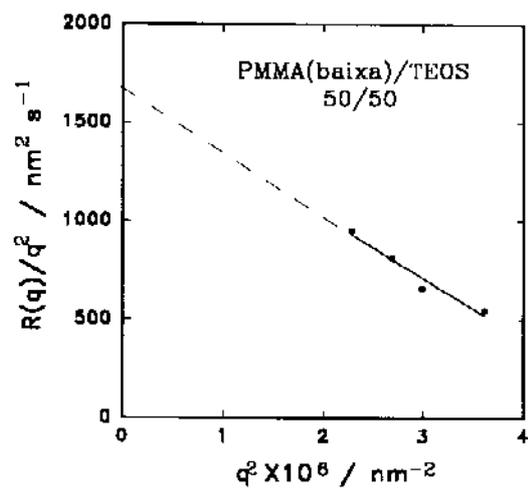
Figura 3.3 - Curvas de \ln da intensidade relativa da luz espalhada I/I_0 em função do tempo para os híbridos de PMMA(baixa)/TEOS (a) 50/50, (b) 60/40 e PMMA(alta)/TEOS (c) 50/50.

A partir do coeficiente angular de cada curva de $\ln(I/I_0) \times t$, foram obtidos os valores de $R(q)$ segundo a Equação 3, para diferentes valores de q . Gráficos de $R(q)/q^2$ em função de q^2 foram lineares (Figura 3.4), ainda de acordo com a teoria linear de Cahn para SD, e por estes gráficos determinou-se o coeficiente de difusão aparente (D_{app}), por extrapolação a $q = 0$, utilizando-se a Equação 4 mostrada na introdução. O D_{app} é uma indicação da velocidade da separação de fases, combinando fatores cinéticos e termodinâmicos.

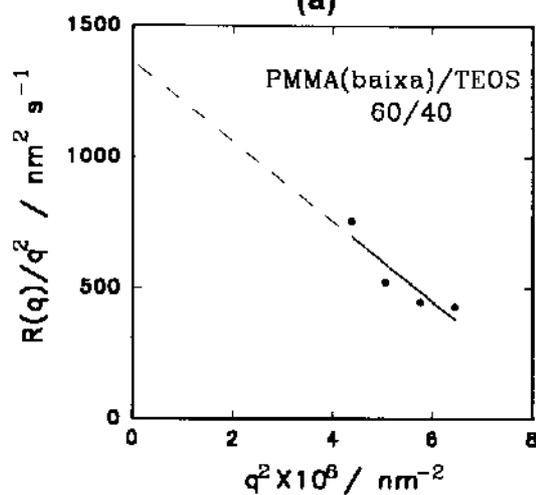
É esperado que a distância periódica, d , entre as fases permaneça constante pelo menos nos estágios iniciais da separação (Tabela 3.1). Nos estágios intermediários e finais seu valor aumenta devido à coalescência das fases. Foram obtidos os gráficos de q_m (número de onda no qual a intensidade de espalhamento é máxima) em função do tempo, Figura 3.5. Pode-se observar que q_m se mantém constante durante pelo menos 250 s após a separação ter se iniciado, para os híbridos 50/50 e 60/40 de PMMA(baixa)/TEOS. Nestes casos os valores de q_m são $2,0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ e $2,7 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, respectivamente (Tabela 3.1). Após este período, o q_m diminui, indicando que está ocorrendo coalescência antes da mobilidade do sistema diminuir consideravelmente. Desta maneira, é possível dizer que o desvio da teoria linear de Cahn nos últimos estágios da separação se deve à coalescência das fases (Figura 1.8) e não à gelificação. Se a mobilidade tivesse diminuído muito, a estrutura inicial manter-se-ia, sem alteração de q_m .

Tabela 3.1 - Valores de $R(q)$ (s^{-1}), q_m (nm^{-1}) e d (nm) para os sistemas de PMMA/TEOS, nos estágios iniciais da separação de fases por SD.

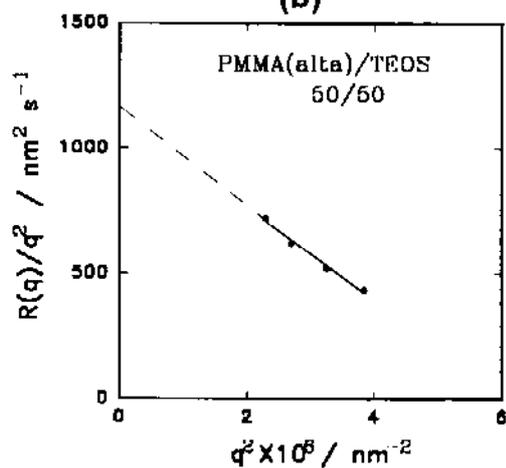
	$R(q) \times 10^7$ (s^{-1})	$q_m \times 10^{-3}$ (nm^{-1})	$d \times 10^3$ (nm)
PMMA(baixa)/TEOS 50/50	15,1	2,0	3,14
PMMA(baixa)/TEOS 60/40	6,65	2,7	2,33
PMMA(alta)/TEOS 50/50	11,3	2,0	3,14



(a)

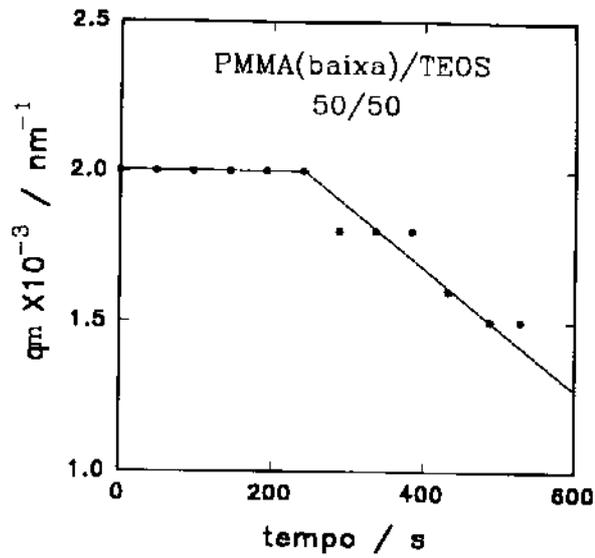


(b)

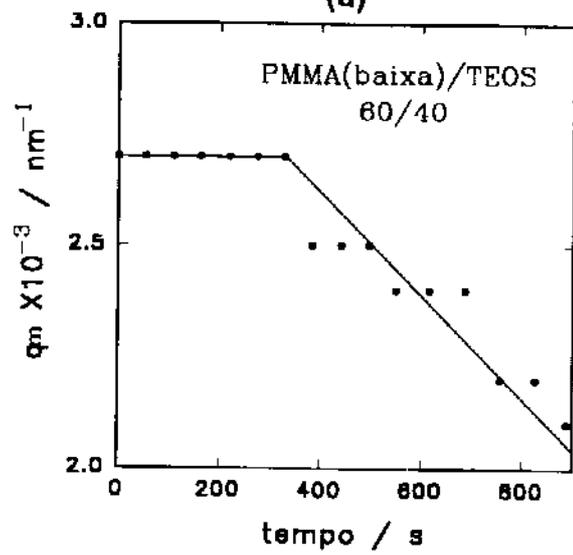


(c)

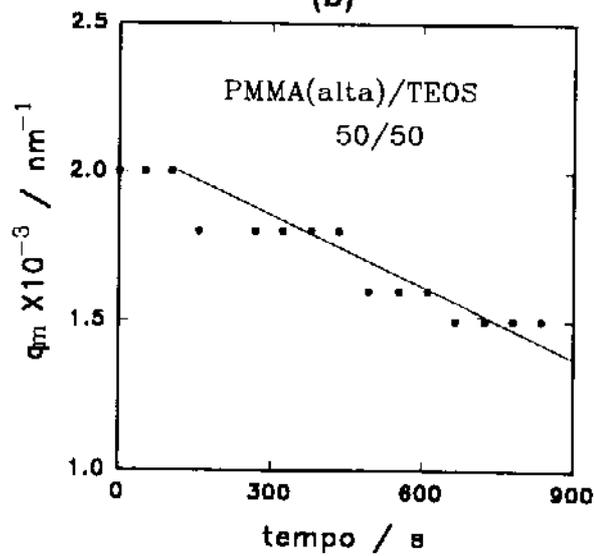
Figura 3.4 - Curvas de $R(q)/q^2$ em função de q^2 para os híbridos de PMMA(baixa)/TEOS (a) 50/50, (b) 60/40 e PMMA(alta)/TEOS (c) 50/50.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5 - Número de onda da flutuação predominante (q_m) em função do tempo para os sistemas PMMA(baixa)/TEOS (a) 50/50, (b) 60/40 e PMMA(alta)/TEOS (c) 50/50.

Nos sistemas estudados neste trabalho, a separação de fases ocorre numa situação bastante complexa. É um processo isotérmico que é induzido pela reação do TEOS e evaporação do solvente.

De forma geral, para que um sistema ao entrar na região instável do diagrama de fases separe fases por SD, é necessário atravessar ou pelo ponto crítico, ou pela região metaestável bem rapidamente, caso contrário a separação ocorre por NG. Separações de fases ocasionadas por um salto de temperatura são largamente discutidas na literatura[37,38,49] para soluções e blendas poliméricas. Quando a separação é induzida por evaporação de solventes, o processo é isotérmico. Em termos práticos, durante uma separação isotérmica de um sistema não reativo, é quase impossível que ocorra um salto brusco de concentração a partir de uma situação homogênea para outra de duas fases, como mostrado na Figura 3.6a, caminho 1. Porém, do ponto de vista termodinâmico, o salto de concentração (caminho 1 Figura 3.6a) é comparável a um processo de duas etapas (caminho 2 Figura 3.6a). Primeiro parte-se de uma condição de temperatura e composição com uma única fase e se leva o sistema a uma composição final sem que ocorra separação. Depois promove-se um salto de temperatura dentro da região de duas fases à composição constante. Entretanto, um sistema entrando na região de duas fases por uma evaporação lenta do solvente pode ser melhor

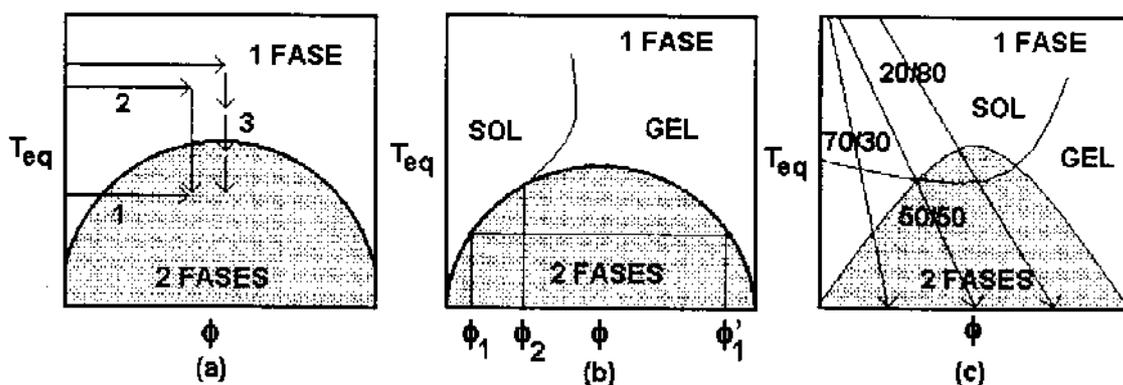


Figura 3.6 - Diagramas de fases de separação de fases induzidas por (a) evaporação do solvente, (b) reação de condensação na presença de um solvente e (c) evaporação do solvente, reação e gelificação.

descrito por uma série de sucessivos resfriamentos (caminho 3 Figura 3.6a) [40, 50, 51].

Quando a evaporação de solvente é ainda acompanhada de reação química, como no processo sol-gel investigado nesta tese, a descrição da separação de fases é ainda mais complexa.

No caso da separação de fases ocorrendo junto com a gelificação, durante o processo sol-gel, os monômeros, misturados com um solvente, vão sendo unidos por ligações químicas. A condição termodinâmica do sistema varia à medida que o polímero inorgânico cresce, o que pode eventualmente levar à separação de fases. Existe uma competição entre a gelificação e segregação que pode ser melhor entendida considerando o diagrama da Figura 3.6b, partindo-se das considerações propostas por de Gennes [52] para reações de policondensação. As ligações químicas aqui são consideradas equivalentes a uma interação atrativa. O progresso da reação é representado por uma temperatura equivalente, T_{eq} , que é definida como $T_{eq} = J/\beta$ onde J e β denotam a energia de interação atrativa entre um par de monômeros e a força de correlação entre os monômeros, respectivamente. $\beta = 0$ antes da reação se iniciar (nenhuma correlação entre os monômeros) e aumenta à medida que a reação procede. T_{eq} é um parâmetro importante, o qual descreve as propriedades termodinâmicas do sistema e diminui com o prosseguimento da reação de polimerização (β aumenta). Permite também fazer uma analogia com o diagrama de fases utilizado para explicar separações de fases em sistemas não reativos. A reação de polimerização induz mudanças nas interações químicas entre os constituintes como se o sistema tivesse resfriado fisicamente. A separação de fases pode ocorrer quando T_{eq} se torna menor do que a correspondente à binodal, $T_{eq,b}$ [53-54], sendo ϕ a concentração da unidade monomérica no meio de diluição. Duas situações importantes podem ser consideradas:

i) $\phi < \phi_2$: À medida que as reações de hidrólise e condensação prosseguem, os monômeros são ligados com a formação eventual de *clusters* e a condição para uma macro separação de fases é atingida antes da

gelificação. Com a separação uma fase sol com uma concentração de unidade monomérica igual a ϕ_1 coexistirá com uma fase gel de concentração ϕ_1' .

ii) $\phi > \phi_2$: O comprimento de correlação entre os segmentos, à medida que a reação prossegue, torna-se suficientemente grande para que haja percolação e o sistema gelifica. Neste ponto, a cinética de reação muda e a evolução da separação de fases é inibida devido à gelificação. Somente numa escala local (tamanhos comparáveis a distâncias entre as reticulações no gel) ocorre uma micro separação de fases.

Todos estes conceitos mencionados acima podem ser combinados para compreender o sistema investigado aqui. Durante a evaporação do THF, a qualidade do meio solvente (THF/PMMA) do polímero inorgânico foi também mudada, uma vez que a proporção de THF/PMMA diminuiu.

A Tabela 3.2 resume os resultados do espalhamento de luz para todos os sistemas de PMMA/TEOS investigados. No diagrama da Figura 3.6c, supõe-se a existência de uma temperatura equivalente que descreve o processo de evaporação do solvente e o andamento da reação de formação do silicato, indicados pelas setas. À medida que o solvente evaporou, a concentração de unidades monoméricas no sistema, $\phi(\text{TEOS})$, também variou até atingir a composição final de silicato no gel seco.

Tabela 3.2 - Mecanismos de separação de fases (NG ou SD) e valores de D_{app} (nm^2/s) para sistemas de PMMA/TEOS durante a evaporação de solvente.

Composição PMMA/TEOS					
PMMA Mw	20/80	40/60	50/50	60/40	70/30
baixa massa molar	NG	NG	SD $D_{app}=1640$ (nm^2/s)	SD $D_{app}=1360$ (nm^2/s)	NG
alta massa molar			SD $D_{app}=1120$ (nm^2/s)		

Inicialmente o TEOS estava homogeneamente disperso numa solução de THF/PMMA. À medida que as reações de hidrólise e condensação prosseguiram, uma rede inorgânica de sílica foi sendo formada e envolvida pela solução de THF/PMMA. O crescimento da rede de sílica desfavoreceu entropicamente a miscibilidade. As interações entálpicas entre os segmentos de PMMA e o componente inorgânico também pioraram, uma vez que o teor de grupos OH- e CH₃CH₂O- na rede diminuiu progressivamente. O THF atuou como um co-solvente, intumescendo a rede crescente e diluindo as interações desfavoráveis entre os segmentos de polímero inorgânico e PMMA. A evaporação do solvente foi o fator predominante na separação de fases. Em um experimento onde não se permitiu a saída do solvente, mesmo após dias de reação, não houve separação de fases.

Nos sistemas com baixa massa molar de PMMA, o mecanismo NG foi detectado para a composição 20/80 PMMA/TEOS com um aumento da turbidez antes que algum aumento da viscosidade pudesse ser notado. A separação de fases ocorreu antes da gelificação. Segundo Nakanishi e Soga [53-54] o mecanismo NG é ainda mais favorecido quando a viscosidade for baixa.

Com a diminuição da quantidade de TEOS e aumento da quantidade de PMMA, a gelificação e a separação de fases parecem ser quase simultâneas. Nestas condições, o mecanismo SD é favorecido. O sistema 60/40 atingiu a condição de separação de fases depois de perder mais mobilidade do que o sistema 50/50, como mostrado, pelos os valores de D_{app} . Não foi observada separação do tipo SD para baixa quantidade de TEOS (70/30). A separação de fases neste caso provavelmente ocorreu depois da gelificação como é mostrado na Figura 3.6c. Neste caso, a gelificação, isto é, a diminuição de mobilidade não foi devida ao crescimento da rede de silicato. A contribuição maior provavelmente foi do aumento da concentração de PMMA com a evaporação do solvente. Nesta amostra (70/30) o teor de PMMA era desde o início mais elevado que nas demais amostras. A separação de fases se iniciou após a gelificação. A mobilidade do sistema foi tão baixa que a separação não prosseguiu com a formação de grandes domínios. Isto explica o fato do sistema ser pouco opaco.

Quando PMMA de alta massa molar foi utilizado, a separação de fases ocorreu antes da gelificação. Neste caso, o PMMA de alta massa molar teve um efeito de desfavorecimento da miscibilidade e ampliação da região de duas fases. As condições para que ocorresse a separação de fases puderam ser atingidas ainda com uma alta quantidade de solvente, antes de uma considerável mudança na mobilidade.

3.1.2 Morfologia

A morfologia dos híbridos de PMMA/TEOS foi investigada após evaporação do solvente por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

3.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos sistemas com composição 20/80, 50/50, 70/30 de PMMA(baixa massa molar)/TEOS e 50/50 e 70/30 de PMMA(alta massa molar)/TEOS foi observada no microscópio eletrônico de varredura (Figura 3.7 e 3.8). Pode-se observar que a morfologia dos híbridos com PMMA de baixa massa molar (Figura 3.7) foi relativamente homogênea, especialmente para o híbrido 70/30. Uma vez que neste sistema a separação de fases não prosseguiu até o final devido a gelificação, não houve a formação de domínios grandes de sílica. No sistema de PMMA(baixa)/TEOS 50/50, observaram-se domínios irregulares, com uma certa conectividade entre si, resultando da coalescência das fases obtidas por decomposição "spinodal". Já os sistemas com PMMA de alta massa molar (Figura 3.8) apresentaram domínios esféricos separados que são facilmente detectados numa matriz homogênea. Como mencionado acima, a miscibilidade deste sistema foi entropicamente desfavorecida quando a massa molar aumentou.

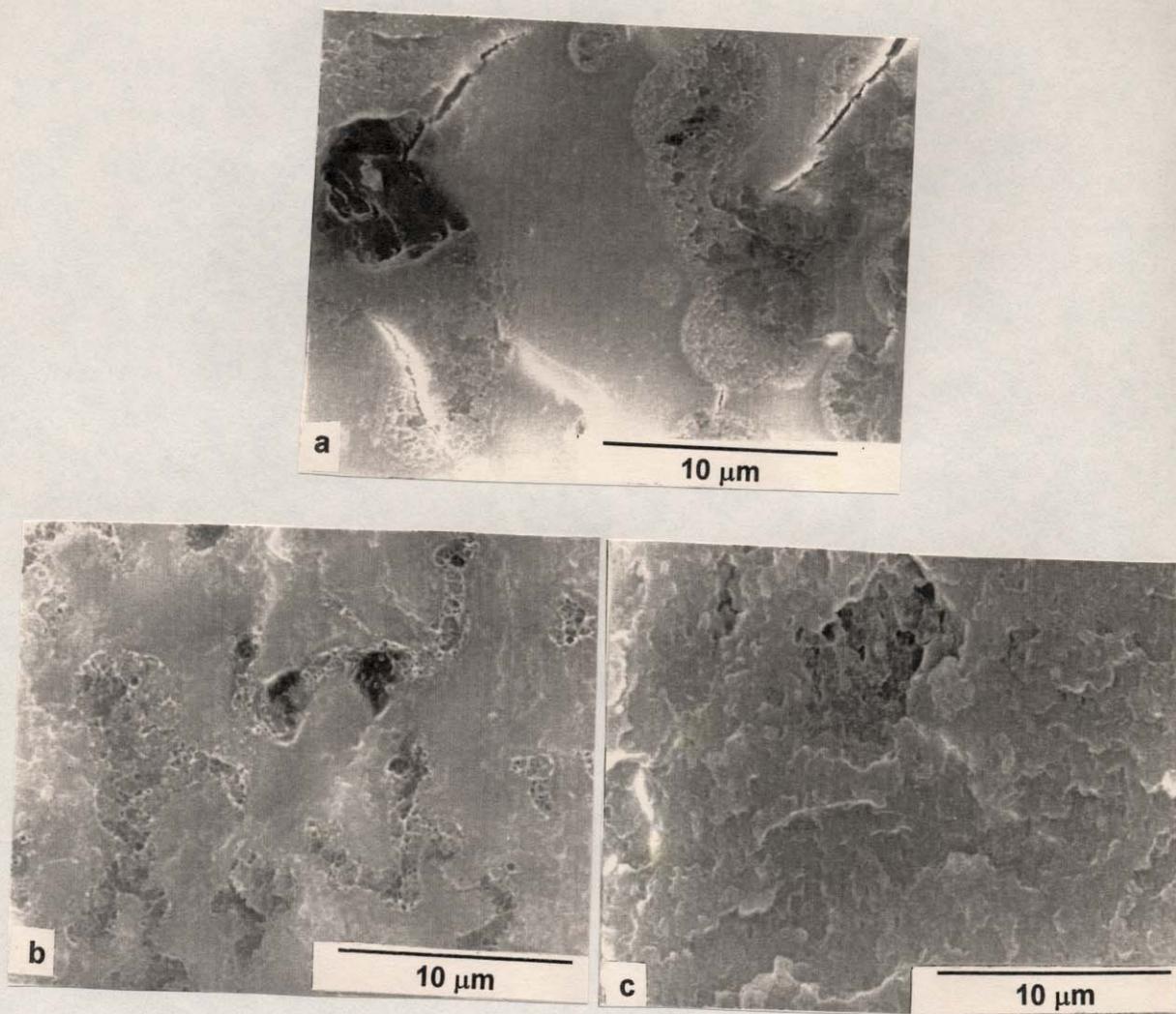


Figura 3.7 - Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos com composição (a) 20/80, (b) 50/50 e (c) 70/30 de PMMA(baixa massa molar)/TEOS.

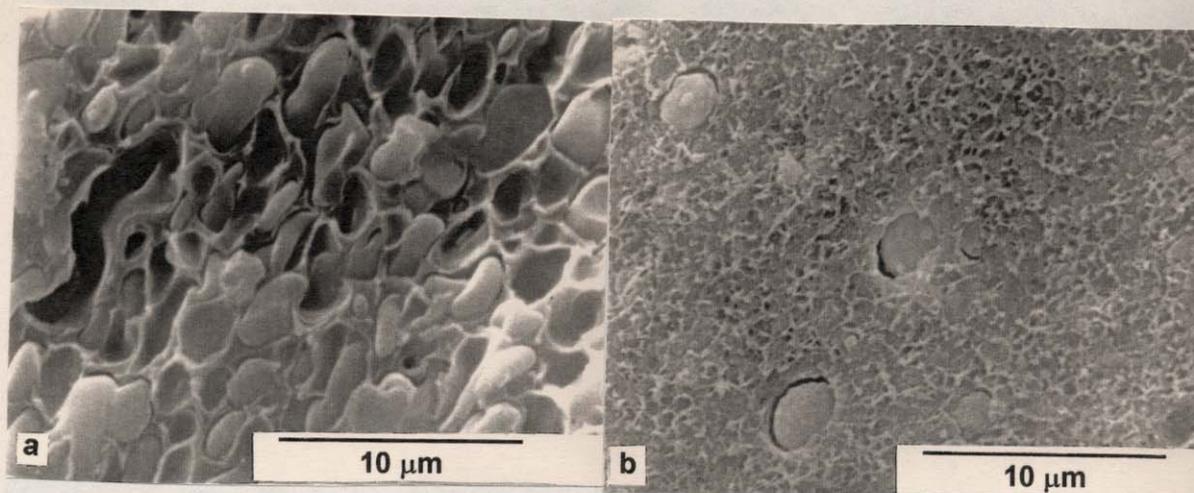


Figura 3.8 - Microscopia eletrônica de varredura dos híbridos com composição (a) 50/50 e (b) 70/30 de PMMA(alta massa molar)/TEOS.

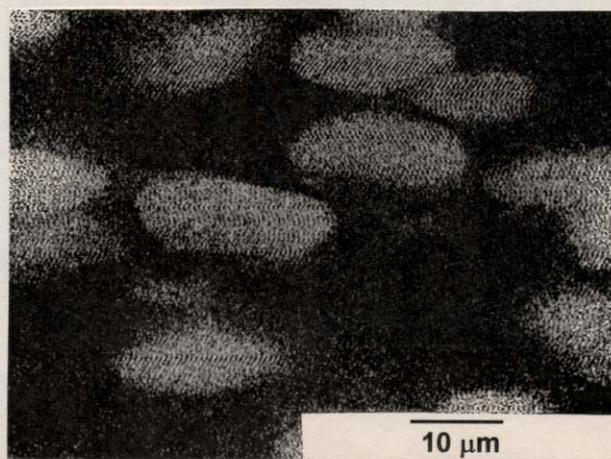


Figura 3.9 - Mapeamento de raios-X para o silício ($K_{\alpha} = 1,740 \text{ keV}$) do sistema 50/50 de PMMA(alta massa molar)/TEOS.

Utilizando-se a análise de raios-X, as áreas ricas em silício puderam ser mapeadas e correspondem às regiões brilhantes da micrografia (Figura 3.9).

3.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foram obtidas as micrografias eletrônicas de transmissão de cortes finos do sistema de PMMA/TEOS (Figuras 3.10, 3.11, 3.13, 3.15 e 3.16). Para diferentes mecanismo de separação de fases, as morfologias obtidas, nos últimos estágios da separação, foram bastante parecidas.

Nos sistemas com baixa massa molar de PMMA pode-se observar uma micro estrutura globular no interior dos domínios dos híbridos PMMA/TEOS 50/50 e 70/30 (Figuras 3.10a e 3.11a). Quando se selecionaram perdas de energias características para carbono e silício obtiveram-se imagens espectroscópicas eletrônicas, com regiões brilhantes correspondentes às áreas ricas do elemento selecionado (Figuras 3.10b, c e 3.11b, c). Em ambos os casos os domínios são áreas mais ricas em silicato, contendo uma pequena quantidade de PMMA. A matriz também não é pura em PMMA. Isto pode ser confirmado para o PMMA/TEOS 50/50 pelos espectros de perda de energia de elétrons (EELS) obtidos para as áreas selecionadas (domínio ou na matriz) na Figura 3.12.

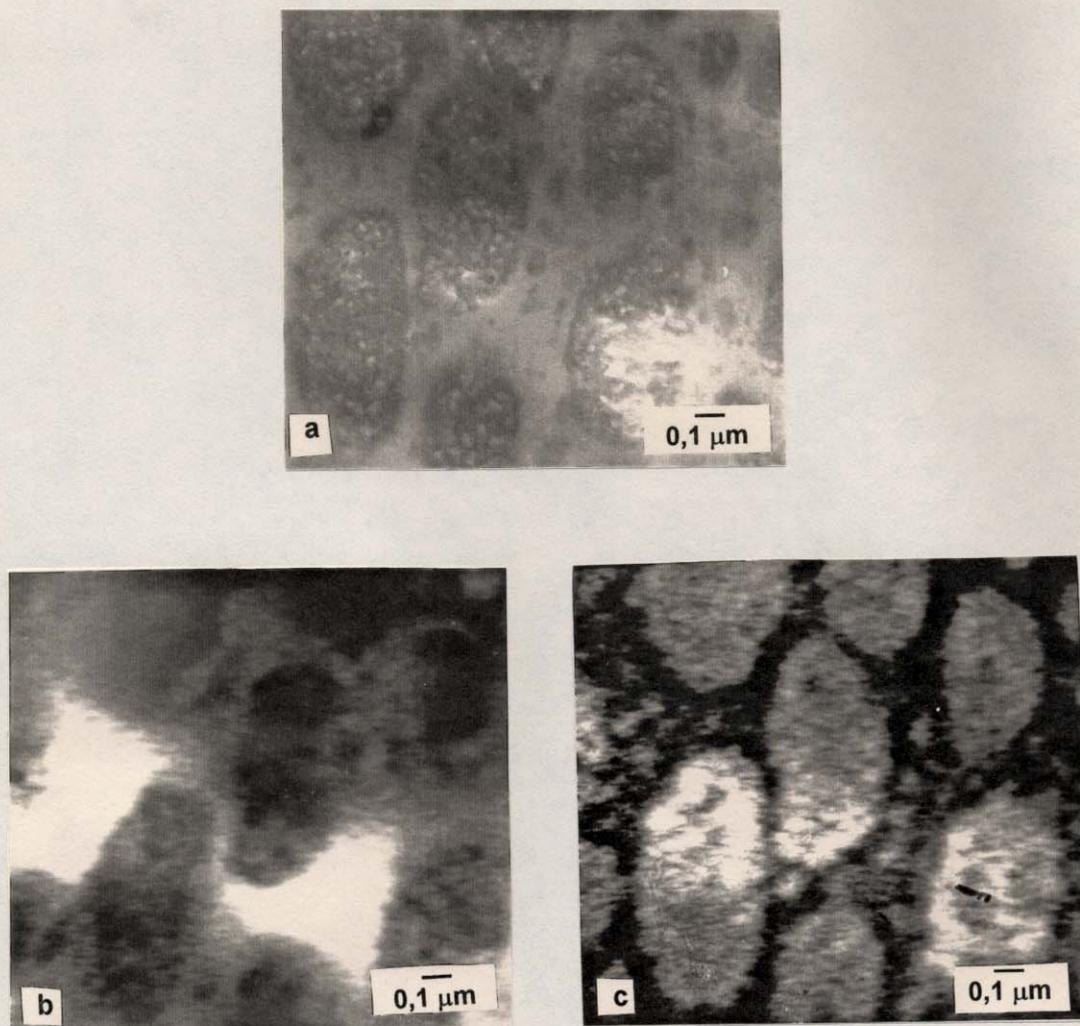


Figura 3.10 - Microscopia eletrônica de transmissão do sistema de PMMA(baixa massa molar)/TEOS 70/30 (a) obtida somente com elétrons elasticamente espalhados $\Delta E = 0$ e imagens espectroscópicas eletrônicas (ESI) seletivas para (b) carbono ($\Delta E = 285$ eV) e (c) silício ($\Delta E = 1839$ eV).

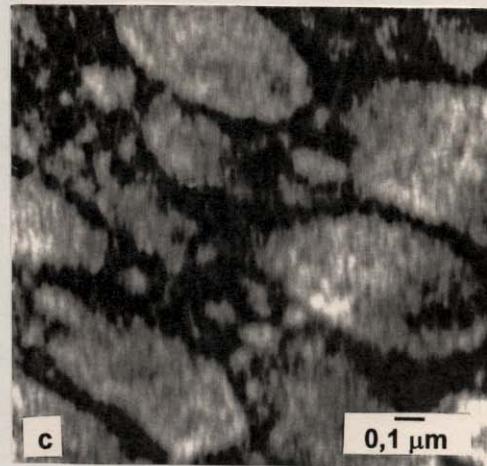
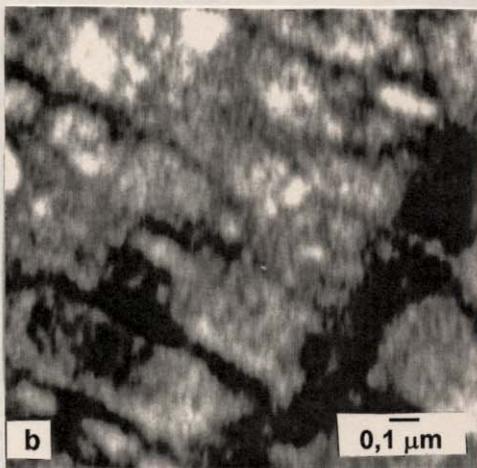
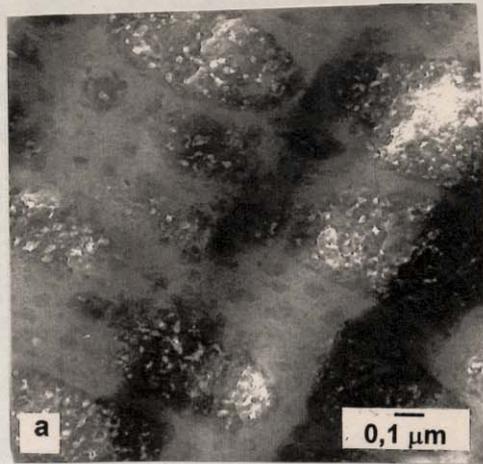


Figura 3.11 - Microscopia eletrônica de transmissão do sistema de PMMA(baixa massa molar)/TEOS 50/50 (a) obtida somente com elétrons elasticamente espalhados $\Delta E = 0$ e imagens espectroscópicas eletrônicas (ESI) seletivas para (b) carbono ($\Delta E = 285$ eV) e (c) silício ($\Delta E = 1839$ eV).

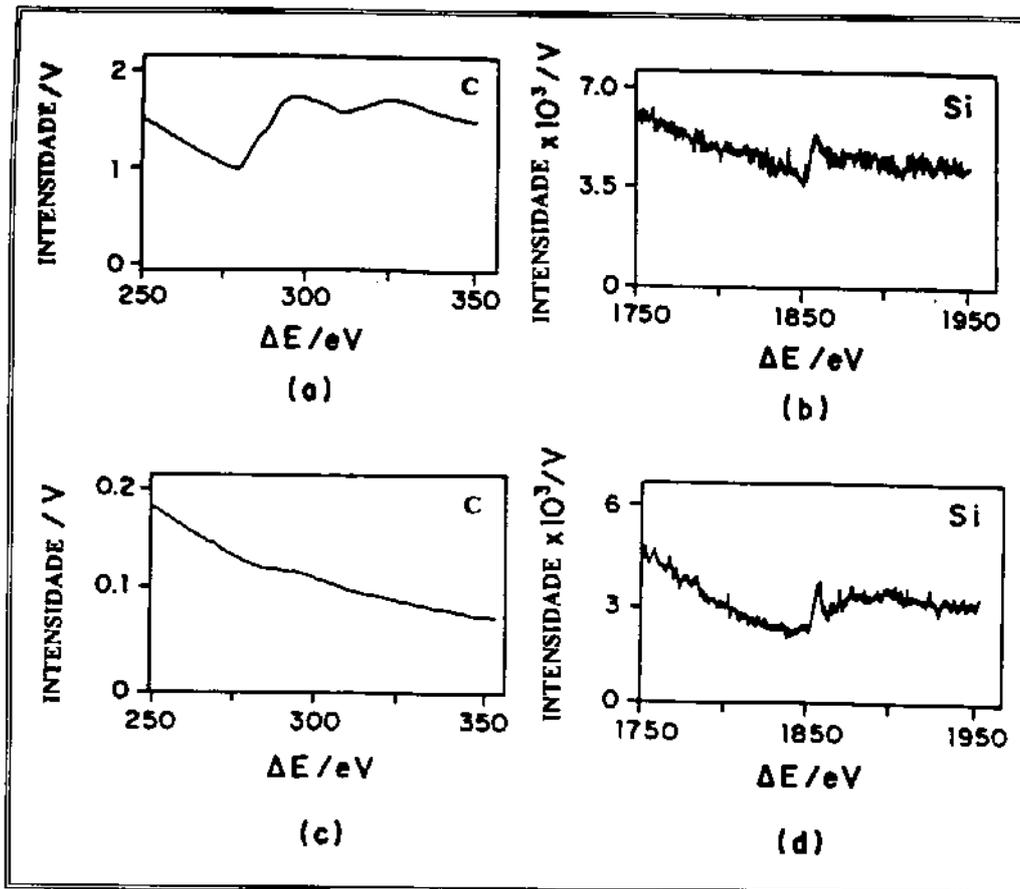


Figura 3.12 - Espectros de perda de energia de elétrons (EELS) da (a, b) matriz e (c, d) dos domínios do híbrido de PMMA(baixa massa molar)/TEOS 50/50 numa faixa de ΔE característica para (a, c) carbono e (b, d) silício.

Um resultado diferente está apresentado na Figura 3.13 para o PMMA/TEOS 20/80. A partir imagens espectroscópicas eletrônicas (Figura 3.13b, c) pode-se observar que a matriz praticamente não contém nenhum PMMA. Isto foi confirmado por EELS das áreas selecionadas (matriz e do domínio) na Figura 3.14. Os domínios são claramente separados um do outros, como resultado de uma separação de fases por nucleação e crescimento. Na micrografia da Figura 3.15a pode-se observar a formação de uma estrutura do tipo lamelas ou cilíndrica. Em um dos cortes ortogonais ao da Figura 3.15a, foram observadas estruturas globulares que poderiam corresponder a cortes transversais estruturas cilíndricas (Figura 3.15b).

Para o sistema com composição 50/50 de PMMA(alta massa molar)/TEOS foi observada também uma estrutura cilíndrica no interior dos

domínios, Figura 3.16. Nas imagens espectroscópicas eletrônicas observa-se que os domínios são ricos em sílica e a matriz, em PMMA.

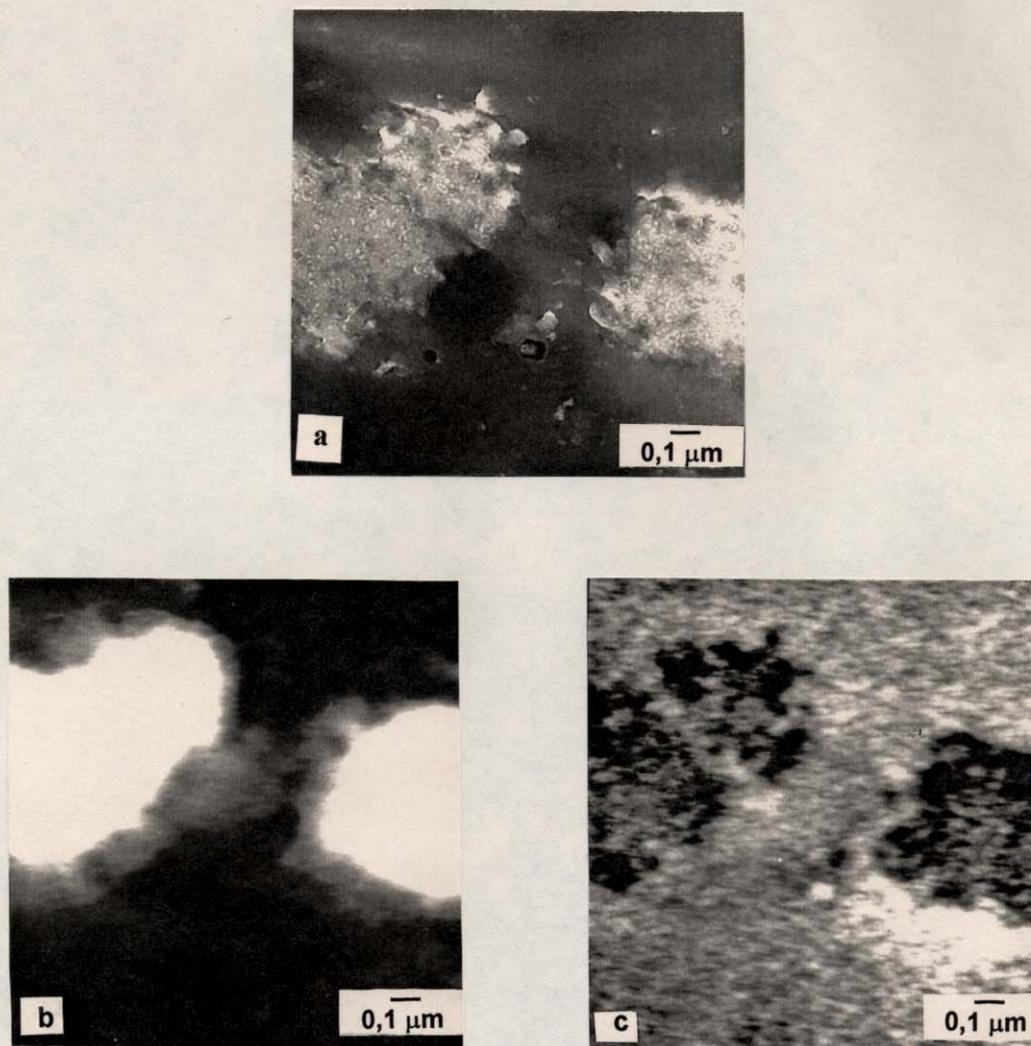


Figura 3.13 - Microscopia eletrônica de transmissão do sistema de PMMA(baixa massa molar)/TEOS 20/80 (a) obtida somente com elétrons elasticamente espalhados $\Delta E = 0$ e imagens espectroscópicas eletrônicas (ESI) seletivas para (b) carbono ($\Delta E = 285$ eV) e (c) silício ($\Delta E = 1839$ eV).

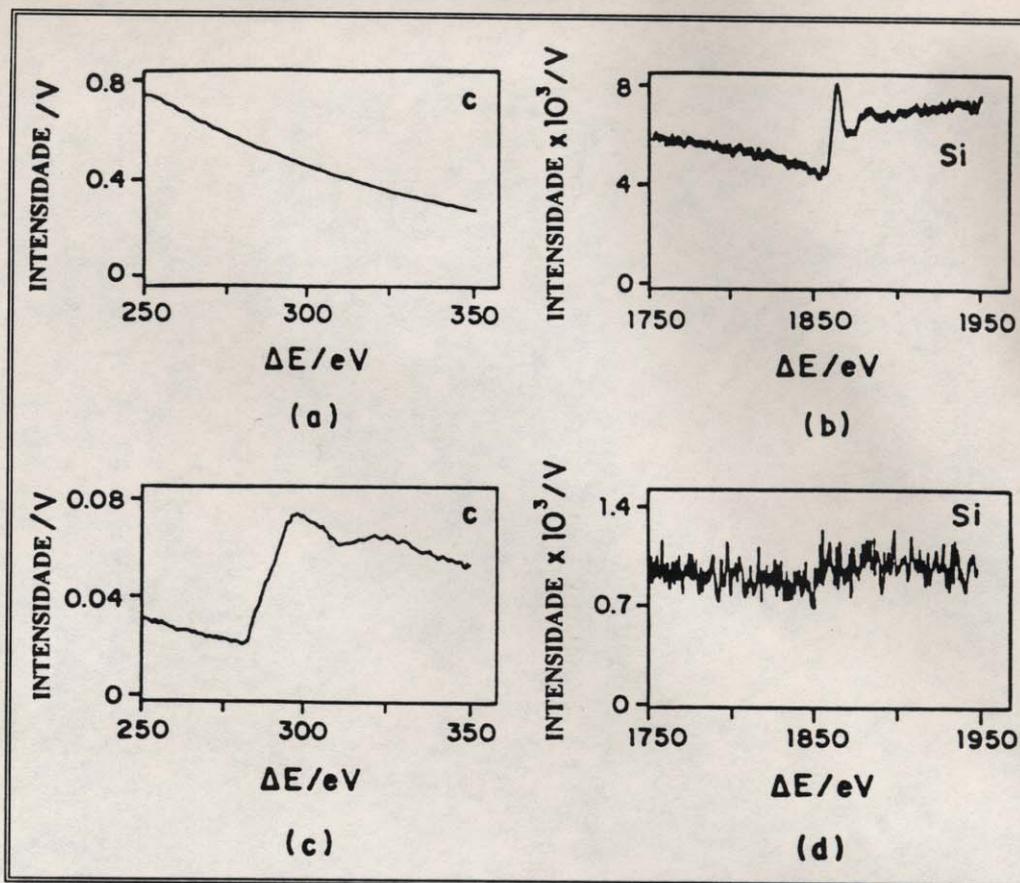


Figura 3.14 - Espectros de perda de energia de elétrons (EELS) da (a, b) matriz e (c, d) dos domínios do híbrido de PMMA(baixa massa molar)/TEOS 20/80 numa faixa de ΔE característica para (a, c) carbono e (b, d) silício.

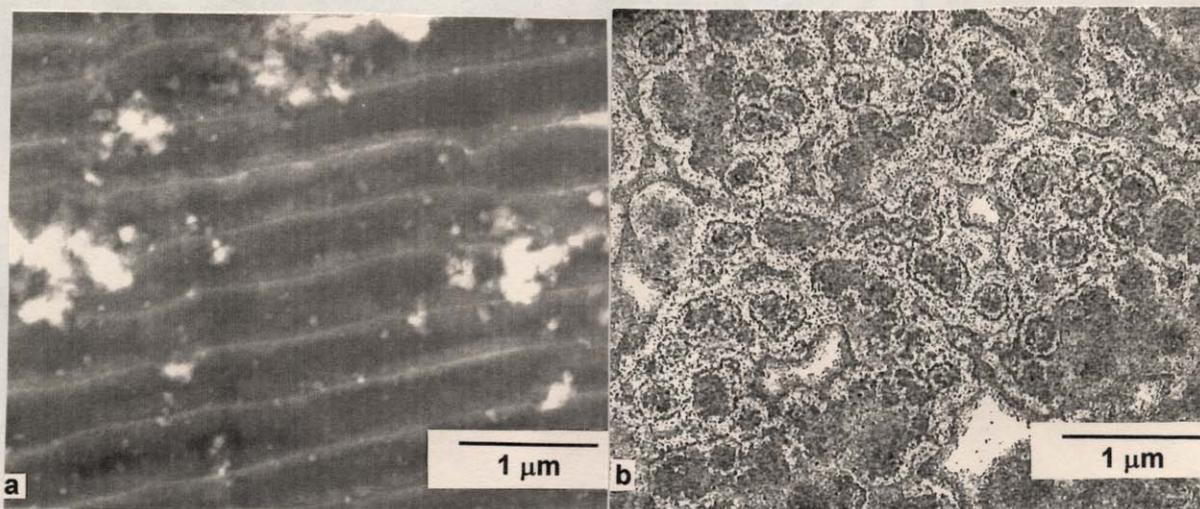


Figura 3.15 - Micrografias eletrônicas de transmissão do sistema de PMMA(baixa massa molar)/TEOS 20/80 obtidas somente com elétrons elasticamente $\Delta E = 0$ (a) corte em um sentido e (b) corte ortogonal à Figura a.

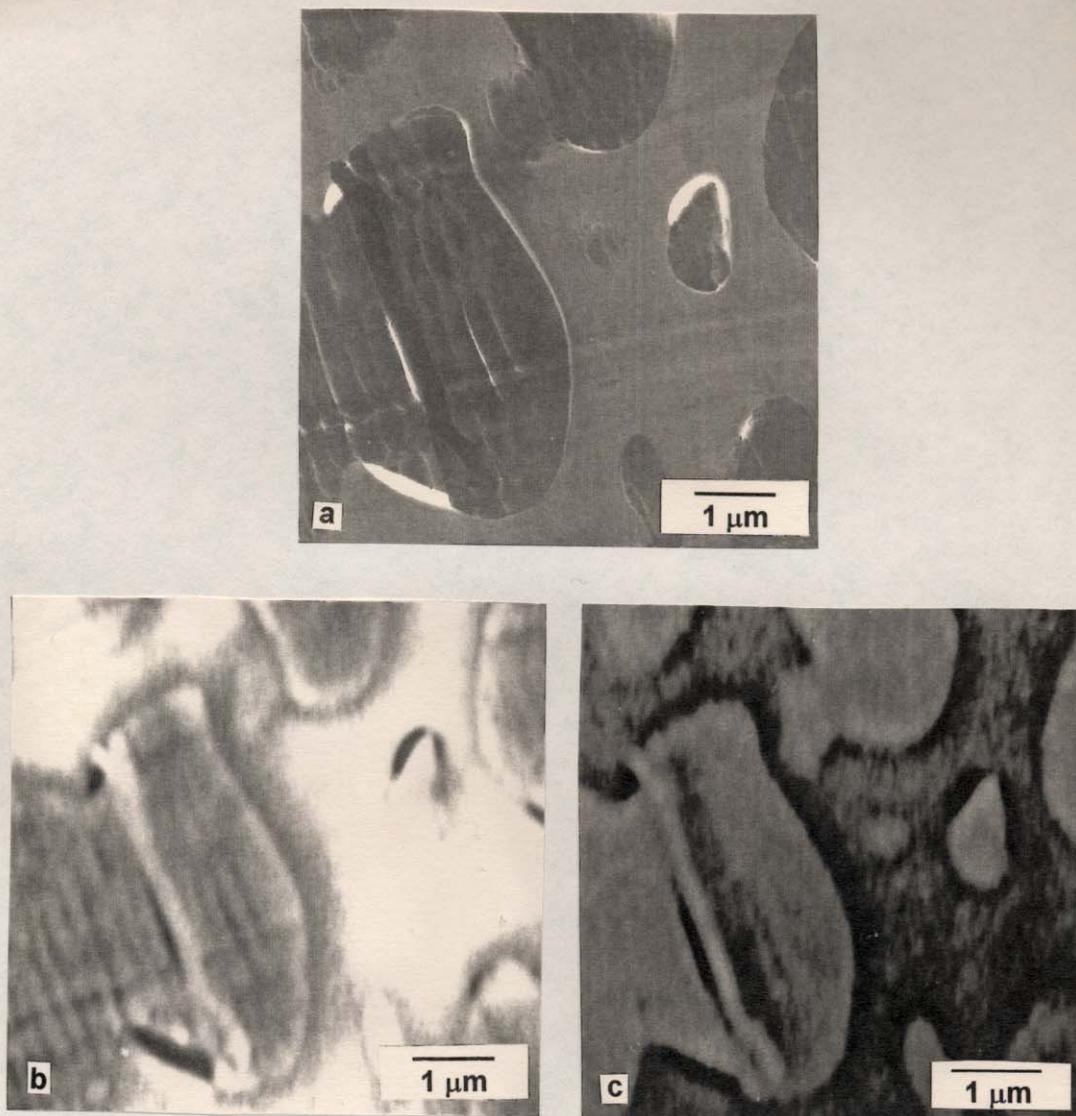


Figura 3.16 - Microscopia eletrônica de transmissão do sistema de PMMA(alta massa molar)/TEOS 50/50 (a) obtida somente com elétrons elasticamente espalhados $\Delta E = 0$ e imagens espectroscópicas eletrônicas (ESI) seletiva para (b) carbono ($\Delta E = 285$ eV) e (c) silício ($\Delta E = 1839$ eV).

Estas estruturas globulares e cilíndricas observadas nas Figuras 3.10, 3.11, 3.15 e 3.16 podem ter uma explicação análoga àquela utilizada para descrever a morfologia de resinas termofixas epóxi e fenólicas na literatura [55-57]. Inicialmente, formam-se novelos de polímeros inorgânicos. A quantidade dos grupos $-OH$ e $-OCH_2CH_3$ no polímero diminuem progressivamente à medida que a reação continua, aumentando o teor de segmentos menos polares. Há uma tendência à segregação dos grupos $-OH$

e $-OCH_2CH_3$ permanecendo mais em contato com o solvente e formando "micelas" com núcleos mais ricos nos segmentos de Si-O-Si. A reação prossegue com reticulações no interior das micelas. As micelas se unem uma as outras à medida que o solvente vai evaporando e a percolação vai sendo favorecida. As micelas podem se ordenar em sistemas com maior teor de polímero inorgânico (em relação ao PMMA) dando origem a cilindros. Isto é bem visível para os sistemas de baixa massa molar de PMMA (Figuras 3.10, 3.11 e 3.15).

A formação de estruturas cilíndricas nos domínios do sistema 50/50 de PMMA(alta massa molar)/TEOS ao invés de uma estruturas globulares como apresentado o 50/50 PMMA(baixa)/TEOS, pode ser devida a diminuição da miscibilidade do sistema com aumento da massa molar do PMMA. Como os cilindros apresentam uma área superficial menor que as estruturas globular, eles seriam favorecidos.

Pode-se ter uma visão geral do processo de separação de fases e o tipo de morfologia resultante no sistema de PMMA/TEOS na Figura 3.17.

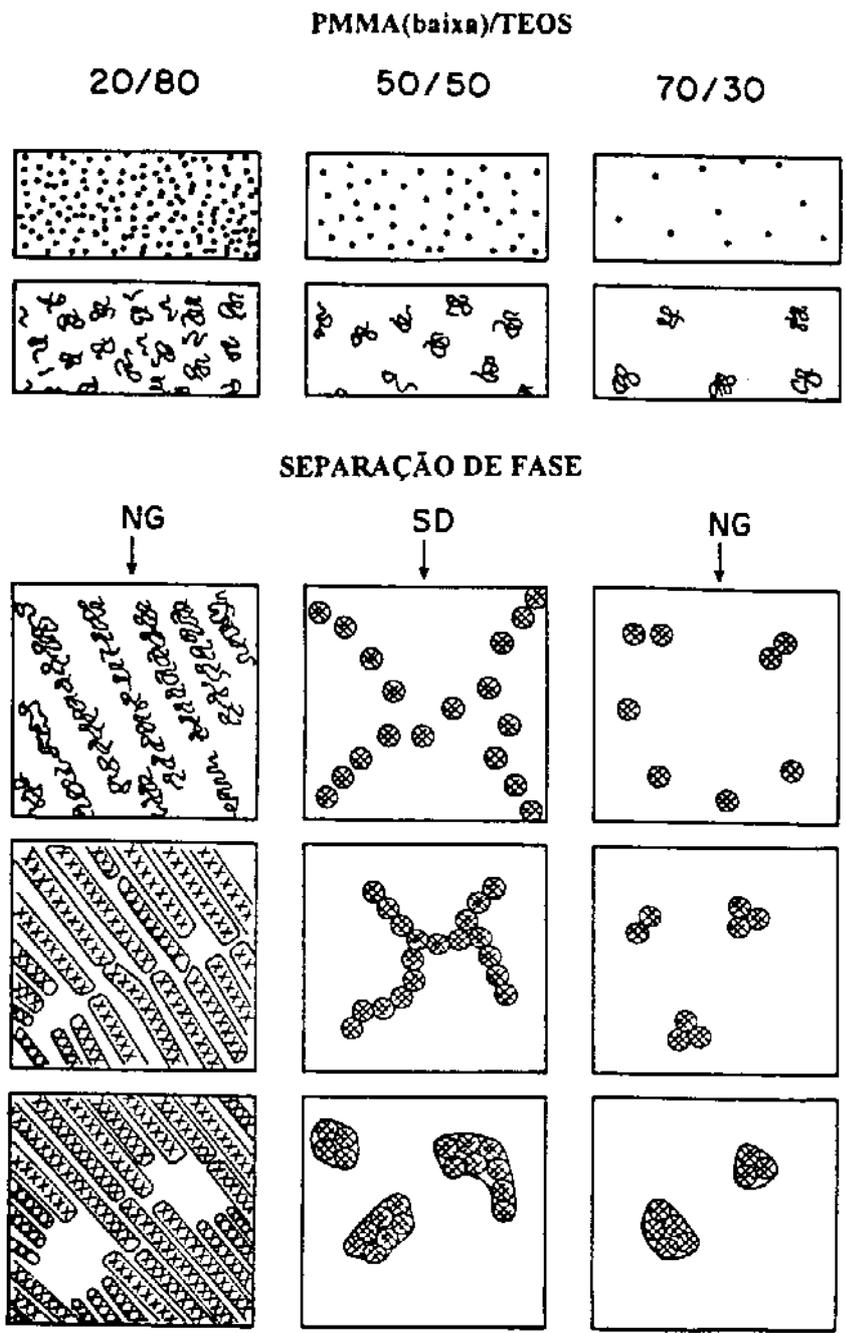


Figura 3.17 - Processo sol-gel com separação de fases no sistema PMMA(baixa massa molar)TEOS.

3.2 Híbridos de Nafion[®]/TEOS

Os híbridos de Nafion[®]/TEOS são materiais bastante transparentes e quebradiços.

A morfologia do sistema Nafion[®]/TEOS foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão, nas seguintes composições: 20/80, 50/50 e 65/35 (Figura 3.18). Em todas as composições apresentou uma estrutura homogênea em forma de lamelas ou cilindros, ao contrário dos híbridos de PMMA/TEOS, com uma estrutura do tipo matriz/domínio. As distâncias entre as lamelas aumentou conforme aumentava a concentração de Nafion[®]. A formação das lamelas aqui também pode ter a mesma explicação dos híbridos de PMMA/TEOS. Neste caso, os grupos sulfônicos do Nafion[®] também tenderam a um maior contato com o solvente, ocorrendo uma microsegregação de fases, onde a fase de fluorcarbono se localizou no interior dos *clusters* e os grupos sulfônicos na superfície.

Os híbridos foram caracterizados pela técnica de DSC (Figura 3.19). Foram detectadas duas transições endotérmicas. Stefanithis e colaboradores [58] prepararam híbridos de Nafion[®]/sílica por um procedimento distinto do utilizado neste trabalho, intumescendo membranas de Nafion[®] 117 com solução de TEOS. Este procedimento utilizado por eles tem, todavia, uma limitação quanto ao máximo de sílica que pode ser incorporada. Em análise por DSC observaram também duas transições. A primeira transição, por volta de 100°C, também observada nesta tese, corresponde à transição relativas às alterações ocorridas nos *clusters* iônicos do Nafion[®]. Nesta temperatura ocorre também a reação de condensação dos grupos -OH da sílica. A outra transição observada, acima de 150°C, pode corresponder à fusão das regiões cristalinas

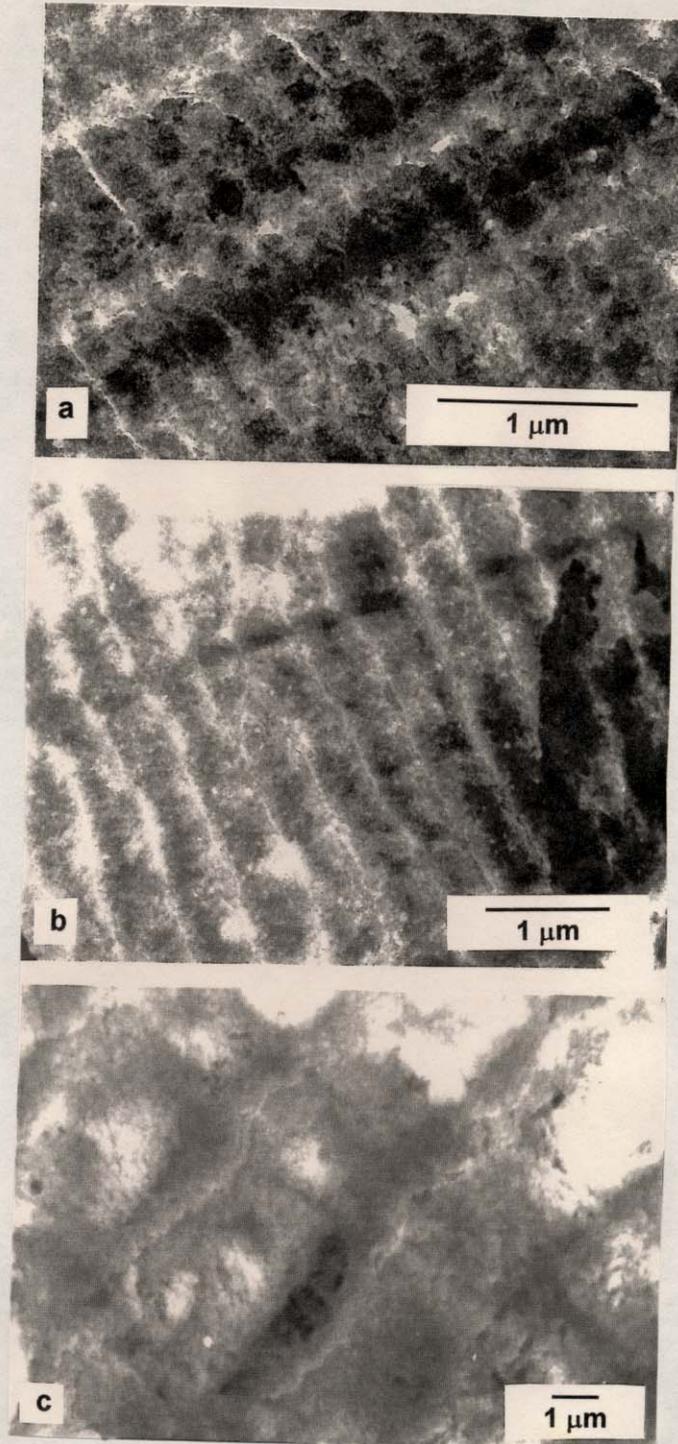


Figura 3.18 - Microscopia eletrônica de transmissão do sistema Nafion[®]/TEOS (a) 20/80, (b) 50/50 e (c) 65/35.

do Nafion[®], apesar de ocorrer em temperaturas inferiores aos valores encontrados por Stefanithis e colaboradores para as membranas de Nafion[®] 117. Nos termogramas de TGA, foi observada uma perda de massa de 7% por volta de 50-120°C, que corresponde à condensação dos grupos OH da sílica ou à evaporação da água residual retida no sistema, e uma outra faixa de perda de massa por volta de 440-540°C, correspondente à degradação do Nafion[®] (Figura 3.20).

Nos termogramas de DSC, observou-se que a temperatura da transição relativa as alterações dos *clusters* do Nafion[®] não variou com o aumento da concentração de TEOS. Isto pode indicar que a introdução da sílica não alterou a formação dos *clusters* iônicos do Nafion[®]. Porém este efeito pode ter sido mascarado pela reação de condensação dos grupos silanol e associado

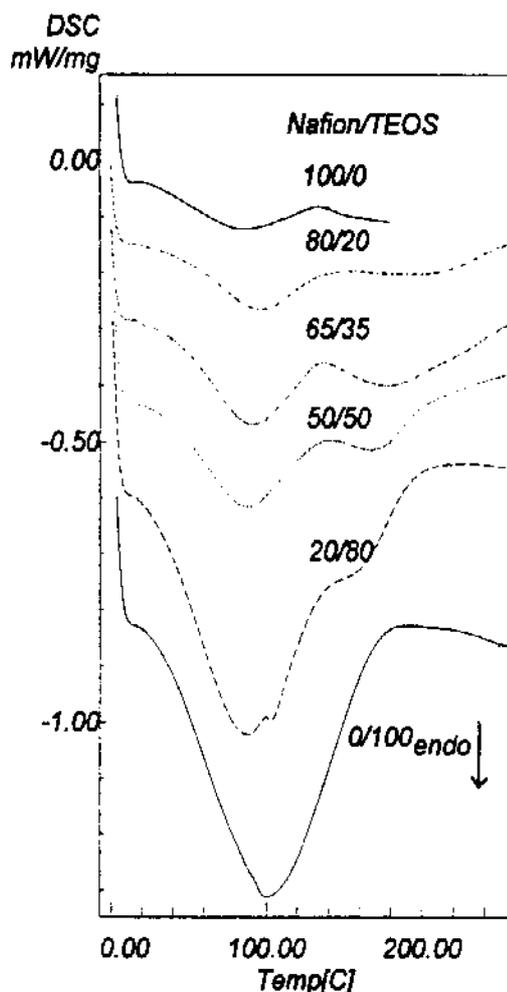


Figura 3.19 - Termogramas de DSC para os híbridos de Nafion[®]/TEOS.

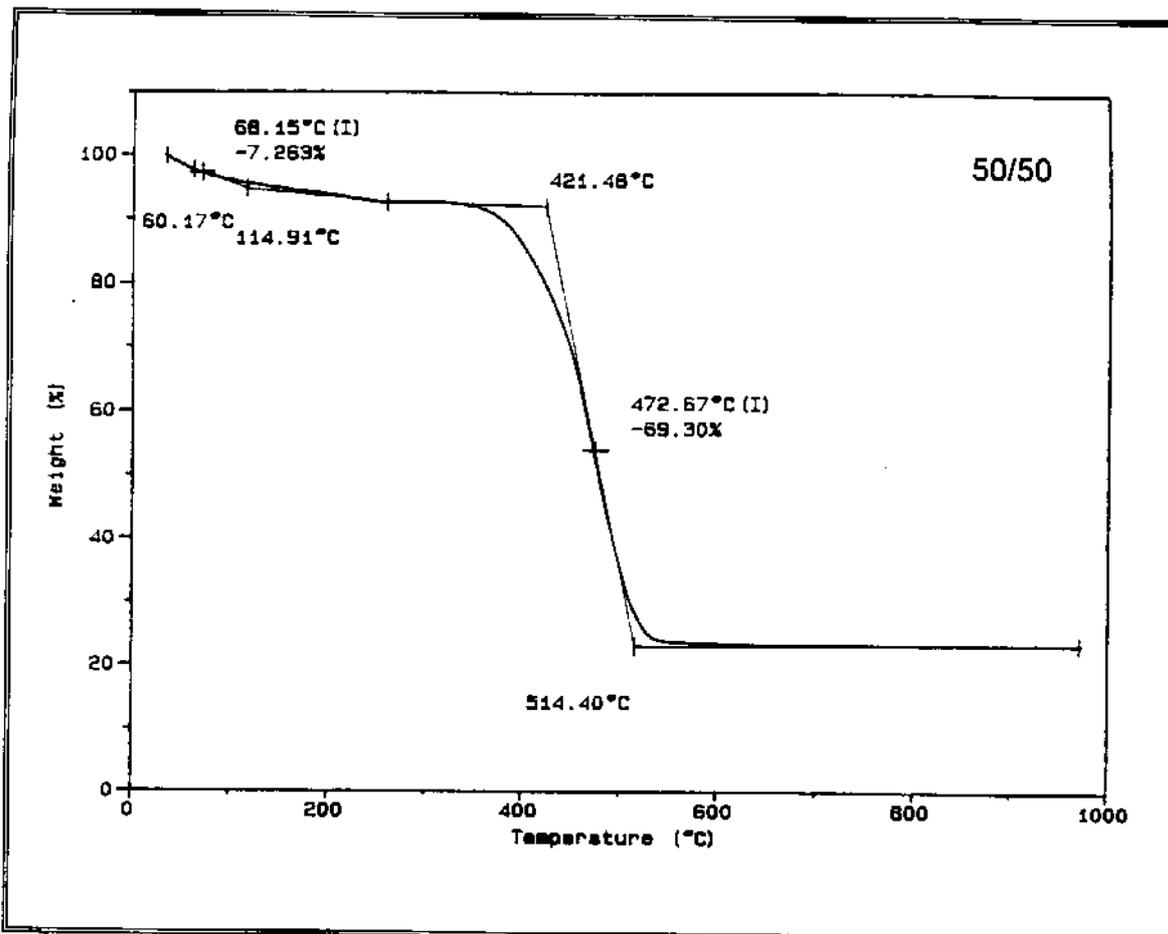


Figura 3.20 - Termograma de TGA para os híbridos de Nafion[®]/TEOS

também a evaporação da H₂O que poderia estar retida no sistema, que ocorrem na mesma faixa de temperatura.

Por outro lado, a transição de fusão do Nafion[®] se deslocou para temperaturas mais baixas com o aumento da quantidade de TEOS, indicando que a introdução da sílica diminuiu a ordem da região cristalina.

Estes resultados deram origem a outros trabalhos em andamento no laboratório. Para melhor verificar a influência da sílica nos *clusters* do Nafion[®], estão sendo realizados estudos por espectroscopia de fluorescência. Para melhorar as propriedades mecânicas dos híbridos Nafion[®]/sílica, está também em andamento um estudo envolvendo a introdução de aditivos químicos controladores de secagem e espaçadores para a cadeia inorgânica.

4 Conclusão

Os polímeros híbridos de PMMA/TEOS se caracterizaram como materiais opacos. Durante sua formação ocorreu separação de fases por diferentes mecanismos. Os híbridos com alto e baixo teor de sílica separaram fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG), enquanto aqueles com teor intermediário de sílica e PMMA separaram fases pelo mecanismo de decomposição "spinodal" (SD). Todos aqueles que separaram fases por SD seguiram a teoria linear de Cahn. Nos híbridos com alto teor de sílica, a separação de fases precedeu a gelificação, ao contrário de sistemas com maior teor de PMMA. Em composições intermediárias os dois processos foram simultâneos. Em todos os casos, a morfologia final foi do tipo matriz/domínios, com uma estrutura globular ou cilíndrica no interior dos domínios.

Os polímeros híbridos de Nafion[®]/TEOS se caracterizaram como materiais transparentes e quebradiços, com morfologia do tipo lamelar ou cilíndrica. A análise térmica revelou que as regiões cristalinas do Nafion[®] sofrem influência da sílica, tornando-se mais desordenadas, à medida que aumenta a sua concentração.

5 Referências

1. Sanchez, C e Ribot, F.; Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry, *New Journal of Chemistry*, 18: 1007-1047, 1994.
2. Morikawa, A.; Iyoku, Y; Kakimoto, M. e Imai, Y.; Preparation of New Polyimide-Silica Hybrid Materials via the Sol-Gel Process, *Journal of Material Chemistry*, 2: 679-690, 1992.
3. Shao, P. L.; Mauritz, K. A. e Moore, R. B.; [Perfluorsulfonate Ionomer]/[Mixed Inorganic Oxide] Nanocomposites via Polymer in Situ Sol-Gel Chemistry, *Chemistry Material*, 7: 192-200, 1995.
4. Fitzgerald, J. J.; Landry, C. J. T. e Pochan, J. M.; Dynamic Studies of the Molecular Relaxations and Interactions in Microcomposites Prepared by In Situ Polymerization of Silica, *Macromolecules*, 25: 3715-3722, 1992.
5. Izumi, K.; Tanaka H.; Murakami, M.; Degushi, T.; Morita, A.; Toghe, N. e Mimami, T.; Coating of Fluorine-doped ZrO₂ Films on Steel Sheets by Sol-Gel Method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121: 344-347, 1990.
6. Krug, H. e Schmidt, H.; Organic-Inorganic Nanocomposites for Micro Optical Applications, *New Journal of Chemistry*, 18: 1125-1134, 1994.
7. Embs, F. W.; Thomas, E. L.; Wung, C. J. e Prasad, P. N.; Structure and Morphology of Sol-Gel Prepared Polymer-Ceramic Composite Thin Films, *Polymer*, 34: 4607-4612, 1993.
8. Levy, D.; Probing Inorganic Matrices with Organic Molecules, *New Journal of Chemistry*, 18: 1073-1086, 1994.
9. Landry, C. J. T.; Coltrain, B. K. e Brady, B. K.; In Situ Polymerization of Tetraethoxysilane in Poly(methyl methacrylate): Morphology and Dynamic Mechanical Properties, *Polymer*, 33: 1486-1495, 1992.

10. Landry, C. J. T.; Coltrain, B. K.; Wesson, J. A. ; Zumbulyadis, N. e Lippert, J. L.; In Situ Polymerization in Polymers: Chemical Nature of the Interactions, *Polymer*, 33: 1496-1506, 1992.
11. Ellsworth, M. W. e Novak, B. M.; Mutually Interpenetrating Inorganic-Organic Networks. New Routes into Nonshrinking Sol-Gel Composite Materials, *Journal of American Chemistry Society*, 113: 2756-2758, 1991.
12. Novak, B. M.; Hybrid Nanocomposite Materials-Between Inorganic Glasses and Organic Polymers, *Advanced Material*, 5: 422-433, 1993.
13. Mark, J. E.; Ning, Y. -P.; Jiang, C. -Y.; Tang, M. -Y.; e Roth, W. C.; Electron Microscopy of Elastomers Containing In-Situ Precipitated Silica, *Polymer*, 26: 2069-2072, 1985.
14. Novak, B. M.; Ellsworth, M.; Wallow, T. e Davies, C.; Simultaneous Interpenetrating Networks of Inorganic Glasses and Organic Polymers. New Routes into Nonshrinking Sol-Gel Derived Composites., *Polymer Prepare (American Chemistry Society, Division Polymer Chemistry)*, 31: 698-699, 1990.
15. Wang, S.; Ahmad, Z. e Mark, J. E.; A Polyamida-Silica Composite Prepared by the Sol-Gel Process, *Polymer Bulletin*, 31: 323-330, 1993.
16. Betrabet, C. S.; Wilkes, G. L.; Effect on Microstrutucture of Acid-Catalyzed PTMO/TEOS and PTMO/TIOPR Hybrids When Aged in Neutral and Alkaline Aqueous Solutions, *Chemistry Material*, 7: 535-545, 1995.
17. Coltrain, B. K.; Landry, C. J. T.; O'Reilly, J. M.; Chamberlain, A. M.; Rakes, G. A.; Sedita, J. S.; Kelts, L. W.; Landry, M. R. e Long, V. K.; Role of Trialkoxysilane Functionalization in the Preparation of Organic-Inorganic Composites, *Chemistry Material*, 5: 1445-1455, 1993.
18. Guizard, C. e Lacan, P.; Hybrid Organic-Inorganic Materials Applied to Membrane Preparation, *New Journal of Chemistry*, 18: 1097-1107, 1994.

19. Kasemann, R. e Schmidt, H.; Coatings for Mechanical and Chemical Protection Based on Organic-Inorganic Sol-Gel Nanocomposites, *New Journal of Chemistry*, 18: 1117-1123, 1994.
20. Ebelmen, M., *Annales de Chimie et de Physique*, 16: 129, 1846. APUD: Hench, L. L., The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, 90: 33-72, 1990.
21. Ebelmen, M. C. R. *Academic Science*, 25: 847, 1847. APUD: Hench, L. L., The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, 90: 33-72, 1990.
22. Graham, T. *Journal of American Chemical Society*, 17: 318, 1864. APUD: Hench, L. L., The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, 90: 33-72, 1990.
23. Brinker, C. J. e Scherer, G. W., "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", San Diego, Academic Press Inc., 1990, p. 108-152.
24. Aelion, R., Loebel, A. e Eirich F., Hydrolysis and Polycondensation of Tetraalkoxysilanes, *Journal of American Chemical Society*, 72: 5705-5712, 1950.
25. Sakka, S. e Kamiya, K., The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to the Formation of Glass, Fibers and Films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48: 31-46, 1982.
26. Pouxviel, J. C., Boilet, J. P. e Lallemand, J. Y, NMR Study of Sol-Gel Polymerization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89: 345-356, 1987.
27. Brinker, C. J.; Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 31-50, 1988.
28. Schmidt, H., Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100: 51-64, 1988.
29. Scherer, G. W.; Aging and Drying of Gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 77-92, 1988.
30. Hench, L. L.; Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing. In: Hench, L. L.; Ulrich, D. R. (editores);

- "Science of Ceramic Chemical Processing", New York, John Wiley & Sons, Inc., 2ª edição., 1985, p. 52-65.
31. Zarzycki, J.; Monolithic Xero- and Aerogels for Gel-Glass Processes. In: Hench, L. L. e Ulrich, D. R. (editores); "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", New York, Wiley-Interscience., 1984, p. 27-42.
 32. Hench, L. L. e Wang, S. H.; The Sol-Gel Glass Transformation of Silica, *Phase Transitions*, 24-26: 785-834, 1990.
 33. Novak, B. M.; Auerbach, D. e Verrier, C.; Low-Density, Mutually Interpenetrating Organic-Inorganic Composite Materials via Supercritical Drying Techniques, *Chemistry Material*, 6: 282-286, 1994.
 34. Olabisi, O.; Robeson, L. M. e Shaw, M. T.; "Polymer-Polymer Miscibility", New York, Academic Press, 1979, p. 31-47.
 35. Utracki, L. A.; "Polymer Alloys and Blends - Thermodynamics and Reology", Munich, Hanser Publishers, 1989, p. 29-52.
 36. Hashimoto, T.; Structure Formation in Polymer Mixtures by Spinodal Decomposition, In: "Current Topics in Polymer Science", Hanser Publishers, Munich, 1987, p. 99-248.
 37. Ougizawa, T.; Studies on Phase Diagram and Modulated Structure in Polymer Blends, Tese Doutorado, Tokyo, 1987; p. 1-148.
 38. Inoue, T. e Ougizawa, T.; Characterization of Phase Behaviour in Polymer Blends by Light Scattering, *Journal of Macromolecular Science - Chemistry*, A26 (1): 147-173, 1989.
 39. Wijmans, J. G., Rutter, H. J. J. e Smolders, C. A.; Phase Separation Phenomena in Solutions of Poly(2,6-Dimethyl-1,4-phenyleneoxide) in Mixtures of Trichloroethylene, 1-Octanol, and Methanol: Relationship to Membrane Formation, *Journal of Polymer Science - Polymer Physics Edition*, 23: 1941-1955, 1985.

40. Inoue, T.; Reaction-Induced Phase Decomposition in Polymer Blends, *Progress of Polymer Science*, 20: 119-153, 1995.
41. Cahn, J. W.; Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems, *The Journal of Chemical Physics*, 42: 93-99, 1965.
42. Feldheim, D. L.; Lawson, D. R. e Martin, C. R.; Influence of the Sulfonate Counteranion on Thermal Stability of Nafion® Perfluorsulfonate Membranes, *Journal of Polymer Science - Polymer Physics, Part B*, 31: 953-957, 1993.
43. Weaner, J. D.; Tasset, E. L.; Fry, W. E.; Supported Fluorocarbonsulfonic Acid Catalysts, *Catalysis Today*, 14: 195-210, 1992.
44. Lundberg, R. D.; *Ionic Polymers*, in: Kroschwitz, J. I.; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.(editores), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 2ª edição, vol. 8, p.398-399.
45. Muniz, E. C.; Miscibilidade e Separação de Fases de Blendas Poliméricas, Tese Doutorado, Campinas, 1993, p. 69-102.
46. Kunz, M., Möller M.; Heinrich; U. -R. e Catow, H. -J.; Electron Spectroscopic Imaging Studies on Semicrystalline and Block-Copolymer Systems, *Makromolekulare Chemie - Macromolecular. Symposium*, 23: 57-72, 1989.
47. Catálogo do Microscópio Eletrônico de Transmissão da Zeiss - CEM 902.
48. Billmeyer Jr., F. W., "Textbook of Polymer Science", John Wiley & Sons Inc., Toronto, 3ª edição, 1984, p. 242-245.
49. Muniz, E. C.; Pellegrini, M. C. e Nunes, S. P.; Preferencial Wetting of Oligomeric Ethylene Glycol/Propylene Glycol Blends on Solids Surfaces, *Acta Polymer*, 45: 110-114, 1994.
50. Ohnaga, T. e Inoue, T.; Growth and Decay of Concentration Fluctuations in Polymer-Polymer Mixtures, *Journal of Polymer Science - Polymer Physics*. 27: 1675-1689, 1989.
51. Ohnaga, T., Chen, W. e Inoue, não publicado.

52. de Gennes, P.-G.; "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
53. Nakanishi, K. e Soga, N.; Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Polyacrylic Acid - I. Gel Formation Behaviour and Effect of Solvent Composition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 139: 1-13, 1992.
54. Nakanishi, K. e Soga, N.; Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Polyacrylic Acid - II. Effects of Molecular Weight and Temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 139: 14-24, 1992.
55. Batzer, H.; *Polymere Werkstoffe*. Georg Thieme, Stuttgart, 1987, v. 1, p. 668-714.
56. Morgan, R. J. e O' Neal, J. E.; The Microscopic Failure Processes and Relation to the Structure of Amine-Cured Bisphenol - A- Diglycidyl Ether Epoxies, *Journal of Material Science*, 12: 1966-1980, 1977.
57. Racich, J. L. e Koutsky, J. A.; Nodular Structure in Epoxy Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 20: 2111-2129, 1976.
58. Stefanithis, D. e Mauritz, K. A.; Microstructural Evolution of a Silicon Oxide Phase in a Perfluorosulfonic Acid Ionomer by an in Situ Sol-Gel Reaction. - 3. Thermal Analysis Studies, *Macromolecules*, 23: 2397-2402, 1990.