

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

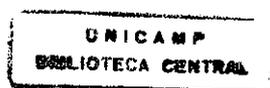
**FILMES DE SILICONAS POLICÍCLICAS. OBTENÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA PERMEABILIDADE A  
GASES.**

Candidata: Simone Ungari Azzolino Redondo

Orientadora : Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida



Campinas, agosto de 1999.



## RESUMO

Neste trabalho foram obtidos filmes de siliconas policíclicas (SP) com naturezas distintas, a partir de reações de hidrossililação, catalisadas por complexo de Pt(II). A reação entre o monômero 2,4,6,8-tetravinil-2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano e 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano ou 1,3-tetrametildissiloxano ou 1,4-bis(dimetilsililbenzeno), gerou os materiais SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub>, respectivamente, e a reação entre 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano e tetraalilsilano ou tetravinilsilano, gerou os materiais SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub>, respectivamente. As reações foram conduzidas à temperatura ambiente, a partir de quantidades equimolares de grupos Si-H e SiCH=CH<sub>2</sub>. A estrutura molecular dos materiais foi caracterizada por espectroscopia Raman e RMN MAS <sup>29</sup>Si. As siliconas policíclicas foram também caracterizados por análise termogravimétrica, análise dinâmico-mecânica, e microscopia eletrônica de varredura. Estas técnicas permitiram observar uma boa estabilidade térmica para todos os materiais, detectar a presença de transições vítreas e evidenciar a ausência de poros e de separação de fases nos materiais obtidos, respectivamente. Estudou-se ainda a nanomorfologia dos materiais por espalhamento de raios-X no baixo ângulo, sendo que SP<sub>2</sub>, SP<sub>3</sub> não apresentaram centros espalhadores, enquanto que SP<sub>1</sub>, SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub> apresentaram perfis de espalhamento característicos de sistemas contendo centros espalhadores polidispersos. Foi possível estimar o raio de giro (R<sub>g</sub>) destes centros, estando na faixa de: 24-133Å, 40-145Å e 26-126Å, respectivamente. Pode-se observar ainda que os materiais se apresentaram como fractais de volume, sugerindo um comportamento de "esponja molecular".

A permeabilidade dos filmes SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub> frente aos gases H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi investigada, observando-se um alto coeficiente de permeabilidade comparado a alguns polímeros orgânicos utilizados como membranas de permeação, e um coeficiente de seletividade superior ao de membranas à base de PDMS.

**ABSTRACT**

In the present work, polycyclic silicone films were synthesised through hydrosilylation reaction, using  $\text{Pt}^{2+}$  as catalyst. The reaction between 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane and 2,4,6,8-tetramethyl cyclotetrasiloxane or 1,3-tetramethyldisiloaxe or 1,4-bis(dimethylsilylbenzene), gives rise to  $\text{SP}_1$ ,  $\text{SP}_2$  and  $\text{SP}_3$  materials, respectively, and the reaction between 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane and tetraallylsilane or tetravinylsilane, gives rise to  $\text{SP}_4$  and  $\text{SP}_5$  materials, respectively. These reactions were carried out with Si-H:SiCH=CH<sub>2</sub> 1:1 molar ratio, at room temperature. The molecular structure of these materials were characterized by Raman and solid state <sup>29</sup>Si MAS RMN spectroscopies. The polycyclic silicones were also characterized by thermogravimetric and dynamic-mechanical analyses and field emission scanning electron microscopy. These techniques evidenced good thermal stability, the presence of glass transitions and the absence of pores and phase segregation, for all the materials studied, respectively. The nanomorphology of the materials was studied by small angle X-ray scattering analysis, suggesting the absence of scattering centres for  $\text{SP}_2$  and  $\text{SP}_3$ . The scattering profiles of  $\text{SP}_1$ ,  $\text{SP}_4$  and  $\text{SP}_5$  were characteristic of polydisperse systems, with radii of gyration of 24-133 Å, 40-145 Å and 26-126 Å, respectively. All these materials could be characterized as fractal, suggesting "molecular sponge" behavior.

The permeability measurements with N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> gases for  $\text{SP}_1$ ,  $\text{SP}_2$  and  $\text{SP}_3$  films were investigated. It was noticed that all SP films showed a permeability coefficient higher than that observed for organic polymers used as permeation membranes. The films exhibited a selectivity coefficient higher than that found for PDMS based membranes.

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Inez Valéria, pela orientação, dedicação, paciência e pela árdua tarefa da minha iniciação na "vida científica".

À Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti, pelas sugestões que contribuíram muito para este trabalho.

À Profa. Dra. Íris Torriani, responsável pela estação de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, pela discussão dos resultados obtidos por SAXS.

Aos colegas de bancada, pela convivência agradável, ajuda e inúmeras trocas de experiências e idéias, durante estes anos : Moisés, Radô, Roseli, Maurício, Cristiane, Cristina, Daniel, Luís, Nádia, Marco, Patrícia, Rodrigo, Fernando, Ítalo, Ricardo e Ralf.

Ao Radô pela microscopia.

Aos colegas da outra bancada : Helena, Silvana, Sílvia, Sandra, Luci, Leds, Macê, Cristiana, Bete, Cleide, André, Valéria, Lilian, Antônio, Clodoaldo.

À Diva, pela ajuda no laboratório.

Aos técnicos do Instituto pelas análises realizadas, em especial à Renata, Cássia, Sônia e Márcia, aos funcionários da biblioteca e do xerox.

Aos meus tios José e Eunice.

A todos que de alguma maneira colaboraram para este trabalho.

À FAPESP, pelo auxílio e bolsas concedidas.

*Aos meus pais, a quem devo tudo em minha vida.  
Ao Diogo, pela compreensão, apoio e incentivos constantes.  
A Deus.*

*“... A riqueza da inteligência deve servir-te como a de ouro : difunde em teu redor os benefícios da instrução, distribui aos teus irmãos os tesouros do amor, que eles frutificarão.”*

*Cheverus*

## Índice

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	4
1.1. SILICONAS.....	4
1.1.1. Histórico.....	4
1.1.2. Características.....	5
1.1.3. Processos de Cura.....	8
1.1.4. Aplicações.....	12
1.2. MEMBRANAS POLIMÉRICAS .....	12
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	15
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	16
3.1. MATERIAIS DE PARTIDA.....	16
3.1.1. Produtos comerciais.....	16
3.1.2. Síntese do monômero DSB.....	17
3.1.3. Síntese do monômero TAS.....	17
3.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE SILICONAS POLICÍCLICAS (SP) .....	18
3.3. MEDIDAS FÍSICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	20
3.3.1. Espectroscopia Raman.....	20
3.3.2. Ressonância magnética nuclear, RMN.....	21
3.3.3. Análise termogravimétrica, TGA.....	21
3.3.4. Análise dinâmico-mecânica, DMA.....	21
3.3.5. Difratomia de raios-X, XRD.....	22
3.3.6. Espalhamento de raios-X no baixo ângulo, SAXS.....	22
3.3.7. Microscopia eletrônica de varredura, FESEM.....	22
3.3.8. Medidas de permeação.....	22
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	25
4.1. OBTENÇÃO DOS FILMES DE SILICONAS POLICÍCLICAS.....	25
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR .....	25
4.2.1. Espectroscopia Raman.....	26
4.2.2. Ressonância magnética nuclear.....	29
4.3. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO .....	33
4.3.1. Análise termogravimétrica.....	33
4.3.2. Análise dinâmico mecânica.....	35
4.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA .....	41
4.5. ANÁLISE POR DIFRATOMIA DE RAIOS-X.....	44
4.6. ANÁLISE POR SAXS.....	45
4.7. AVALIAÇÃO DA PERMEABILIDADE A GASES.....	52
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	59
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	60
<b>ANEXO I</b> .....	64
<b>ANEXO II</b> .....	66

## Índice de Figuras

Figura 1: Ciclo catalítico para a reação de hidrossilação proposto por Chalk e Harrod [16]. .....	11
Figura 2: Esquema das reações de obtenção dos filmes de siliconas policíclicas. ....	19
Figura 3: Esquema da montagem da aparelhagem utilizada para as medidas de permeabilidade. ....	23
Figura 4: Espectros Raman dos filmes de siliconas policíclicas. ....	26
Figura 5: Espectros de RMN MAS <sup>29</sup> Si dos filmes SP. ....	31
Figura 6: Curvas termogravimétricas obtidas para os filmes de siliconas policíclicas. ....	33
Figura 7: Curvas de módulo de armazenamento, E', e de perda, E'', em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP <sub>1</sub> . ....	37
Figura 8: Curvas de módulo de armazenamento, E', e de perda, E'', em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP <sub>2</sub> . ....	37
Figura 9: Curvas de módulo de armazenamento, E', e de perda, E'', em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP <sub>3</sub> . ....	38
Figura 10: Curvas de módulo de armazenamento, E', e de perda, E'', em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP <sub>4</sub> . ....	38
Figura 11: Curvas de módulo de armazenamento, E', e de perda, E'', em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP <sub>5</sub> . ....	39
Figura 12: Micrografia do filme SP <sub>1</sub> com aumento de 10.000x. ....	42
Figura 13: Micrografia do filme SP <sub>2</sub> com aumento de 10.000x. ....	42
Figura 14: Micrografia do filme SP <sub>3</sub> com aumento de 10.000x. ....	43
Figura 15: Micrografia do filme SP <sub>4</sub> com aumento de 10.000x. ....	43
Figura 16: Micrografia do filme SP <sub>5</sub> com aumento de 10.000x. ....	44
Figura 17: Difratogramas de raios-X obtidos para os filmes de siliconas policíclicas. ....	45
Figura 18: Curvas de SAXS na região de Guinier para os filmes SP <sub>1</sub> , SP <sub>4</sub> e SP <sub>5</sub> . ....	48
Figura 19: Curvas de SAXS na região de Porod para os filmes SP <sub>1</sub> , SP <sub>4</sub> e SP <sub>5</sub> . ....	50
Figura 20: Orientação dos vetores internucleares (r <sub>ij</sub> ) em relação a B <sub>0</sub> , segundo ângulo mágico. ....	66
Figura 21: Rotação macroscópica da amostra segundo ângulo β em relação a B <sub>0</sub> . ....	67

**Índice de Tabelas**

<b>Tabela 1: Caracterização dos monômeros D<sub>4</sub><sup>V</sup>, D<sub>4</sub><sup>H</sup>, TMDS e TVS por FTIR e RMN <sup>29</sup>Si.....</b>	<b>16</b>
<b>Tabela 2: Composição dos filmes de siliconas policíclicas em porcentagem de massa dos constituintes.....</b>	<b>18</b>
<b>Tabela 3: Atribuição das principais bandas de espalhamento do espectro Raman para os filmes de siliconas SP.....</b>	<b>28</b>
<b>Tabela 4: Deslocamentos químicos de espécies moleculares modelos.....</b>	<b>30</b>
<b>Tabela 5: Temperatura de transição e valor do módulo de armazenamento à temperatura de 25 °C.....</b>	<b>39</b>
<b>Tabela 6: Coeficientes de permeabilidade e de seletividade obtidos para as siliconas policíclicas SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub>.....</b>	<b>56</b>

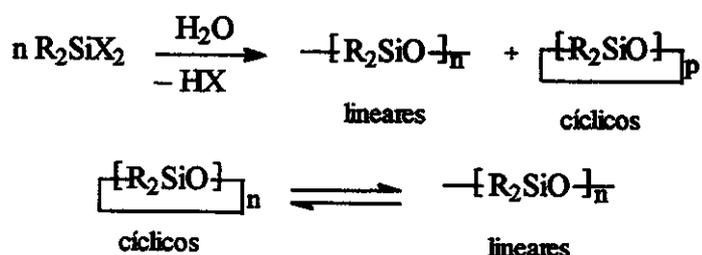
## 1. Introdução

### 1.1. Siliconas

#### 1.1.1. Histórico

Os poli(organoossiloxanos) ou siliconas  $(R_2SiO)_n$  foram primeiramente descritos por Kipping e colaboradores [1] no início deste século. O termo siliconas foi utilizado em analogia às então conhecidas cetonas, e embora depois fosse observado que esses materiais não apresentavam estrutura e propriedades semelhantes às cetonas, o termo continuou sendo utilizado até hoje [2].

As siliconas são polímeros cujo esqueleto é constituído por ligações Si-O-Si, e são geralmente produzidas por dois métodos : hidrólise e policondensação de organoclorossilanos, ou polimerização por abertura de ciclos [3].



A partir dos anos 40, grupos de investigadores das companhias Corning Glass Works (Hyde), Mellon Institute (McGregor) e General Electric Company (Rochow), voltaram suas atividades para a síntese e caracterização de polissiloxanos, tornando assim relevante a química destes polímeros, dando início a um desenvolvimento tecnológico muito expressivo nesta área [4].

A viabilização da produção de monômeros alquilclorossilanos, por Rochow, em conjunto com o desenvolvimento de elastômeros, resinas e

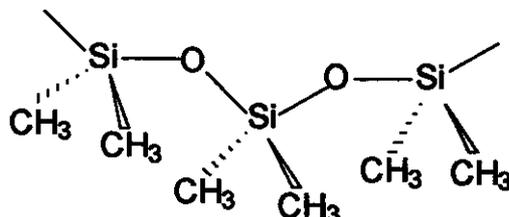
outros produtos à base de siloxanos, levaram às primeiras produções industriais de siliconas [4]. Os primeiros 17 anos da história comercial das siliconas foi dominado pelas siliconas clássicas, fluidos e resinas metiladas e feniladas mais simples [5]. O maior destaque desta indústria crescente foi o poli(dimetilsiloxano), principalmente devido as suas propriedades únicas, como alta estabilidade térmica, comparada aos polímeros orgânicos, alta inércia química e fisiológica, baixa tensão superficial, entre outras [5].

Assim, foram produzidos os primeiros polímeros sintéticos com cadeia principal inorgânica, os quais permanecem até hoje como os membros mais importantes dentre os polímeros inorgânicos.

### 1.1.2. Características

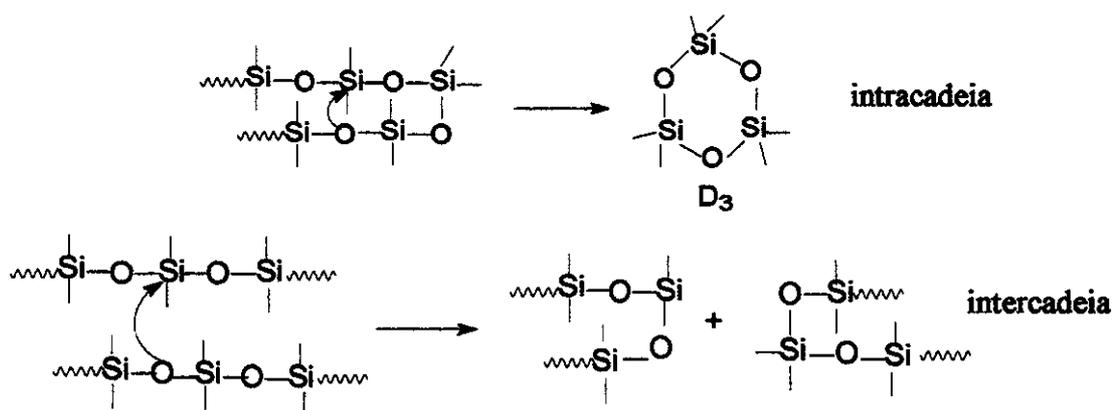
As siliconas são conhecidas por apresentarem baixa temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , sendo o exemplo clássico o poli(dimetilsiloxano), PDMS, que apresenta uma  $T_g$  de  $-127\text{ }^\circ\text{C}$  [6]. A baixa  $T_g$  é uma consequência direta do fato da cadeia principal destes polímeros ser extremamente flexível, podendo variar seu arranjo espacial através de rotações relativamente livres ao redor das ligações Si-O [5]. A facilidade de se efetuar rotações em torno dessa ligação tem sido atribuída ao maior comprimento da mesma, cerca de  $1,64\text{ \AA}$ , quando comparada à ligação C-C cujo comprimento é de  $1,53\text{ \AA}$  [7]. Isto faz com que a distância entre os grupos laterais vizinhos seja grande, reduzindo o efeito estérico nos movimentos da cadeia, o que se torna particularmente importante quando os substituintes são volumosos. Outro fator que também facilita as rotações ao redor da ligação Si-O é a alternância de um átomo relativamente grande e substituído (Si), e outro menor e sem substituição (O). Além disso, o ângulo Si-O-Si pode variar consideravelmente, assumindo valores entre  $104$  e  $180^\circ$ , pois possui uma pequena energia de

linearização (0,3 Kcal/mol), contribuindo assim para o aumento da flexibilidade da cadeia polimérica [3, 7].

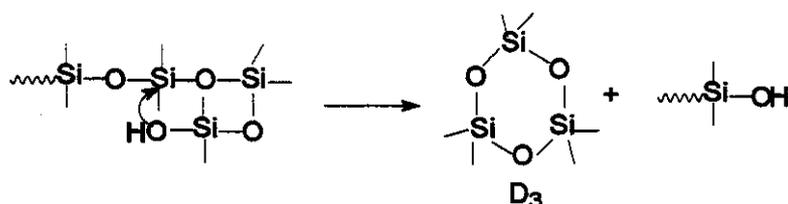


Uma outra característica marcante das siliconas é sua alta estabilidade térmica quando comparada a polímeros orgânicos, sendo estáveis em atmosferas inertes até pelo menos 350 – 400 °C [4]. Os produtos iniciais da degradação destes polímeros são espécies de baixa massa molar, com a mesma composição química do material inicial,  $(R_2SiO)$ . Deste modo, o início do processo de degradação não envolve a quebra de ligações Si-C ou C-H. Estudos confirmaram que o início da degradação se dá através de reações de troca ou de redistribuição envolvendo ligações siloxano (SiO) e/ou silanol (SiOH), sendo estas reações governadas por fatores cinéticos aos invés de fatores de energia de ligação[8].

Para polímeros com a cadeia principal bloqueada com terminais não reativos  $(Si(CH_3)_3)$ , a degradação ocorre através de ataques nucleofílicos do oxigênio ao silício da cadeia principal, levando a rearranjos inter e/ou intracadeias. Os principais produtos desta reação são estruturas cíclicas de baixa massa molar, termodinamicamente estáveis, do tipo  $D_3$   $((Me_2SiO)_3)$  e  $D_4$   $((Me_2SiO)_4)$ , que são extrusadas do material, resultando em um rápido desaparecimento das longas moléculas do polímero [3,4,8], como observado no esquema a seguir:



No entanto, grande parte das siliconas contendo grupos funcionais reativos em finais de cadeia, especialmente  $\text{-SiMe}_2\text{OH}$ , não apresentam bom desempenho a altas temperaturas, apresentando uma degradação térmica acentuada a  $340\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo o início deste processo já observado a aproximadamente  $200\text{ }^\circ\text{C}$  [8,9]. Neste, os grupos silanóis desempenham papel importante, aumentando a velocidade dos rearranjos intracadeias, sendo este o principal mecanismo de degradação.



A estabilidade térmica dos poli(organoossiloxanos) pode ser melhorada através da introdução de grupos fenila de forma organizada na cadeia principal da silicona, como nos poli(silarilenossiloxanos), o que impede os rearranjos intracadeias pelo aumento da rigidez das mesmas [10, 11]. Outro modo de melhorar o desempenho térmico das siliconas seria através da obtenção de um polímero na forma de uma rede regular, isto é, a partir da reticulação (ou cura) de polímeros lineares. No material reticulado os processos usuais de degradação térmica são minimizados, já que grupos reativos nos finais das cadeias são eliminados, e os rearranjos

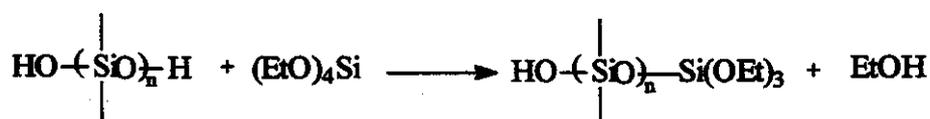
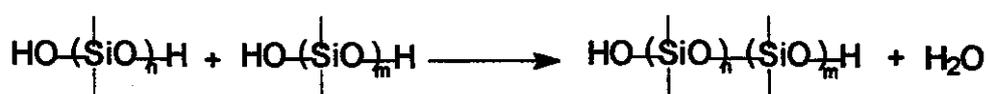
dificultados, diminuindo assim a formação de oligômeros cíclicos e lineares, e, conseqüentemente a evolução de voláteis a temperaturas relativamente baixas [12, 13].

### 1.1.3. Processos de Cura

A maioria dos polissiloxanos necessita de reticulação (vulcanização ou cura) para melhorar suas propriedades químicas, físicas ou mecânicas. A cura de polissiloxanos pode ser realizada por vários processos, como cura por condensação, cura induzida por peróxidos, hidrossililação, cura por UV, raios gamas, feixe de elétrons, entre outras [2]. Os três primeiros processos são os mais empregados comercialmente e por isso serão melhor detalhados.

#### Cura por Condensação

A cura por condensação envolve a participação de grupos silanóis ou alcoxissilanos, levando sempre à formação de sub-produtos, como nos exemplos a seguir:

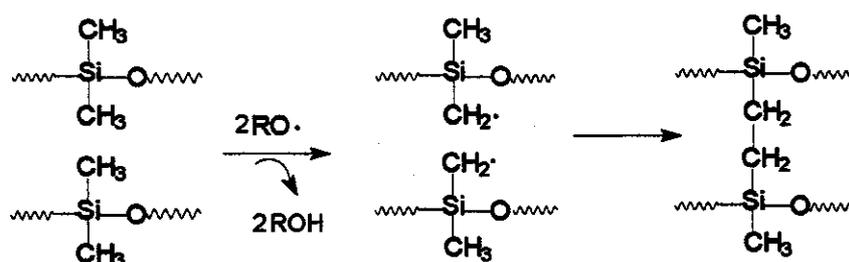


Essas reações podem ser iniciadas e aceleradas por vários tipos de catalisadores, sendo sais de alquil estanho (II) os mais utilizados [2]. A condensação é usualmente empregada na cura de resinas de siliconas, fluidos reativos (silanóis) e da maioria dos elastômeros vulcanizados à

temperatura ambiente (RTV) [2]. A principal desvantagem se encontra no fato deste processo levar à formação de sub-produtos.

### Cura por peróxidos

Este tipo de cura emprega altas temperaturas e utiliza pequenas quantidades de peróxidos orgânicos, sendo os mais comuns os peróxidos de benzoíla, de clorobenzoíla e de t-butíla [2]. Neste processo ocorre a decomposição do peróxido levando à formação de radicais livres, os quais iniciam a formação da rede, podendo atuar em grupos vinilas, metilas, ou em ambos, em função da natureza do iniciador.

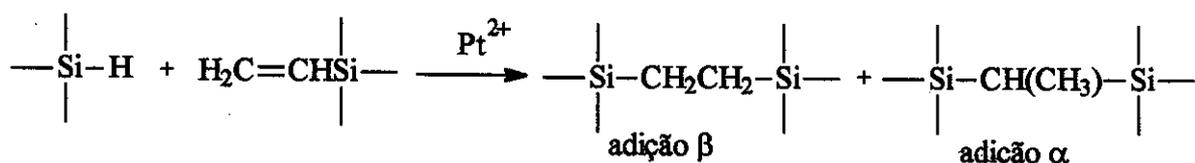


Esse processo prossegue podendo ocorrer várias reações, como a reticulação, a abstração de um H de um grupo metila com transferência do radical, a adição a um grupo vinila, etc.

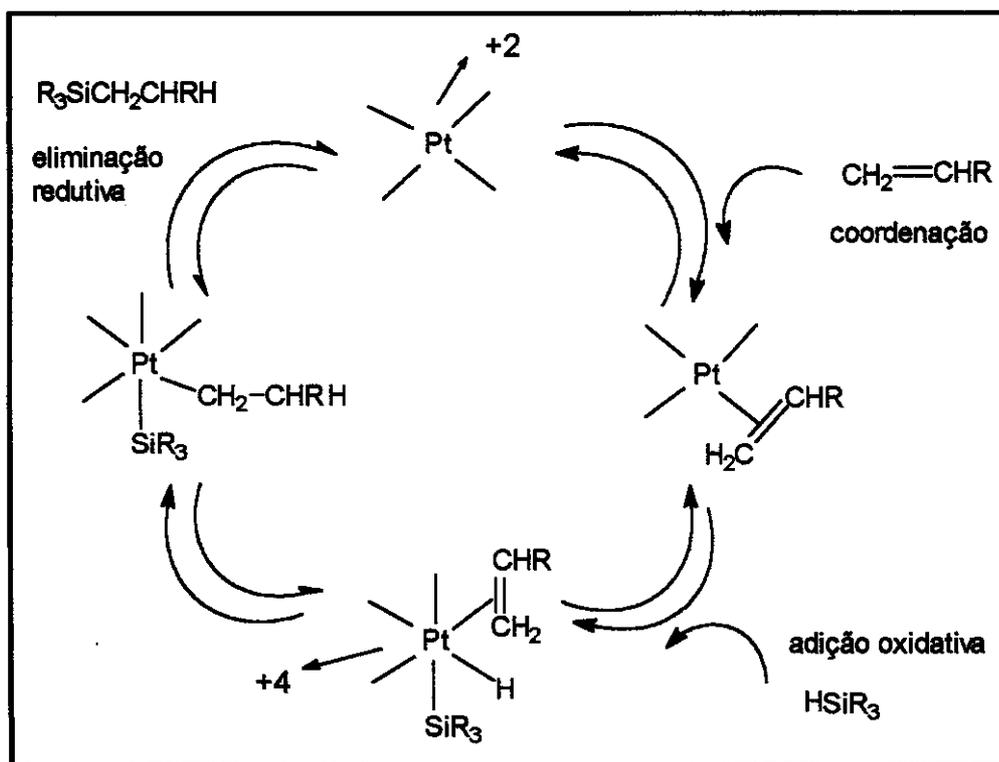
A cura por peróxido é muito utilizada para reticulação de polissiloxanos de alta massa molar gerando produtos elastoméricos [2]. O maior problema deste tipo de cura é o controle da reação, que uma vez iniciada é exotérmica.

## Cura por hidrossililação

A cura por hidrossililação envolve a adição de grupos Si-H presentes em um polímero a insaturações de espécies multifuncionais. É geralmente catalisada por complexos de metais do grupo VIII (platina, ródio, rutênio), sendo o mais comum o ácido hexacloroplatínico em solução de isopropanol, conhecido como catalisador de Spier [14]. Este tipo de reação tem sido largamente empregada na manufatura de vários materiais à base de silicona, como por exemplo na obtenção de borracha líquida de silicona, LSR [15], na cura de selantes e de produtos elastoméricos de alto desempenho [2]. Dependendo do número de sítios reativos nas unidades envolvidas, podem ser produzidas estruturas tridimensionais complexas e com arquitetura bem definida. Esta é uma reação muito seletiva e a reticulação ocorre através de pontes de carbossilano, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si, e o principal produto é o resultante da adição β :



O mecanismo mais aceito para a reação de hidrossililação foi proposto por Chalk and Harrod [16], e baseia-se num ciclo catalítico envolvendo adição oxidativa da ligação SiH ao centro metálico e eliminação redutiva do produto, conforme Figura 1.



**Figura 1:** Ciclo catalítico para a reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod [16].

Em contraste às reações de cura por peróxido ou condensação, as reações de hidrossililação não levam à formação de sub-produtos, e fornecem um alto rendimento a temperaturas relativamente baixas ou até mesmo à temperatura ambiente [17]. Além disso, em muitos casos a reação pode ser conduzida na ausência de solvente, o que facilita a obtenção de materiais com ausência de trincas e defeitos, características necessárias na tecnologia de filmes e membranas. Este tipo de reação foi empregada neste trabalho na preparação dos filmes de siliconas policíclicas.

#### 1.1.4. Aplicações

As siliconas apresentam um grande número de aplicações, podendo-se dividi-las em médicas e não-médicas.

Na área médica a silicona é muito utilizada em próteses, órgãos artificiais, reconstrução facial, catéteres, pele artificial, lentes de contato, sistemas de liberação de drogas, entre outras. Essas aplicações são possíveis graças às características de inércia química e fisiológica, estabilidade térmica e química, flexibilidade e alta permeabilidade a gases [3].

Fora da área médica as siliconas são utilizadas na formulação de elastômeros de alto desempenho, membranas, isolantes elétricos, repelentes de água, agentes anti-espumantes, agentes desmoldantes, adesivos, filmes protetores de superfície, fluidos hidráulicos, dielétricos e transferidores de calor, entre outros [3].

Neste trabalho tem-se especial interesse na utilização de siliconas como membranas para separação de gases.

#### 1.2. Membranas Poliméricas

Os processos de separação de gases através de membranas poliméricas tem sido objeto de grande atenção, devido ao fato destes apresentarem vantagens econômicas e experimentais em relação a outros processos de separação, como menores custos de instalação e manutenção, e menor espaço necessário ao seu funcionamento [18]. Membranas poliméricas são utilizadas em muitos processos de separação de misturas, podendo-se destacar: ultrafiltração, osmose reversa, pervaporação e separação de gases.

Processos de separação de misturas gasosas através de membranas poliméricas empregados comercialmente incluem: [19]

- O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (produção de nitrogênio e oxigênio para uso médico)
- CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (enriquecimento de gás natural)
- H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (recuperação de H<sub>2</sub> na síntese de amônia)
- H<sub>2</sub>O/ar (desumidificação do ar)

O processo de separação por membranas baseia-se no princípio de que componentes da mistura gasosa podem ser seletivamente separados de acordo com suas características moleculares. A separação total (100%) dos componentes da mistura praticamente nunca ocorre, sendo o grau de separação definido pela seletividade da membrana e pelas condições de operação.

A parte mais importante em um processo de separação através de membranas é a natureza da própria membrana, a qual pode ser obtida a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos. Vários fatores são importantes na escolha de um material para desenvolvimento de membranas: propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas, resistência mecânica, química e térmica, capacidade de esterilização, estabilidade dimensional e custos.

As membranas podem ser classificadas de acordo com a estrutura em densas ou porosas, isotrópicas ou anisotrópicas:[20]

-*membranas isotrópicas* possuem propriedades estruturais constantes em toda a espessura da mesma, e podem ser obtidas a partir do material fundido ou de solução;

-*membranas anisotrópicas* podem ser *assimétricas*, onde existe uma película fina e densa sobre um suporte poroso, ambos do mesmo polímero e de mesma constituição química; ou *compósitas*, onde uma película fina do material polimérico é depositado sobre um suporte poroso de outra natureza química.

A utilização comercial de membranas para processos de separação de misturas gasosas é recente, mas apresenta um grande potencial de crescimento, o que leva à existência de grande número de pesquisas sobre

materiais com potencialidade para serem utilizados como membranas, ou seja que possuam alta permeabilidade intrínseca e alta seletividade.

Uma característica marcante das siliconas, e do PDMS em particular, é sua alta permeabilidade a gases, o que permite que este material seja utilizado comercialmente em processos de separação de gases. Nestes processos, também são utilizados com freqüência materiais como acetato de celulose, triacetato de celulose, poli(ariletersulfonas) e poli(óxido de dimetilfenileno) [20].

A permeabilidade a gases do PDMS é a maior entre os polímeros elastoméricos, e embora sua seletividade seja baixa, a sua utilização como membrana em processos de separação de gases impulsionou grande número de estudos com objetivo de melhorar a sua seletividade, sem prejuízo da permeabilidade, a partir da variação de fatores estruturais e morfológicos, como por exemplo, cristalinidade, variação de volume livre, da natureza dos grupos das cadeias laterais, etc. Estes fatores exercem forte influência sobre a permeabilidade e a seletividade dos filmes poliméricos [18,19].

## **2. Objetivos**

Este trabalho foi direcionado pelos seguintes objetivos:

- a obtenção de filmes auto-suportados de siliconas policíclicas (SP), a partir da união de oligômeros cíclicos tetrafuncionais, através da reação de hidrossililação;
- caracterização e avaliação da permeabilidade a gases dos filmes de siliconas policíclicas.

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Materiais de partida

##### 3.1.1. Produtos comerciais

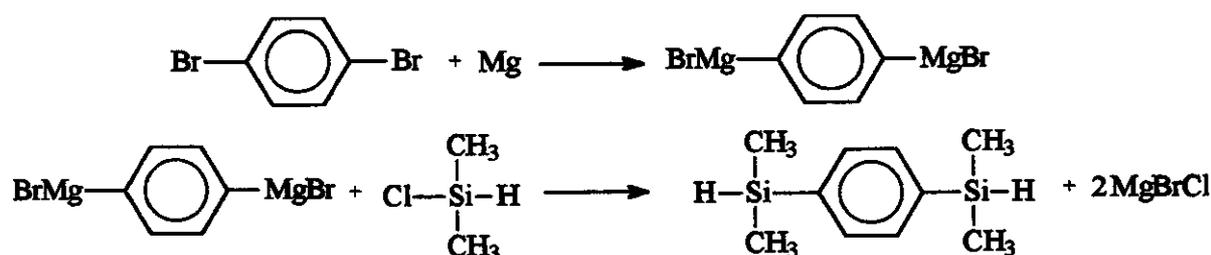
O catalisador de Pt (II), o diviniltetrametildissiloxano platina (II), e os oligômeros cíclicos 1,3,5,7-tetравинил, 1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano,  $D_4^V$ , e 1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano,  $D_4^H$ , foram de procedência Dow Corning, com pureza nominal de 97%; o tetrametildissiloxano, TMDS, e tetравинилsilano, TVS, foram adquiridos da Aldrich com pureza de 97%. Esses monômeros foram caracterizados previamente através de FTIR e RMN  $^{29}\text{Si}$ , Tabela 1, tendo-se certificado, através de dados da literatura [21-24] que estavam adequados para a utilização nas reações que serão descritas posteriormente.

**Tabela 1:** Caracterização dos monômeros  $D_4^V$ ,  $D_4^H$ , TMDS e TVS por FTIR e RMN  $^{29}\text{Si}$ .

monômero	IVTF ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN $^{29}\text{Si}$ (ppm)
$D_4^V$	$\nu\text{CH}$ (3056), $\nu\text{CH}$ (2958), $\nu\text{C}=\text{C}$ (1597), $\delta\text{HCH}$ (1408), $\delta\text{CH SiCH}_3$ (1260), $\nu\text{SiOSi}$ (1077), $\delta\text{CH}$ (1007, 994), $\nu\text{SiC}$ (750)	-33
$D_4^H$	$\nu\text{CH}$ (2967), $\nu\text{SiH}$ (2172), $\delta\text{HCH}$ (1405), $\delta\text{CH SiCH}_3$ (1261), $\nu\text{SiOSi}$ (1086), $\nu\text{SiC}$ (774, 884)	-33
TMDS	$\nu\text{CH}$ (2961), $\nu\text{SiH}$ (2127), $\delta\text{HCH}$ (1418), $\delta\text{CH Si(CH}_3)_2$ (1256), $\nu\text{SiOSi}$ (1063), $\nu\text{SiC}$ (770, 883)	-4,8
TVS	$\nu\text{CH}$ (3052), $\nu\text{CH}$ (2971), $\nu\text{C}=\text{C}$ (1591), $\delta\text{HCH}$ (1402), $\delta\text{CH}$ (1007, 957), $\nu\text{SiC}$ (729)	-27

### 3.1.2. Síntese do monômero DSB

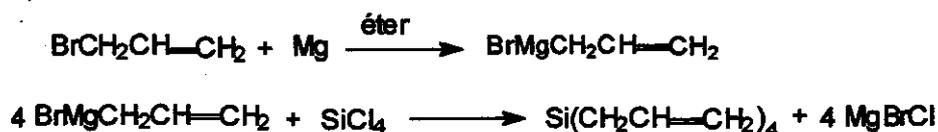
O monômero 1,4-bis(dimetilsilil)benzeno, DSB, foi preparado de acordo com o procedimento descrito por Pittman e colaboradores [25], através de reação de Grignard utilizando-se p-dibromobenzeno, magnésio e dimetilclorosilano, previamente destilado em presença de  $\text{CaH}_2$ :



Este monômero foi caracterizado por FTIR [21], apresentando como principais bandas :  $\nu_{\text{CH}}$  (3047, 3000),  $\nu_{\text{CH}}$  (2958, 2897),  $\nu_{\text{SiH}}$  (2120),  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  fenila (1377),  $\delta_{\text{CH}}$   $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  (1251),  $\delta_{\text{CH}}$  fenila (1136),  $\nu_{\text{SiC}}$  ( 729); e também por RMN  $^{29}\text{Si}$ , onde se observou um único pico em  $-17,2$  ppm [25]. A pureza do monômero foi considerada adequada para utilização do mesmo na síntese dos materiais.

### 3.1.3. Síntese do monômero TAS

O monômero tetraalilsilano, TAS, foi sintetizado segundo procedimento descrito por O'Brien e colaboradores [26], através de uma reação de Grignard envolvendo brometo de alila, magnésio e tetracloreto de silício, previamente destilado em presença de  $\text{CaH}_2$ :



Este monômero foi caracterizado por FTIR [27]  $\nu$ CH (3078, 3000),  $\nu$ CH (2972, 2876),  $\nu$ C=C (1630),  $\delta$ HCH (1419),  $\delta$ C=C (1393),  $\delta$ CH<sub>2</sub> fora do plano (1194),  $\delta$ CH<sub>2</sub> (1037),  $\nu$ SiC (597); e por RMN <sup>29</sup>Si, apresentando um sinal em -1,78 ppm [28], sendo sua pureza considerada adequada para utilização posterior.

### 3.2. Preparação dos filmes de siliconas policíclicas (SP)

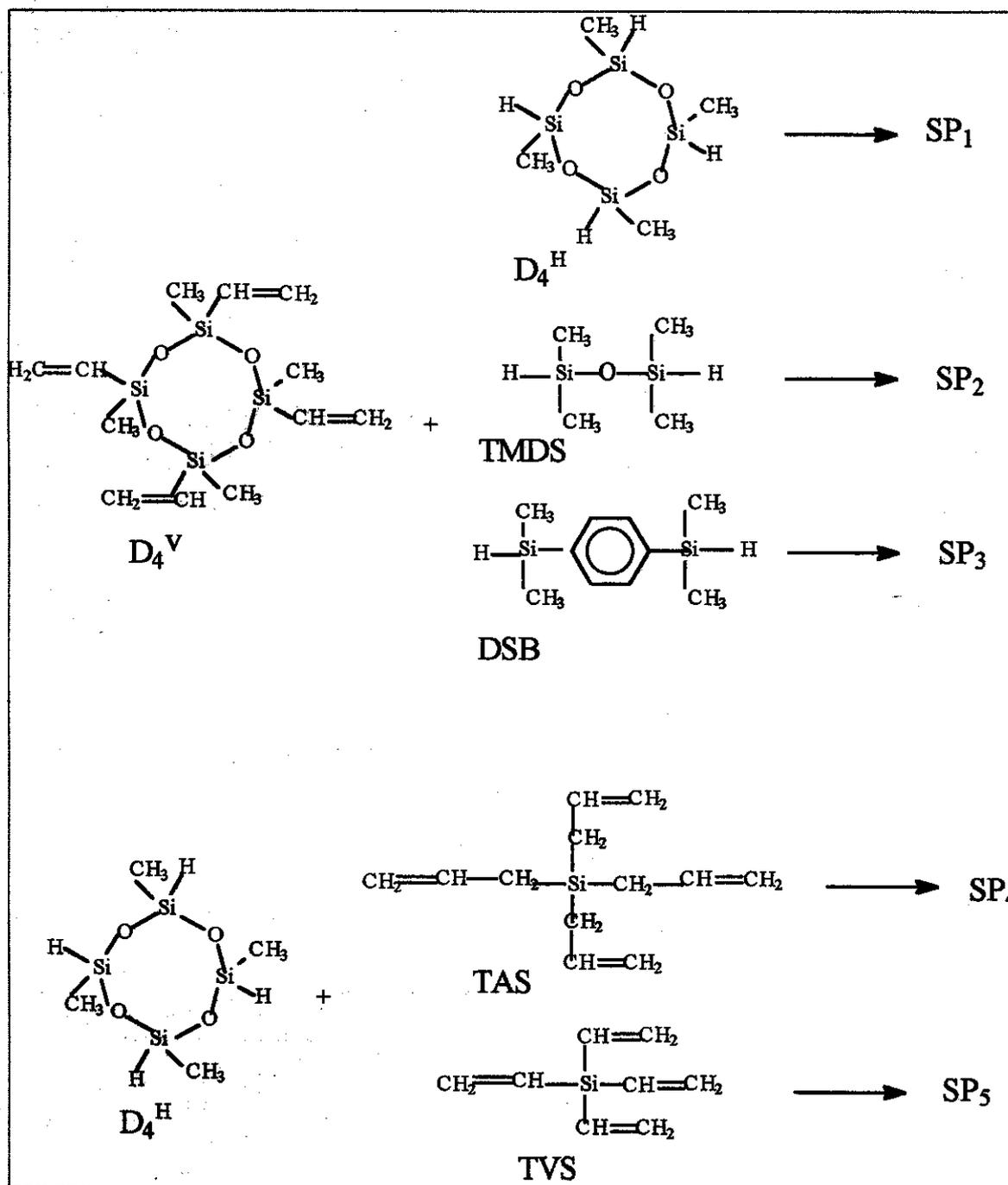
As preparações dos filmes de siliconas policíclicas foram efetuadas através de reações de hidrossililação, catalisadas pelo complexo diviniltetrametildissiloxano platina (concentração de platina 3 - 3,5 % em poli(dimetilsiloxano vinil terminal), na proporção de aproximadamente 1% em massa em relação aos monômeros. O catalisador de platina foi utilizado na forma de complexo de Pt<sup>2+</sup> em silicona, com a finalidade de se obter uma melhor solubilidade junto aos monômeros, para que a reação ocorresse através de catálise homogênea.

Em todos os casos partiu-se dos respectivos hidrossilanos e vinilsilanos, em quantidades equimolares em relação aos centros reativos SiH/SiVi, sendo a porcentagem em massa de cada componente descrita na Tabela 2.

**Tabela 2:** Composição dos filmes de siliconas policíclicas em porcentagem de massa dos constituintes.

Filme	Composição	Porcentagem em massa
SP <sub>1</sub>	D <sub>4</sub> <sup>V</sup> : D <sub>4</sub> <sup>H</sup>	59 : 41
SP <sub>2</sub>	D <sub>4</sub> <sup>V</sup> : TMDS	56 : 44
SP <sub>3</sub>	D <sub>4</sub> <sup>V</sup> : DSB	47 : 53
SP <sub>4</sub>	D <sub>4</sub> <sup>H</sup> : TAS	55 : 45
SP <sub>5</sub>	D <sub>4</sub> <sup>H</sup> : TVS	64 : 36

O esquema das reações de obtenção dos filmes de siliconas policíclicas se encontra na Figura 2.



**Figura 2:** Esquema das reações de obtenção dos filmes de siliconas policíclicas.

Os filmes SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub> foram preparados na ausência de solvente, misturando-se inicialmente o vinilsilano e o catalisador de Pt<sup>2+</sup>, por 15 min, sob agitação. Em seguida, adicionou-se o hidrossilano, sendo a mistura novamente homogeneizada por 15 min, e transferida para placas de Petri de Teflon<sup>®</sup>. A cura procedeu-se à temperatura ambiente por 3 dias, sendo em seguida realizado um tratamento isotérmico, pós-cura, a 70 °C em estufa a vácuo. A espessura dos filmes obtidos variou de 0,4 a 0,6 mm, e estes apresentaram o mesmo diâmetro que a placa de Petri, não sendo observado então, contração do material durante o processo de cura.

Os filmes SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub> foram preparados em presença de solvente (tolueno), devido ao fato da reação de hidrossililação entre os monômeros D<sub>4</sub><sup>H</sup> e TVS e/ou TAS ser extremamente exotérmica. A preparação destes filmes seguiu o mesmo procedimento adotado para os demais, sendo a placa de Petri de Teflon<sup>®</sup> contendo a solução em questão, colocada em um sistema fechado com atmosfera saturada de solvente, afim de se evitar uma evaporação muito rápida do mesmo, o que poderia causar o aparecimento de trincas e defeitos no filme. Após três dias obteve-se um filme de diâmetro menor que a placa e com presença de trincas, evidenciando a contração do material. Mesmo após inúmeras tentativas não foi possível a obtenção destes filmes sem a presença de defeitos, o que inviabilizou os experimentos de permeação a gases nos mesmos. Estes filmes foram submetidos ao mesmo tratamento isotérmico já descrito anteriormente.

### *3.3. Medidas físicas de caracterização*

#### *3.3.1. Espectroscopia Raman*

A caracterização estrutural das siliconas policíclicas foi efetuada através de espectroscopia Raman, utilizando um espectrômetro FT-Raman Bomen, modelo DA8, com fonte de excitação constituída por um laser de

Nd:YAG,  $\lambda=1064$  nm. As amostras foram analisadas de 3000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 250 varreduras.

### 3.3.2. Ressonância magnética nuclear, RMN

Os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN  $^{29}\text{Si}$ , foram obtidos num espectrômetro Bruker, modelo AC 300, com amostras sólidas trituradas, aplicando-se a técnica de rotação do ângulo mágico MAS, com tempo de espera entre pulsos de 10 min e tempo de relaxação de 0,088s. Os espectros dos monômeros foram obtidos num espectrômetro Varian, modelo Gemini 300, em tubos de 10 mm, utilizando-se como solvente uma mistura (1:1) de clorofórmio deuterado e tetracloreto de carbono, sendo a concentração das amostras de 2 a 3% (m/v). Para diminuir o tempo de relaxação do núcleo de silício e suprimir o efeito nuclear Overhouse (NOE), adicionou-se  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , 20% em massa em relação à quantidade de amostra.

### 3.3.3. Análise termogravimétrica, TGA

O comportamento térmico dos materiais foi analisado numa termobalança TGA 2950 da TA Instruments, entre 25 e 1000  $^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo constante de argônio.

### 3.3.4. Análise dinâmico-mecânica, DMA

A análise dinâmico-mecânica dos materiais foi realizada num equipamento DMA 983 da TA Instruments, utilizando-se frequência fixa de 1 Hz, com taxa de aquecimento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , num intervalo de temperatura de -150 a 200  $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3.5. Difractometria de raios-X, XRD

As análises por difração de raios-X foram efetuadas num difratômetro de raios-X Karlzeiss, modelo URD-6, operando com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5481 \text{ \AA}$ ), uma tensão de 30KV e corrente de 20 mA, utilizando as amostras na forma de filmes.

### 3.3.6. Espalhamento de raios-X no baixo ângulo, SAXS

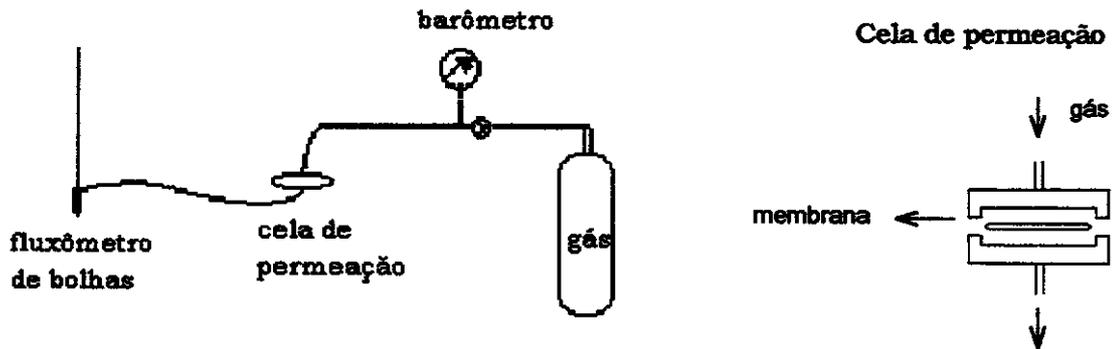
Os experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. As amostras foram analisadas na forma de filmes num porta-amostra sob vácuo, utilizando-se feixe de luz Síncrotron com  $\lambda=1,608 \text{ \AA}$ , com amostras de  $0,8 \times 6 \text{ mm}$ , distância amostra-detector = 1282,5 cm e abertura da fenda do detector de 8 mm. As amostras foram analisadas na faixa de  $q_{\min}= 0,00924 \text{ \AA}^{-1}$  a  $q_{\max}= 0,34046 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 3.3.7. Microscopia eletrônica de varredura, FESEM

A análise morfológica das siliconas policíclicas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, num microscópio JEOL, modelo JSM-6340F, operando a 5 KV.

### 3.3.8. Medidas de permeação

Foram efetuadas medidas de permeação nos filmes auto-suportados, frente aos gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{CH}_4$ , obtidos da White Martins, com pureza variando de 99,9% a 99,997%, num equipamento montado no próprio laboratório. Um esquema da montagem do experimento encontra-se na Figura 3.



**Figura 3:** Esquema da montagem da aparelhagem utilizada para as medidas de permeabilidade.

A medida do coeficiente de permeabilidade foi realizada aplicando-se uma determinada pressão do gás sobre a membrana, e medindo-se o fluxo através de um fluxômetro de bolhas. A pressão do gás variou entre 3 e 5 Kg/cm<sup>2</sup>, de acordo com a membrana e o gás medido, de maneira a se obter um fluxo mensurável no fluxômetro de bolhas. Foram realizados 6 ensaios para cada gás medido, de tal modo que o valor obtido é a média entre os observados. Foi também assegurada a reprodutibilidade dos experimentos, fazendo-se determinações do coeficiente de permeabilidade para membranas preparadas em diferentes experimentos.

A partir dos dados de pressão e fluxo, pode-se calcular o coeficiente de permeação, através da expressão:

$$P = \frac{V(\text{mL}) \cdot e(\text{cm})}{t(\text{s}) \cdot A(\text{cm}^2) \cdot P(\text{Kg/cm}^2) \cdot 78,5}$$

Onde : V = 0,1 mL

e = espessura da membrana

t = tempo para bolha percorrer 0,1 mL

A = área da câmara de permeação e da membrana (9,62 cm<sup>2</sup>)

P = leitura da pressão no manômetro (Kg/cm<sup>2</sup>)

78,5 = fator de conversão para cmHg

O coeficiente de permeabilidade P é expresso em barrers  $10^{-10}[\text{cm}^3(\text{NTP}).\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg}]$ .

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Obtenção dos filmes de siliconas policíclicas

Os filmes de siliconas policíclicas foram preparados através de reações de hidrossililação catalisadas por complexo de  $Pt^{2+}$ . Como descrito no item 1.1.3., este tipo de reação tem a vantagem de poder ser conduzida a temperaturas relativamente baixas, ou mesmo à temperatura ambiente. Para alguns sistemas, a reação de hidrossililação pode ser efetuada na ausência de solvente.

### 4.2. Caracterização da estrutura molecular

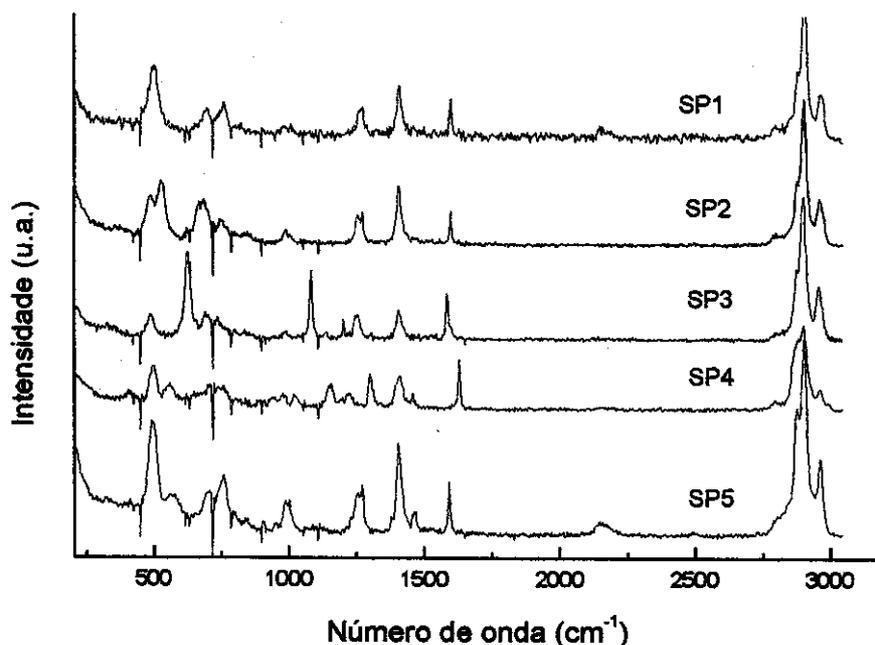
A estrutura molecular das siliconas policíclicas obtidas na forma de filmes foi caracterizada por espectroscopia vibracional e por ressonância nuclear magnética de sólidos, para o núcleo de  $^{29}Si$ , através da técnica de rotação no ângulo mágico, RMN MAS  $^{29}Si$ .

A natureza dos materiais obtidos dificultou a obtenção de espectros infravermelho por transmitância ou absorbância, com boa resolução. Na caracterização dos materiais obtidos, os modos vibracionais dos grupos C=C e Si-H receberam atenção especial, pois através da detecção destas espécies e da intensidade relativa destes modos, pode-se avaliar o desempenho da reação de hidrossililação. O  $\nu_{C=C}$  é de baixa intensidade no espectro infravermelho, e mais intenso no espalhamento Raman. Por outro lado, o  $\nu_{Si-H}$  é muito intenso no infravermelho e pouco intenso no Raman.

Levando em consideração o exposto acima, optou-se pelo espalhamento Raman como uma das técnicas utilizadas na caracterização da estrutura molecular das siliconas policíclicas. Alguns fundamentos do princípio desta técnica encontram-se no Anexo I.

#### 4.2.1. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para as siliconas policíclicas SP encontram-se na Figura 4.



**Figura 4:** Espectros Raman dos filmes de siliconas policíclicas.

Para SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub> e SP<sub>5</sub> pode-se observar a presença da banda de  $\nu_{C=C}$  na região de 1591 a 1597  $\text{cm}^{-1}$ . A presença do átomo de silício ligado diretamente à insaturação desloca a absorção do grupo vinila para regiões de menor número de onda, em relação aos análogos orgânicos. Isso ocorre pois sendo o silício um átomo menos eletronegativo que o carbono, e havendo orbitais 3d vazios no primeiro, com simetria adequada à interação com a nuvem  $\pi$  da dupla ligação, ocorre um deslocamento parcial de densidade eletrônica  $\pi$  ao orbital 3d (interação  $d-\pi$ ), enfraquecendo assim a ligação C=C [29].

Já para o material SP<sub>4</sub>, obtido a partir do monômero tetraalilsilano, observa-se o espalhamento referente ao  $\nu_{C=C}$  em 1629  $\text{cm}^{-1}$ . Neste caso, a

insaturação se encontra afastada do átomo de silício por um grupo  $\text{CH}_2$ , o que é suficiente para que a banda não seja muito deslocada. Para  $\text{SP}_3$ , o espalhamento observado em  $1584\text{ cm}^{-1}$  é característico do  $\nu\text{C}=\text{C}$  de anéis aromáticos, não sendo observado espalhamento na região de grupos Si-vinila, até o limite de detecção da técnica, o que pode sugerir uma incorporação quase completa dos grupos vinila do monômero  $\text{D}_4^{\text{V}}$ . Para este material pode-se observar ainda outros espalhamentos característicos do anel aromático, como  $\nu\text{C}-\text{C}$  em  $1082\text{ cm}^{-1}$  e deformação do anel no plano em  $623\text{ cm}^{-1}$  [30].

A presença dos  $\nu\text{C}=\text{C}$  observados em  $\text{SP}_1$ ,  $\text{SP}_2$ ,  $\text{SP}_4$  e  $\text{SP}_5$ , indica a existência de grupos vinila ou alila livres no material, significando que nem todos os grupos funcionais foram incorporados à estrutura da rede polimérica pela reação de hidrossililação. Isto foi posteriormente confirmado pela análise por RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ . Uma outra evidência de reação incompleta é a presença da banda de  $\nu\text{SiH}$  em  $2141$  e  $2159\text{ cm}^{-1}$  para os filmes  $\text{SP}_1$  e  $\text{SP}_5$ , respectivamente.

Comparando-se as intensidades relativas entre as bandas do  $\delta\text{CH}_2$  na região de  $1400\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$  e do  $\nu\text{C}=\text{C}$  na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , pode-se dizer que em  $\text{SP}_2$  a reação de hidrossililação foi mais efetiva, restando uma menor quantidade de grupos vinila, enquanto que  $\text{SP}_4$  apresentou a maior quantidade relativa destes grupos, podendo-se supor que neste material a reação foi menos efetiva.

A existência de grupos funcionais livres era de certa forma esperado, já que os monômeros envolvidos na reação são volumosos, podendo-se supor algum impedimento estérico na aproximação das funções reativas ao centro catalítico durante o crescimento da rede polimérica, ou até mesmo da aproximação concomitante de grupos  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{Si}-\text{H}$ .

A obtenção de redes poliméricas com menor grau de reticulação do que o previsto pelo número de grupos funcionais dos monômeros envolvidos foi também descrita por Kidera e colaboradores [31]. Partindo-

se de poli(óxido de propilenoglicol), PPG, e de isocianatos bi e trifuncionais como reticulantes, foi observado a formação de clusters maiores do que os previstos, indicando a presença de segmentos lineares no material. Isto foi explicado pela desigualdade de reatividade dos grupos funcionais dos isocianatos, nos quais, a partir da reação de dois destes grupos, a reatividade do terceiro é diminuída devido a impedimentos estéricos. Uma análise similar pode ser aplicada no caso das siliconas policíclicas, uma vez que estas são obtidas a partir de monômeros tetrafuncionais. No caso dos materiais obtidos a partir de um dos componentes com funcionalidade igual a dois, SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub>, a incorporação dos grupos funcionais foi maior, devido ao menor grau de restrições impostas na formação das referidas redes.

As atribuições dos principais espalhamentos observados nos espectros Raman dos filmes se encontram na Tabela 3.

**Tabela 3:** Atribuição das principais bandas de espalhamento do espectro Raman para os filmes de siliconas SP.

SP <sub>1</sub>	SP <sub>2</sub>	SP <sub>3</sub>	SP <sub>4</sub>	SP <sub>5</sub>	Atribuição <sup>30, 32-34</sup>
2965	2955	2956	2960	2963	$\nu_s$ C-H (CH <sub>3</sub> )
2903	2900	2900	2901	2902	$\nu_a$ C-H (CH <sub>3</sub> )
2141	--	--	--	2159	$\nu$ Si-H
1597	1595	1584	1629	1591	$\nu$ C=C
1407	1402	1405	1410	1404	$\delta$ CH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )
1274	1296	1255	1297	1269	$\delta$ CH (CH <sub>3</sub> )
	1252			1253	
--	--	1082	--	--	$\nu$ C-C (fenila)
695, 761	677, 750	692	757	696, 758	$\nu$ Si-C
--	--	623	--	--	$\delta$ C-C (fenila)
--	527	--	--	--	$\nu$ Si-O-Si (linear)
503	484	487	495	491	respiração do ciclo D <sub>4</sub>

Para todos os filmes observou-se ainda na região de 484-503  $\text{cm}^{-1}$  a presença de um espalhamento associado ao modo de respiração do anel tetrassiloxano, banda  $D_1$ , constituinte do esqueleto base da rede, similar aos encontrados em silicatos inorgânicos [33, 34].

Segundo Li e King [33], o deslocamento das bandas associadas ao grupo Si-O-Si para números de onda menores está relacionado à formação de uma rede mais aberta e a uma estrutura menos tensionada, o que facilita as vibrações. Comparando-se os valores das bandas  $D_1$ , pode-se observar que para os filmes  $SP_2$  e  $SP_3$ , os espalhamentos se encontram em números de ondas menores, o que concorda com o fato destes materiais serem formados por um monômero tetrafuncional e outro difuncional, gerando assim uma rede mais aberta, se comparada aos demais, obtidos a partir de dois monômeros tetrafuncionais. Interessante é se notar que em  $SP_2$  este espalhamento foi desdobrado em 484 e 527  $\text{cm}^{-1}$ , sendo o segundo atribuído ao segmento linear dissiloxano do monômero TMDS [35].

A presença de “picos negativos” nos espectros Raman é atribuída a problemas relacionados ao equipamento.

#### 4.2.2. Ressonância magnética nuclear

RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  é uma técnica muito útil na caracterização da estrutura molecular de materiais contendo Si, principalmente devido à grande sensibilidade às mudanças de ambiente químico, com uma janela variando entre -200 e 200 ppm em relação ao TMS [36].

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de RMN  $^{29}\text{Si}$ , com rotação do ângulo mágico, RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , afim de se diminuir o alargamento dos picos devido às interações anisotrópicas, as quais são descritas por uma função do tipo  $(3 \cos^2\theta - 1)$ , que se anula quando  $\theta = 54,74^\circ$ , isto é, o ângulo mágico [36]. Esta técnica permite uma análise quantitativa das

espécies presentes, através das integrais dos picos, uma vez que não se efetua a transferência de polarização de outros núcleos para o silício, e desde que haja tempo de pulso e de espera suficientes para a relaxação de todos os núcleos. Outras informações sobre esta técnica encontram-se no Anexo II.

Para verificar a adequação do tempo de espera utilizado nas análises, foram realizados experimentos variando-se este parâmetro em 2, 10 e 60 min, sendo obtidos espectros muito semelhantes, sem variações significativas nos valores dos deslocamentos e das integrais dos picos. Dessa forma, adotou-se como tempo de espera para todas as análises o valor de 10 min, o que permitiu a análise quantitativa dos espectros.

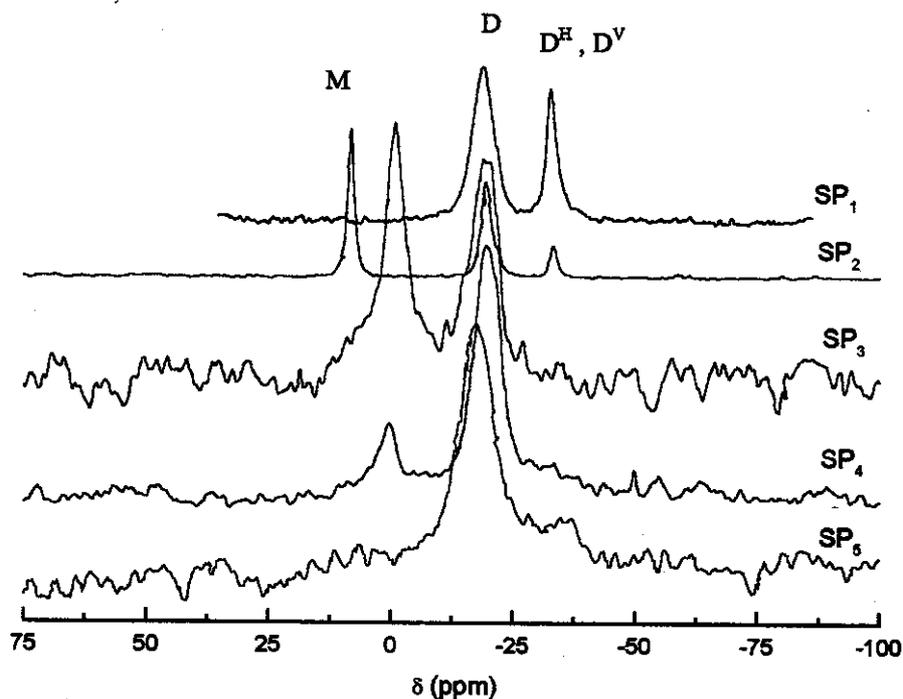
Na Tabela 4 encontram-se os valores de deslocamentos químicos para espécies moleculares utilizadas como modelos para as atribuições efetuadas, onde Vi = vinila, All = alil, Et = etila e Me = metila.

**Tabela 4:** Deslocamentos químicos de espécies moleculares modelos.

Unidade	Notação do mero	$\delta$ (ppm) <sup>22-24, 25, 28</sup>
MeEtSi(O-) <sub>2</sub>	D	-19 → -23,5
MeViSi(O-) <sub>2</sub>	D <sup>V</sup>	-32
Me(H)Si(O-) <sub>2</sub>	D <sup>H</sup>	-32 → -33
Me <sub>2</sub> EtSiO-	M	6,1 → 9,8
Me <sub>2</sub> (H)SiO-	M <sup>H</sup>	-5,3 → -7,6
Me <sub>2</sub> EtSiPh	--	-1
Me <sub>2</sub> (H)SiPh	--	-17
Et <sub>(x)</sub> All <sub>(4-x)</sub> Si	--	+0,08 → -1,98
Et <sub>(x)</sub> Vi <sub>(4-x)</sub> Si	--	-10,7 → -30,3

Na Figura 5 encontram-se os espectros de RMN MAS <sup>29</sup>Si para as siliconas policíclicas. Pode-se observar para todos os materiais a presença de um pico intenso na região de -19 ppm, atribuído a meros do tipo D [22],

ou seja  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)(-\text{CH}_2\text{CH}_2)-\text{O}-$ , os quais são gerados a partir da incorporação dos monômeros cíclicos  $\text{D}_4^{\text{V}}$  e/ou  $\text{D}_4^{\text{H}}$  à estrutura da rede polimérica. Como todas as siliconas policíclicas possuem em sua composição pelo menos um monômero cíclico, este pico é observado em todos os espectros.



**Figura 5:** Espectros de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  dos filmes SP.

Nos espectros de  $\text{SP}_1$ ,  $\text{SP}_2$  e  $\text{SP}_5$  pode-se observar a presença de um sinal na região de  $-32$  ppm atribuído a segmentos do tipo  $\text{D}^{\text{V}}$  ou  $\text{D}^{\text{H}}$  [22], ou seja, a ambientes químicos de Si contendo grupos funcionais SiH e/ou SiVi que não foram incorporados à estrutura da rede. A ausência deste sinal para  $\text{SP}_3$  e  $\text{SP}_4$  concorda com a análise realizada por espectro Raman, onde não se observou a presença do  $\nu\text{SiH}$  proveniente do monômero  $\text{D}_4^{\text{H}}$  em  $\text{SP}_4$ , e confirma que a atribuição do  $\nu\text{C}=\text{C}$ , observada para  $\text{SP}_3$  no espectro Raman, corresponde ao anel fenila do monômero DSB.

A análise da integral dos picos no espectro de SP<sub>1</sub> indica que 65% dos grupos funcionais dos monômeros participaram da reação de hidrossililação.

Para SP<sub>2</sub>, observou-se ainda a presença de um pico em 7,0 ppm, atribuído aos segmentos do tipo M, ou seja, de  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$  provenientes da incorporação do monômero TMDS à rede. Além disso, não foi observado pico na região de -4,8 ppm atribuído ao grupo  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  do monômero TMDS [23], o que indica uma reação completa do mesmo. Através da integral dos picos, determinou-se que 90% dos grupos funcionais presentes no material foram incorporados à rede polimérica.

Para SP<sub>3</sub>, observou-se além do pico em -18 ppm, um segundo sinal intenso em -1 ppm, atribuído aos segmentos  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-$ , gerados pela incorporação do monômero DSB [25]. Para este material a porcentagem de grupos funcionais que participaram efetivamente da formação da rede foi de aproximadamente 100%, o que concorda com a análise efetuada por espalhamento Raman.

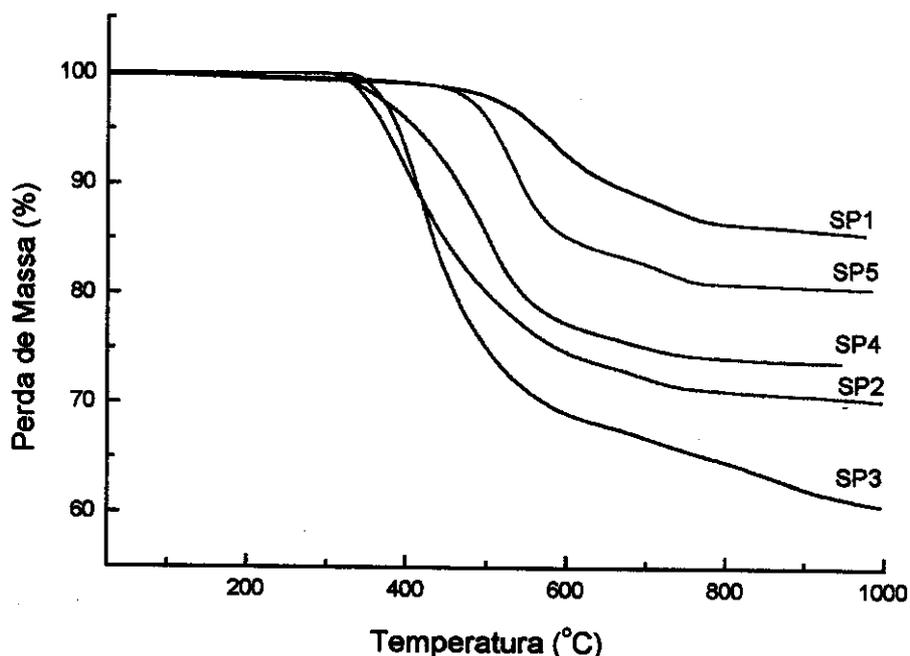
No espectro de SP<sub>4</sub>, a reação de 1, 2, 3 ou 4 grupos alila do monômero TAS, gera picos na região de +0,08 a -1,98 ppm [28]. No entanto, o pico observado no espectro é largo, compreendendo toda essa região, não sendo possível calcular a porcentagem de grupos funcionais incorporados à rede polimérica. Pode-se dizer apenas que praticamente todo o monômero D<sub>4</sub><sup>H</sup> foi incorporado, devido à ausência do pico em -32 ppm, e pela análise efetuada anteriormente por espectro Raman.

Para SP<sub>5</sub>, a incorporação de 1, 2 ou 3 vinilas do monômero TVS gera picos em -24, -17 e -10 ppm [24], respectivamente, enquanto que a incorporação do monômero D<sub>4</sub><sup>H</sup> gera um pico em -19 ppm. Assim, o sinal largo centralizado em -18 ppm se deve a contribuições destes núcleos, não sendo também possível avaliar as quantidades relativas de cada um deles separadamente.

### 4.3. Análise do comportamento térmico

#### 4.3.1. Análise termogravimétrica

Na Figura 6 encontram-se as curvas termogravimétricas obtidas para as siliconas policíclicas.



**Figura 6:** Curvas termogravimétricas obtidas para os filmes de siliconas policíclicas.

O início do processo de degradação térmica de polissiloxanos lineares é atribuído principalmente a reações de degradação que ocorrem como consequência de rearranjos inter e intracadeias [8], gerando espécies cíclicas voláteis, as quais são extrusadas do material, como descrito no item 1.1.2. No entanto, para sistemas onde a mobilidade das cadeias é diminuída, o mecanismo de degradação pode ocorrer de modo diferente.

Num estudo realizado por Ikeda e colaboradores [10], em poli(silarilenossiloxanos), que apresentam grupos arilas alternados ao oxigênio na cadeia principal do polímero, foi observado que o processo de degradação é determinado por fatores energéticos, e mais precisamente pela energia de ligação. Este processo favorece a clivagem inicialmente das ligações Si-CH<sub>3</sub> (Ea 39±1Kcal/mol), seguida da cisão da ligação Si-fenila (Ea 45±2Kcal/mol), enquanto que a ligação Si-O, por possuir uma maior energia de ligação, é clivada posteriormente [10].

No caso destas redes de siliconas policíclicas, a mobilidade dos segmentos contendo Si-O-Si deve ficar comprometida pela união dos ciclos tetrafuncionais. Este fator, associado à ausência de grupos nucleófilos em finais de cadeias, como por exemplo o =SiOH presente em algumas siliconas lineares, deve minimizar a sua importância no processo de degradação térmica das siliconas policíclicas. Por outro lado, a dependência deste processo com os fatores descritos por Ikeda e colaboradores [10] também não foi claramente observado. Numa análise geral, pode-se observar duas etapas não muito distintas de perda de massa, em faixas de temperaturas relativamente largas, sendo a primeira, entre 370° e 570°C, que deve estar relacionada principalmente a perda de grupos -CH<sub>3</sub> como CH<sub>4</sub>, e uma segunda, a partir de 570 °C, que pode ser atribuída à reestruturação do esqueleto básico da rede, acompanhada do processo de mineralização do material [12]. Este processo gera como resíduos oxicarbeto de silício, SiC<sub>x</sub>O<sub>4-x</sub> [37].

Entretanto, a análise das curvas termogravimétricas evidenciou que todos os materiais apresentaram uma boa estabilidade térmica, sendo o início do processo de degradação observado acima de 300 °C. Os materiais SP<sub>1</sub> e SP<sub>5</sub> apresentaram temperatura inicial de degradação maior. Pode-se observar ainda que a porcentagem final de resíduos foi, de um modo geral, inversamente proporcional a porcentagem de grupos orgânicos e diretamente proporcional à quantidade de monômeros de siloxanos cíclicos

presentes nos materiais, descrita na Tabela 2, item 3.2, os quais contribuem diretamente à formação do oxycarbeto de silício residual,  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ .

Vale ressaltar que em redes poliméricas obtidas a partir de PDMS linear, a presença de segmentos de siloxanos relativamente longos entre os pontos de reticulação permite a ocorrência de rearranjos intercadeias, o que leva a uma pequena perda de 3 a 5% de massa a temperaturas próximas a 200 °C. Assim, os materiais obtidos neste trabalho, apresentam basicamente as características físicas e químicas de siliconas, mas um melhor desempenho em relação à estabilidade térmica que os materiais convencionais obtidos a partir de PDMS.

#### 4.3.2. Análise dinâmico mecânica

Na técnica de análise dinâmico-mecânica, DMA, uma pequena tensão mecânica oscilatória é aplicada a um sólido ou a um líquido viscoso, e a deformação resultante é medida em função da temperatura ou frequência. Através deste experimento obtêm-se informações sobre os parâmetros dinâmicos-mecânicos, isto é, o módulo de armazenamento,  $E'$ , relacionado à energia potencial armazenada, o módulo de perda,  $E''$ , relacionado à energia dissipada como calor quando o material é deformado e a  $\tan \delta$ , a qual é uma razão entre a energia dissipada e a armazenada [38].

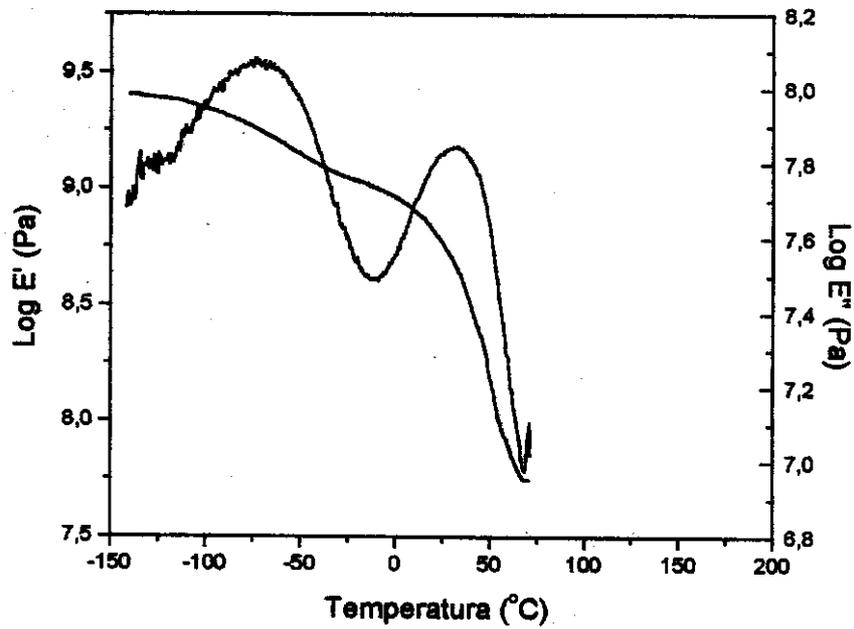
Na região onde a curva do módulo de armazenamento em função da temperatura apresenta um ponto de inflexão, as curvas do módulo de perda e da  $\tan \delta$  apresentam um máximo. Esta região é chamada de transição vítrea ( $T_g$ ), onde o módulo  $E'$  varia aproximadamente de  $10^9$  Pa no estado vítreo para aproximadamente  $10^6$  Pa no estado elastomérico. Para polímeros amorfos, o máximo observado na curva do  $\log E'' \times T$  a valores mais elevados de temperatura é denominado alfa, e está associado

à Tg do material. Outros picos observados a temperaturas abaixo da Tg podem ser associados a transições secundárias, conhecidas como  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc, as quais envolvem movimentos das cadeias laterais ou de pequenos segmentos da cadeia principal [38, 39].

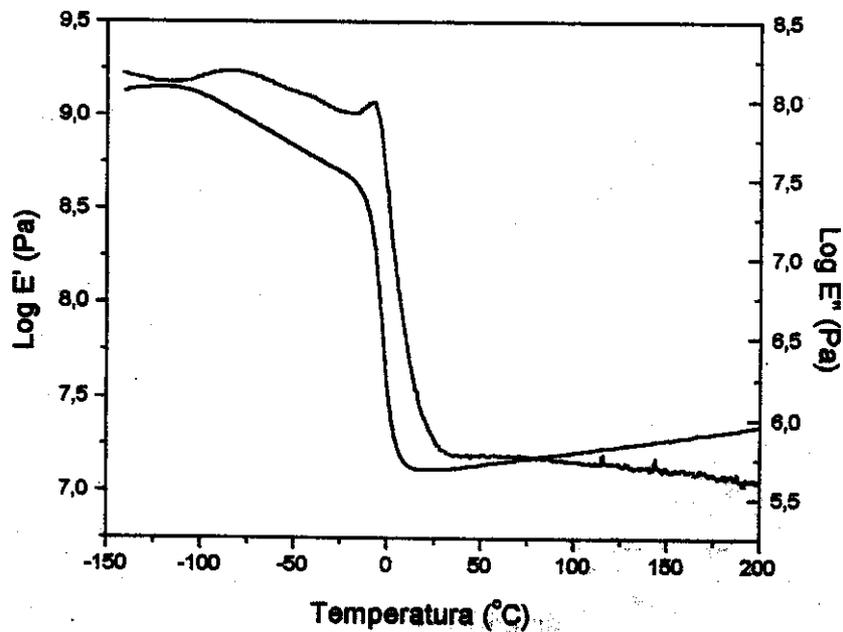
As transições em polímeros são processos de relaxação, onde o tempo de relaxação para o movimento de parte ou de toda a cadeia polimérica, para ser observado, deve ser comparável com a escala de tempo do experimento. Muitos tipos de movimentos moleculares dão origem a transições ou relaxações de diferentes tipos, sendo seus efeitos manifestados por anomalias no comportamento físico ou mecânico do material ou pela absorção de energia pelo polímero. Assim, devem ser observados efeitos para cada tipo de movimento molecular no material. Vale ressaltar que não existe um único tempo de relaxação para o processo de transição, sendo necessários geralmente um espectro largo de tempos de relaxação para se adequar às observações experimentais [40].

A largura da transição é proporcional ao número de processos de relaxação que ocorrem no material, e ao tempo de relaxação relacionado a cada um dos processos. Segmentos com diferentes conformações, mobilidades ou ambientes químicos, possuem modos de relaxação diferentes, ou o mesmo modo, mas com tempos de relaxação diferentes, o que resulta numa faixa de distribuição de tempos de relaxação, causando assim o alargamento da transição. Pode-se dizer então que a presença de transições vítreas largas indicam a existência de heterogeneidades de estruturas no material.

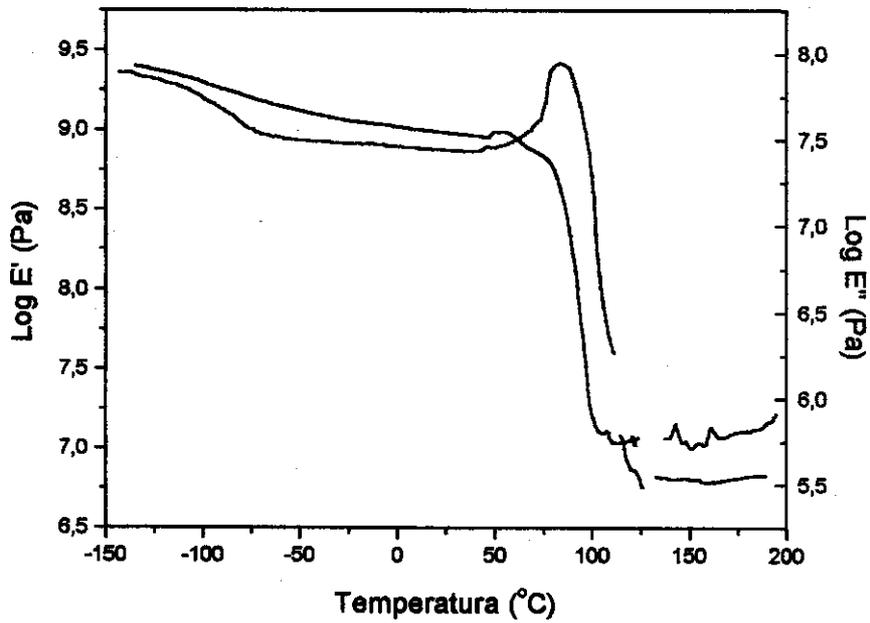
As curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura, para os filmes SP encontram-se nas Figuras 7 a 11.



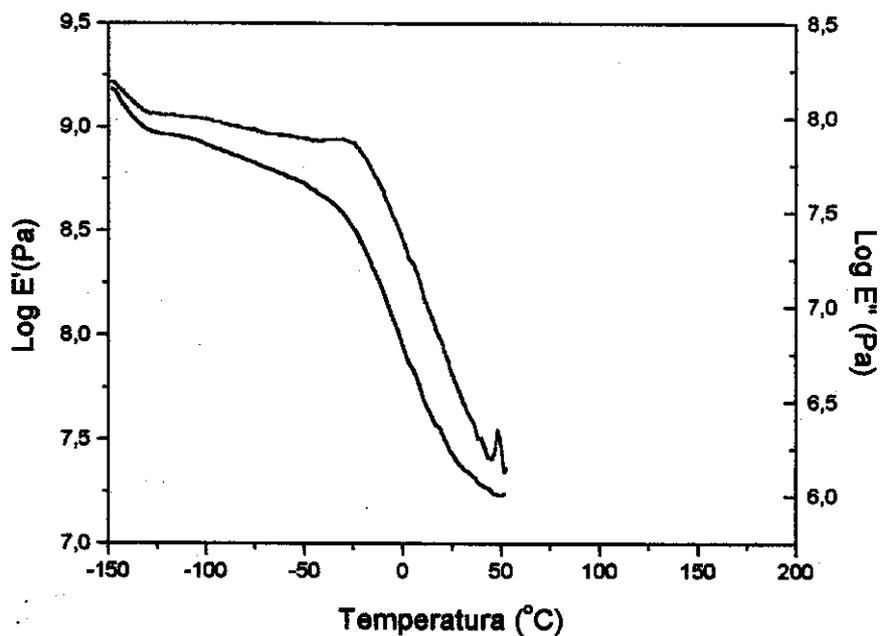
**Figura 7:** Curvas de módulo de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP<sub>1</sub>.



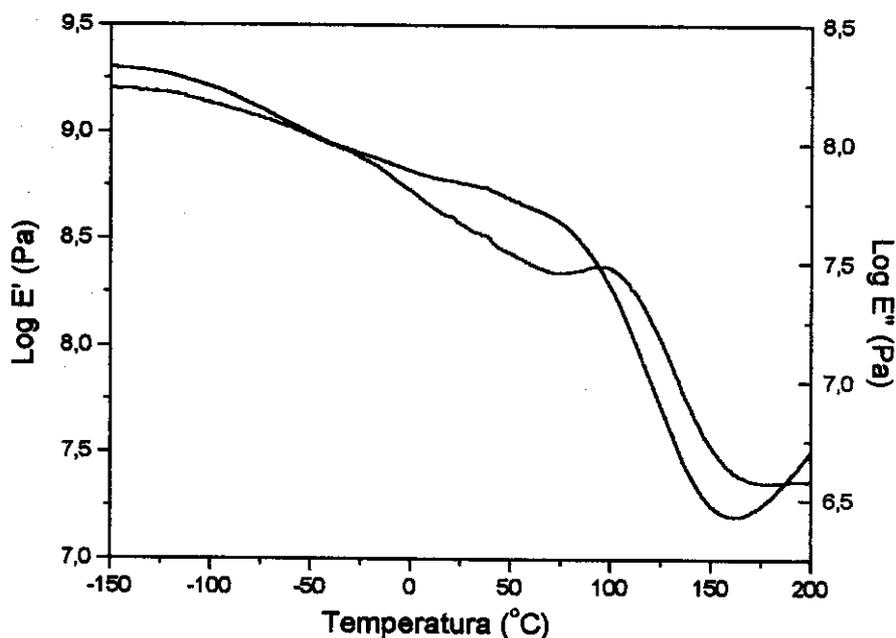
**Figura 8:** Curvas de módulo de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP<sub>2</sub>.



**Figura 9:** Curvas de módulo de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP<sub>3</sub>.



**Figura 10:** Curvas de módulo de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP<sub>4</sub>.



**Figura 11:** Curvas de módulo de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , em função da temperatura à frequência fixa de 1 Hz para SP<sub>5</sub>.

Na tabela 5 encontram-se descritas as faixas de temperatura onde foram observadas transições nos materiais e o valor do  $\log E'$  à temperatura de 25 °C.

**Tabela 5:** Temperatura de transição e valor do módulo de armazenamento à temperatura de 25 °C.

Filme	Temperatura de Transição (°C)	Log $E'$ (Pa, 25°C)
SP <sub>1</sub>	-115 a -32 ; 0 a 51	8,8
SP <sub>2</sub>	-105 a -58 ; -15 a -4	5,9
SP <sub>3</sub>	-139 a -77; 59 a 95	9,0
SP <sub>4</sub>	-124 a -75 ; -41 a -18	7,4
SP <sub>5</sub>	-93 a -1 ; 77 a 110	8,8

Para as siliconas policíclicas SP<sub>1</sub> e SP<sub>5</sub> pode-se observar nas Figuras 7 e 11 a presença de duas transições vítreas largas, indicando a existência de heterogeneidades nos materiais, as quais, geralmente, estão associadas à existência de separação de fases no sistema. No entanto, através da análise por microscopia eletrônica de varredura, item 4.4, não foi observada evidências de separação de fases, para nenhum dos filmes SP. Para SP<sub>4</sub>, Figura 10, pode-se observar um pequeno máximo na curva do Log E'' na região de -41 a -18 °C, referente à transição vítrea deste material. No entanto, uma melhor observação da curva sugere um comportamento mais complexo, onde o módulo de armazenamento apresenta um decaimento contínuo até a região da T<sub>g</sub>, o que indica a existência de grupos ou segmentos relaxando a partir de -124 °C. Este comportamento, como os anteriores, indica a existência de heterogeneidades no material.

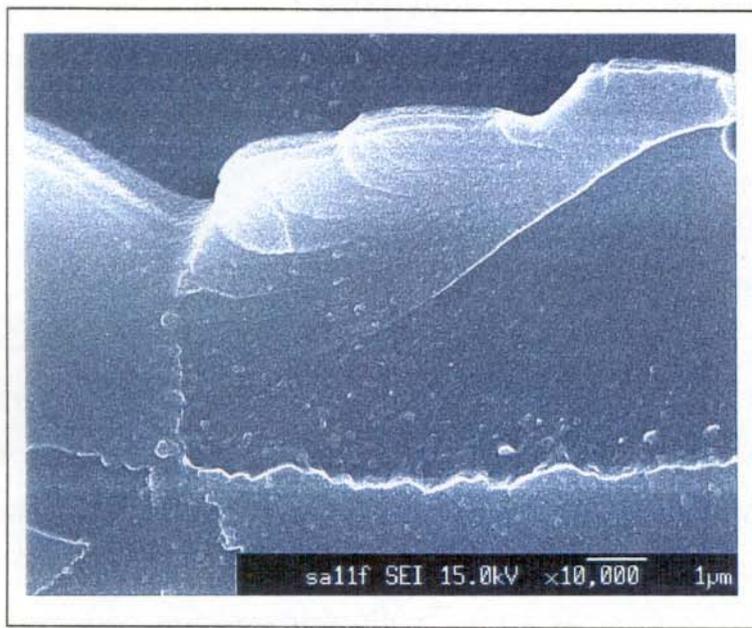
Para SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub>, Figuras 8 e 9, respectivamente, também se pode observar a presença de duas transições, uma primeira mais larga e pouco intensa, e uma segunda mais estreita e intensa (T<sub>g</sub>), o que indica que estes materiais foram obtidos com um maior grau de homogeneidade de estruturas químicas quando comparado aos anteriores.

No caso das siliconas policíclicas as heterogeneidades podem ser atribuídas a microdomínios com diferentes graus de conexão entre ciclos, uma vez que microregiões com diferentes graus de reticulação devem apresentar mobilidades diferentes. Esta hipótese concorda com as análises efetuadas anteriormente por RMN <sup>29</sup>Si e Raman, as quais evidenciaram a presença de grupos funcionais livres no material. Os materiais SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub> apresentaram a maior porcentagem de incorporação de grupos funcionais, o que justifica a existência de uma maior homogeneidade de estruturas químicas, concordando com a presença de transições vítreas mais estreitas. Já SP<sub>1</sub>, SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub> apresentaram na análise estrutural, evidências de uma maior porcentagem de grupos funcionais livres na rede polimérica, o que concorda com as heterogeneidades observadas pela técnica de DMA.

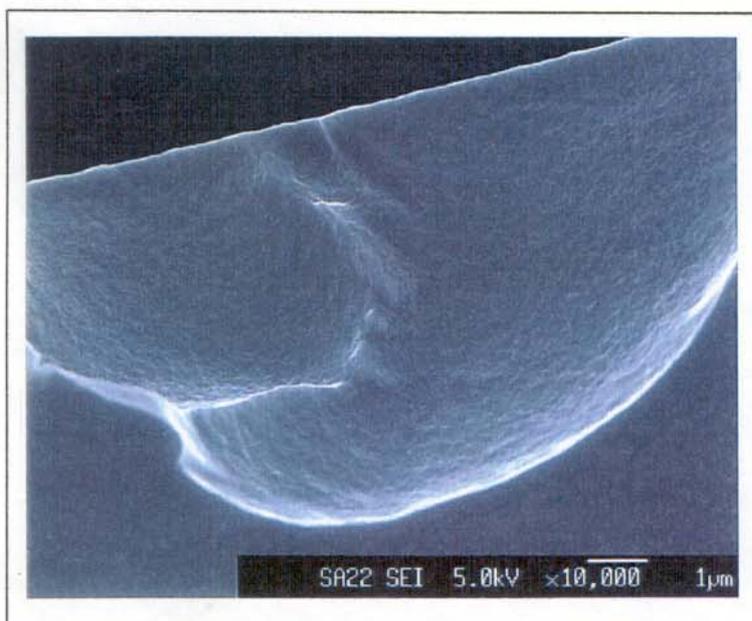
As siliconas policíclicas apresentaram características físicas distintas, o que pode ser relacionado com as estruturas dos monômeros constituintes dos mesmos. Pode-se utilizar os valores de  $\text{Log } E'$ , Tabela 5, para uma análise comparativa, uma vez que estes concordam com as características macroscópicas observadas para os materiais. As siliconas policíclicas  $SP_1$ ,  $SP_5$  e  $SP_3$  se apresentam no estado vítreo à temperatura ambiente, o que pode ser explicado pelo fato das duas primeiras serem constituídas por monômeros tetrafuncionais e no terceiro caso pela presença de um monômero rígido silfenileno conectando o ciclo de siloxano tetrafuncional. No caso de  $SP_2$ , seu comportamento elastomérico é devido, provavelmente, à grande flexibilidade do monômero dissiloxano. Já  $SP_4$  é constituído por dois monômeros tetrafuncionais e difere de  $SP_5$  apenas pela presença de um grupo  $\text{CH}_2$ , mas, diferentemente do primeiro, apresenta características elastoméricas à temperatura ambiente. Este comportamento pode ser atribuído a uma maior porcentagem de grupos funcionais alila não incorporados à rede polimérica, o que pode causar um aumento na fração de volume livre no material.

#### 4.4. Análise morfológica

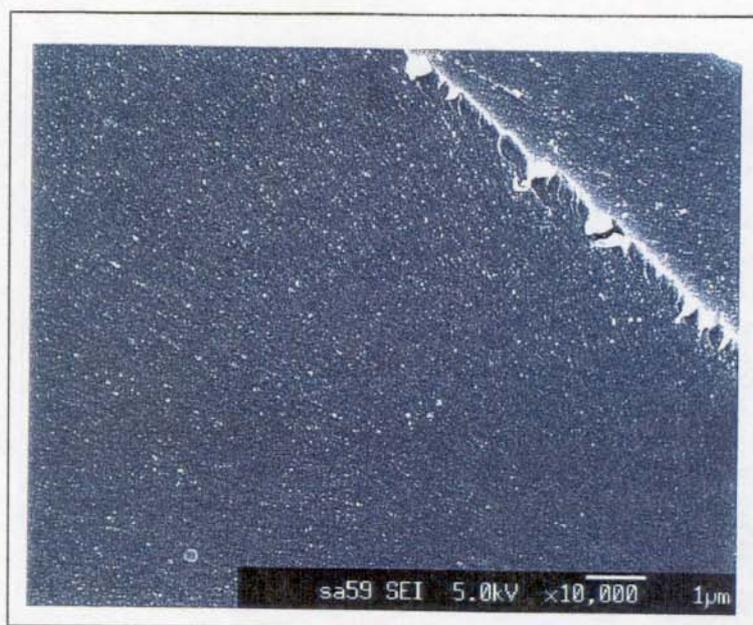
As fraturas dos filmes de siliconas policíclicas foram analisadas por FESEM, e encontram-se ilustradas nas Figuras 12 a 16.



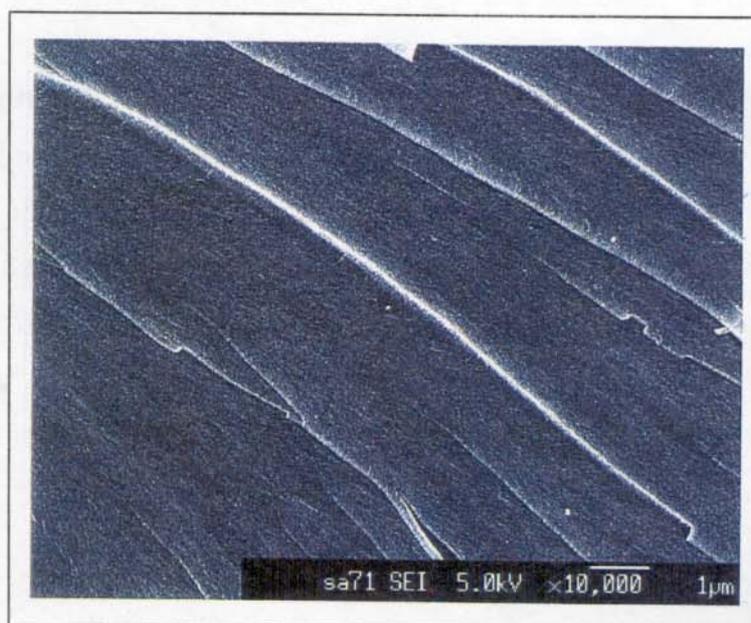
**Figura 12:** Micrografia do filme SP<sub>1</sub> com aumento de 10.000x.



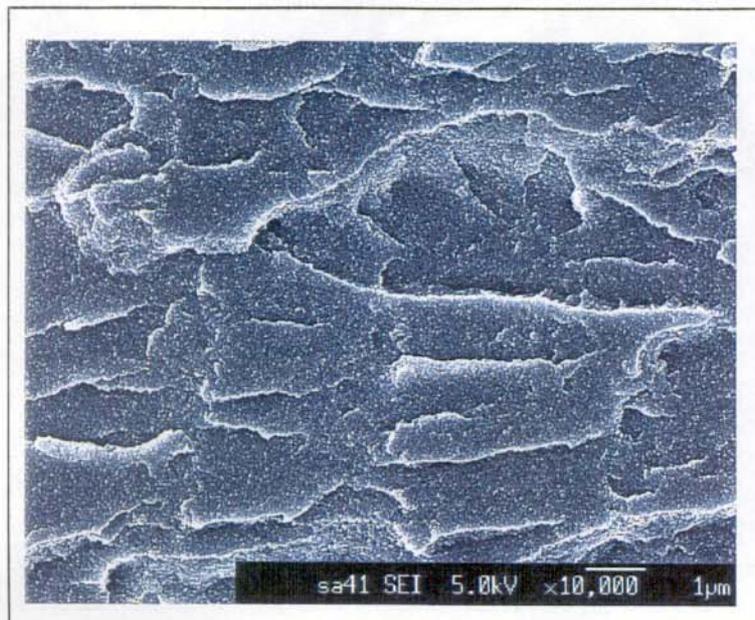
**Figura 13:** Micrografia do filme SP<sub>2</sub> com aumento de 10.000x.



**Figura 14:** Micrografia do filme SP<sub>3</sub> com aumento de 10.000x.



**Figura 15:** Micrografia do filme SP<sub>4</sub> com aumento de 10.000x.

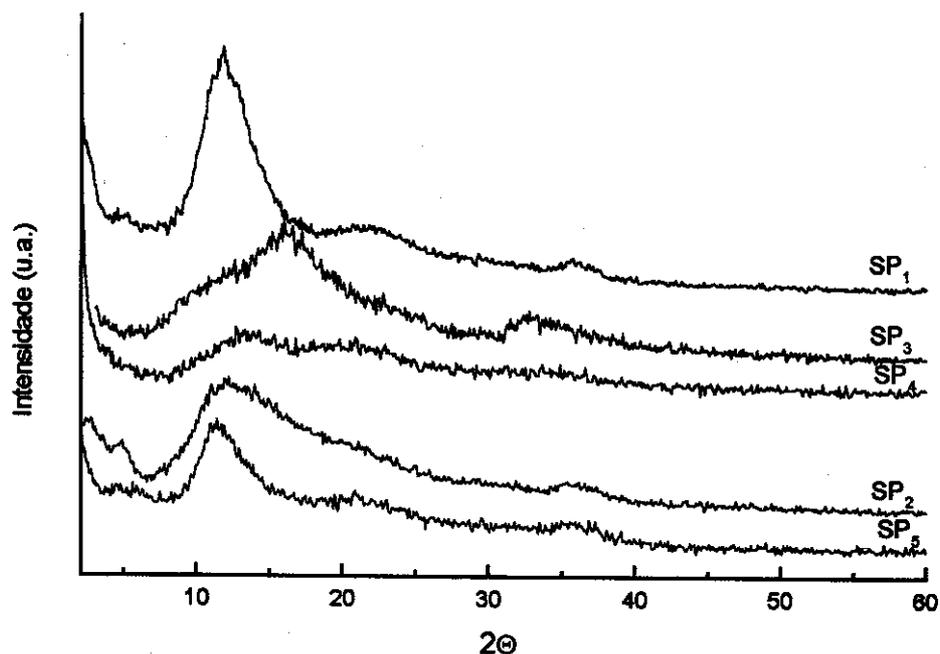


**Figura 16:** Micrografia do filme SP<sub>5</sub> com aumento de 10.000x.

Constatou-se nestas análises que todos os materiais apresentaram-se homogêneos, sem evidências de separação de fases ou de presença de poros. Este resultado reforça a proposição de que a presença de duas transições vítreas nos materiais não se deve à separação de fases, mas apenas à presença de microdomínios com diferentes estruturas ou ambientes químicos. Também não foram observadas trincas nas fraturas, as quais se apresentaram lisas e em muitos casos arredondadas, características marcantes de siliconas.

#### 4.5. Análise por difratometria de raios-X

Os filmes de siliconas policíclicas foram analisados por difratometria de raios-X, DRX, sendo os difratogramas mostrados na Figura 17.



**Figura 17:** Difratogramas de raios-X obtidos para os filmes de siliconas policíclicas.

Através da análise dos difratogramas pode-se observar que os filmes se comportam tipicamente como amorfos, conforme esperado, uma vez que a conexão dos ciclos pode ocorrer em todas as direções, gerando um material altamente e aleatoriamente reticulado. No entanto, pode-se observar principalmente para SP<sub>1</sub> e SP<sub>5</sub> a existência de algum tipo de organização, com halo amorpho mais intenso correspondente a distâncias de correlação de aproximadamente 7 Å.

#### 4.6. Análise por SAXS

A nanomorfologia dos filmes poliméricos foi estudada através da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), uma vez que esta permite a obtenção de informações sobre a existência de heterogeneidades eletrônicas no material da ordem de dezenas a centenas de angstroms.

Partículas ou heterogeneidades eletrônicas de dimensões nanométricas em uma amostra produzem espalhamento de raios-X a baixos ângulos, sendo a intensidade deste espalhamento diretamente proporcional à média quadrática das flutuações de densidade eletrônica. Quando se tem um conjunto de partículas idênticas, com determinada densidade eletrônica  $\rho$ , distribuídas numa matriz de densidade eletrônica uniforme  $\rho_0$ , apenas essa diferença de densidade, ou seja, a heterogeneidade eletrônica, é relevante para o espalhamento de raios-X [41].

A diferença de densidade eletrônica pode existir devido a partículas dispersas num meio homogêneo, como descrito acima, pela existência de fases distintas compostas por materiais com diferentes densidades eletrônicas, pela existência de poros que geram um contraste eletrônico em relação à matriz compacta, entre outros [41].

A intensidade do espalhamento de raios-X a baixo ângulo é definida em função do vetor de espaço recíproco do objeto espalhador, cujo módulo é dado por [42]:

$$|q| = (4\pi/\lambda) \cdot \text{sen}\theta, \text{ onde : } \lambda = 1,608 \text{ \AA} \text{ e } \theta = \text{ângulo de espalhamento.}$$

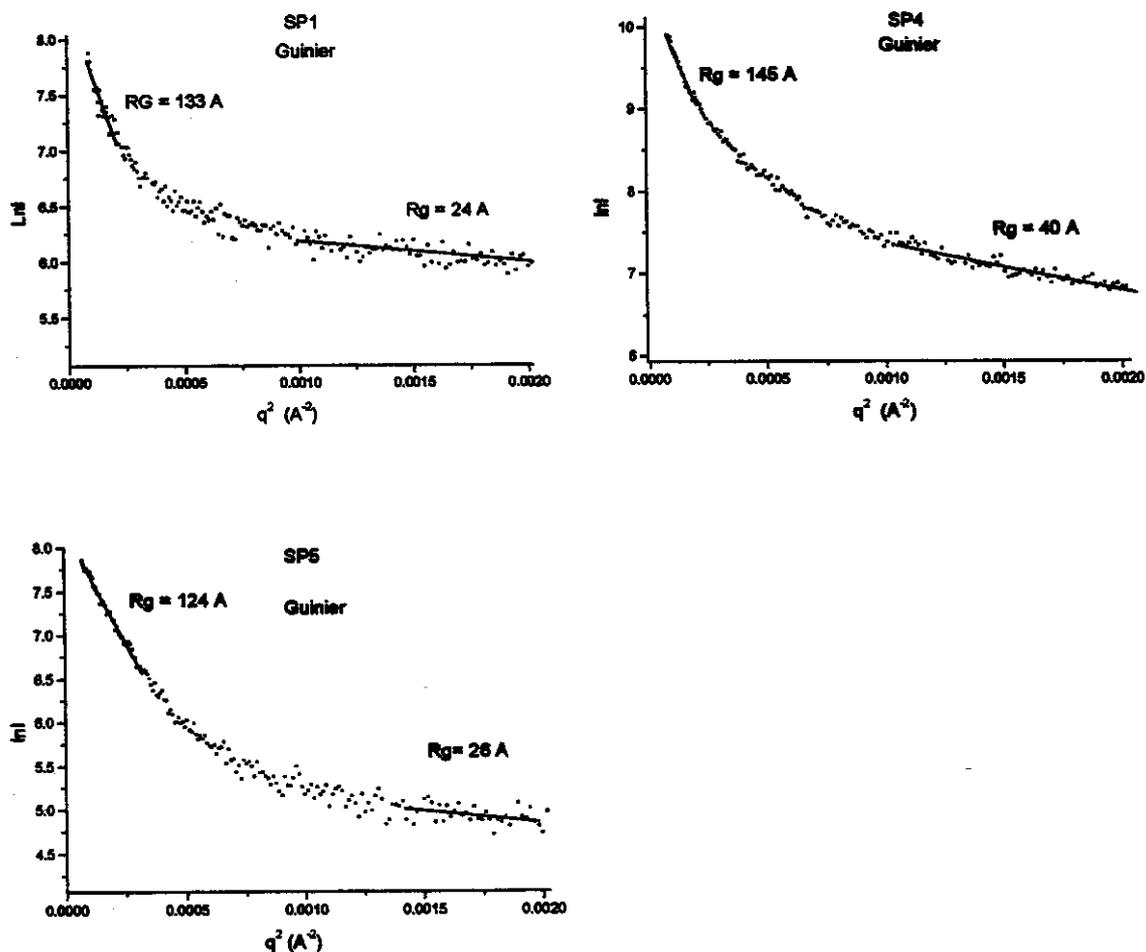
Através de uma aproximação gaussiana para a parte central da curva de espalhamento, conhecida como Lei de Guinier, válida para valores pequenos de  $q$ , pode-se calcular parâmetros relacionados ao tamanho dos centros espalhadores, como o raio de giro,  $R_g$  [43]:

$$I(q) = I(0) \exp(-Rg^2q^2/3)$$

O raio de giro,  $R_g$ , é obtido pela inclinação,  $\alpha$ , da região reta em  $q \rightarrow 0$ , num gráfico de  $\ln I \times q^2$ . No entanto, para que a lei de Guinier possa ser válida, parte-se do princípio de que as partículas ou os centros espalhadores sejam idênticos em tamanho, e que estejam suficientemente afastados uns dos outros e orientados ao acaso. No caso destas siliconas policíclicas, muito provavelmente, as duas primeiras condições não são satisfeitas. Assim, a análise da região de Guinier pode ser utilizada apenas como uma estimativa do tamanho dos centros espalhadores.

Para as amostras  $SP_2$  e  $SP_3$ , não foi observado espalhamento de raios-X a baixo ângulo. Esse comportamento pode sugerir que estes materiais não apresentam entidades espalhadoras, ou que estas se encontram fora da faixa de tamanhos observada na medida.

As amostras  $SP_1$ ,  $SP_4$  e  $SP_5$  apresentaram espalhamento de raios-X a baixo ângulo, e as curvas da região de Guinier encontram-se na Figura 18. Pode-se observar nestas curvas um perfil característico de sistemas polidispersos de centros espalhadores, isto é, os centros espalhadores não possuem um mesmo tamanho, e provavelmente não estão afastados uns dos outros, podendo ocorrer interferência nos espalhamentos. Assim, através da aproximação de Guinier, pode-se apenas fazer uma estimativa da faixa de distribuição dos tamanhos das entidades espalhadoras [43].



**Figura 18:** Curvas de SAXS na região de Guinier para os filmes SP<sub>1</sub>, SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub>.

Para as amostras SP<sub>1</sub>, SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub> as entidades espalhadoras de raios-X a baixo ângulo apresentam raios de giro nas faixas : 24 a 133 Å, 40 a 145 Å e 26 a 124 Å, respectivamente.

Urayama e colaboradores [44] descreveram o espalhamento de raios-X a baixo ângulo para redes de PDMS intumescidas, onde se observou a existência de heterogeneidades espaciais a longas distâncias, as quais foram atribuídas a uma distribuição não uniforme de reticulação, gerando

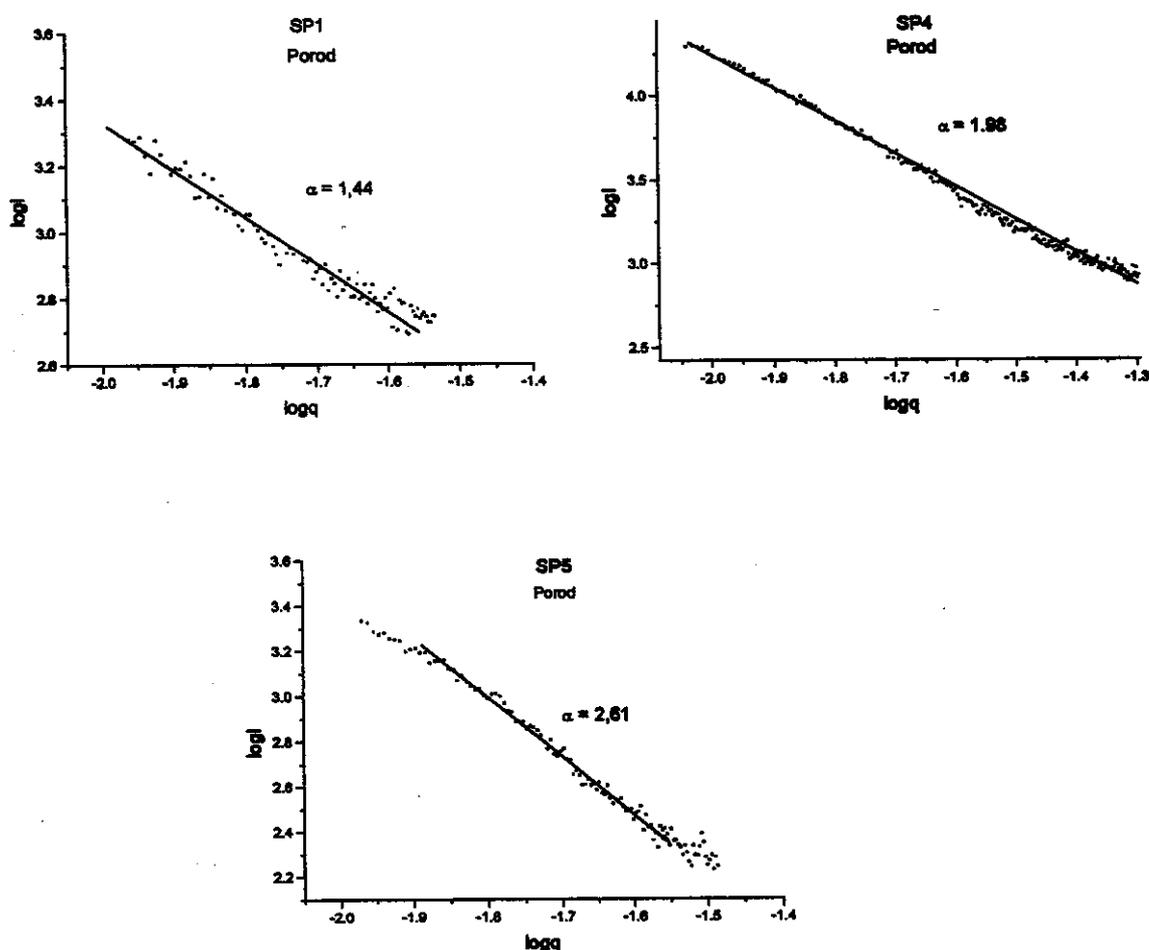
flutuações de conectividade entre as cadeias do polímero. Estas ocorrem devido a efeitos estéricos durante a reação de reticulação, restando grupos funcionais não incorporados à estrutura da rede polimérica, o que origina a flutuação da conectividade e portanto de densidade eletrônica ao longo da rede.

No caso das siliconas policíclicas estudadas, os filmes obtidos apresentaram-se homogêneos, com ausência de separação de fases, como foi observado na análise morfológica por FESEM, não sendo portanto esta a fonte do espalhamento. No entanto, através da análise por DMA, observou-se a existência de heterogeneidades na estrutura dos materiais, as quais foram atribuídas a diferentes graus de conexão entre os ciclos, o que foi também reforçado pelos resultados obtidos por RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS e Raman. Assim, como no caso das redes de PDMS, pode-se supor que nas siliconas policíclicas as regiões com menor “ grau reticulação” seriam mais ricas em grupos vinila, e portanto com menor grau de conectividade entre os ciclos, levando à existência de microdomínios com densidades eletrônicas diferentes, sendo uma fonte potencial para espalhamento de raios-X. Além disso, o material cresce como uma rede tridimensional, o que permite a existência de inúmeras conformações, gerando microdomínios com diferentes ambientes químicos e portanto, diferentes densidades eletrônicas.

Conforme descrito anteriormente, a estrutura das redes de siliconas policíclicas é constituída por arranjos aleatórios dos monômeros. Assim, seria razoável esperar que estes materiais sejam descritos por estruturas fractais, em função do caráter da formação da rede.

A dimensão fractal (D) é um parâmetro importante para quantificar o modo como as propriedades, massa (M) ou área superficial (A), de um objeto fractal variam com o comprimento ou com o raio de giro :  $M \sim r^{D_m}$  ou  $A \sim r^{D_s}$  [45,46]. Fractais de massa se assemelham a estruturas poliméricas com  $1 < D < 3$ . Quando D se aproxima de 1, um objeto linear é esperado, e, quando  $D = 3$ , o objeto é uniformemente denso.

A dimensão fractal é obtida analisando-se o regime de potência na região de Porod,  $Rg^{-1} \ll q \ll a^{-1}$ , onde  $I(q) \sim q^{-\alpha}$ . Para fractais de massa  $\alpha = Dm$ ,  $1 < \alpha < 3$ , e para fractais de superfície  $\alpha = 6 - Ds$ ,  $3 < \alpha < 4$  [45, 47, 48]. O espalhamento no regime de Porod depende apenas da estrutura geométrica da partícula no sistema. Este regime de potência é independente da forma e dos detalhes químicos de curta distância das partículas espalhadoras. As curvas de SAXS na região de Porod para as amostras SP<sub>1</sub>, SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub> encontram-se na Figura 19.



**Figura 19:** Curvas de SAXS na região de Porod para os filmes SP<sub>1</sub>, SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub>.

Como os valores de  $\alpha$  encontrados estão entre 1 e 3, estes materiais podem ser classificados como fractais de massa, os quais podem ser entendidos como estruturas poliméricas onde a massa varia proporcionalmente ao volume [45]. Isto significa que o material cresce com um certo volume livre em seu interior, o que tem implicações em propriedades como intumescimento, permeação, densidade, entre outras.

Segundo Martin e colaboradores [49], em geral, para objetos bidimensionais quando a dimensão fractal diminui a estrutura se torna menos ramificada, mais aberta, até  $D=1$ , onde o objeto se torna essencialmente uma linha. Este conceito pode ser empregado também para objetos tridimensionais.

Para os materiais pode-se observar um aumento no valor da dimensão fractal de  $SP_1$  a  $SP_5$ . Para  $SP_1$  se observa o menor valor de  $D$ , implicando em estrutura mais aberta, o que pode ser explicado por um maior impedimento estérico durante a reação de hidrossililação, uma vez que se tem dois monômeros cíclicos volumosos. Para  $SP_4$  e  $SP_5$  a diferença entre os monômeros, TAS e TVS, de apenas um átomo de carbono, provavelmente tem pouca influência em relação ao impedimento estérico. Entretanto, as observações efetuadas por espectro Raman sugerem uma maior proporção de grupos funcionais livres para  $SP_4$ , o que está de acordo com o menor valor de  $D$  em relação ao observado para  $SP_5$ .

#### 4.7. Avaliação da permeabilidade a gases

A permeação de moléculas de pequena massa molar através de uma membrana polimérica densa se dá através de mecanismos de solubilização e difusão, isto é, as moléculas dos gases se solubilizam e difundem através da matriz polimérica [18]. A força motriz para o processo de permeação de gases é a diferença de potencial químico relacionada com a diferença de concentração dos gases nas duas faces da membrana (diferentes pressões parciais) [50].

Uma descrição detalhada do processo de solubilização e difusão considera o coeficiente de permeabilidade do gás A,  $P_A$ , como o produto: [18, 51, 52]

$$P_A = [D_A] \cdot [S_A]$$

Onde  $S_A$  é o coeficiente de solubilidade do gás A, o qual indica o quanto este gás pode ser dissolvido na membrana (fator termodinâmico), e  $D_A$  é o coeficiente de difusão deste gás, o qual mede a mobilidade da molécula penetrante na membrana (fator cinético) [51]. O coeficiente de seletividade do gás A, em relação a um gás B, é dado pelo fator de separação  $\alpha$ , definido como [18, 19, 50] :

$$\alpha_{AB} = P(A)/P(B)$$

Sendo  $P(A)$  e  $P(B)$  os coeficientes de permeabilidade dos gases A e B puros, respectivamente.

O fator de separação destes gases é então, função da difusão e da solubilidade dos referidos gases [18, 19, 50]:

$$\alpha_{AB} = (D_A/D_B) \cdot (S_A/S_B)$$

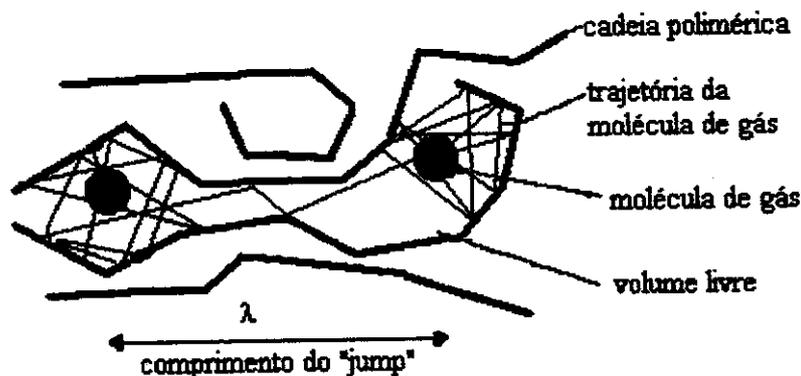
Dessa forma, é possível separar as contribuições da seletividade de solubilidade e da seletividade de mobilidade para o fator de separação de uma membrana polimérica.

*\* efeito da solubilidade*

A solubilidade de um gás numa matriz polimérica será influenciada pela sua temperatura crítica,  $T_c$ , de modo que quanto maior a  $T_c$ , maior a condensabilidade do gás e portanto, maior sua solubilização na matriz polimérica. No entanto, o efeito da seletividade de solubilidade para os gases supercríticos ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) não domina o fator de separação, apesar das diferenças existentes nos valores de  $T_c$ . Este efeito se torna mais importante quando se trabalha com vapores de solventes condensáveis [50].

*\* efeito da mobilidade*

A difusão das moléculas do gás através da matriz é dependente do volume livre do mesmo, isto é, do volume não ocupado pelas nuvens eletrônicas ou propriamente pelos átomos do polímero [53]. As moléculas difundem através dos espaços vazios, "gaps", os quais são móveis, já que os movimentos de segmentos da cadeia polimérica ou de grupos da cadeia lateral modificam a fração de volume livre do material. A difusão se dá então através de "jumps" difusivos, como o exemplo a seguir [18].



A mobilidade dos gases na matriz polimérica é afetada, entre outros fatores, pelas dimensões das moléculas, ou pelo diâmetro cinético,  $\sigma$  [50,51].

gás	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$\sigma$ (Å)	2,89	3,64	3,46	3,3	3,8

O diâmetro das moléculas influencia a habilidade relativa das mesmas para executar os "jumps" difusivos através dos "gaps" intersegmentares da matriz polimérica. O coeficiente de difusão passa a ser função do comprimento do "jump",  $\lambda$ , e da frequência  $f$  [50]:

$$D = f\lambda^2/6$$

Para moléculas de tamanhos similares o comprimento do "jump" deve ser similar. Assim, a diferença de seletividade de mobilidade é determinada pela diferença na frequência do "jump".

A mobilidade dos segmentos também influencia a difusão do gás [54]. O coeficiente de difusão da molécula no material polimérico pode ser descrito na forma da equação de Arrhenius, com fator pré-exponencial  $D_0$ , energia de ativação  $E_a$  e a densidade de energia coesiva, CED [50]:

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT)$$

Onde :

$$E_d = \lambda \pi \sigma^2 \cdot CED/4$$

Para a molécula passar de um “gap” para outro, ela precisa ter energia igual ou maior que  $E_d$ . Então, quanto maior a CED, ou seja, maior a interação entre as cadeias do polímero, maior será a  $E_d$ . Como o coeficiente de difusão depende exponencialmente de CED e  $\sigma$ , qualquer alteração nestes parâmetros afetam sensivelmente a difusão.

Num polímero elastomérico como a silicona, a mobilidade dos segmentos é grande, gerando movimentos em larga escala, não produzindo “gaps” com diferenças sutis de tamanhos, o que não altera a frequência de “jump”. Por isso, os polímeros elastoméricos possuem alto coeficiente de permeabilidade, mas uma baixa seletividade. Por outro lado, os polímeros vítreos possuem menor mobilidade (cadeias rígidas), gerando “gaps” mais seletivos. Isto faz com que estes materiais sejam, na grande maioria das vezes, muito seletivos, mas pouco permeáveis. Pode-se afirmar então que a seletividade de mobilidade domina o fator de separação de gases numa membrana[50].

Variações na estrutura de um polímero podem afetar significativamente a sua permeabilidade. Embora não exista uma regra única, geralmente observa-se que :

- variações estruturais que aumentam a distância intercadeias (diminuem CED) produzem materiais com maior volume livre, aumentando a permeação dos gases;

- estruturas com menor mobilidade e menor empacotamento possuem volume livre relativamente grande, mas a baixa mobilidade dos segmentos controla o aparecimento dos “gaps” e portanto a frequência dos “jumps”, tornando o material mais permeável e mais seletivo[50].

Levando-se em consideração o interesse na utilização de membranas de siliconas em processos de separação de gases, julgou-se adequado a avaliação da permeabilidade a gases dos filmes de siliconas policíclicas.

Foram realizadas medidas de permeação nas siliconas policíclicas SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub>, de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.8, e através destas medidas pode-se calcular os coeficientes de permeabilidade e de seletividade para os mesmos.

Os valores de coeficiente de permeabilidade e de seletividade para os filmes se encontram na Tabela 6. Os valores são comparados a dados da literatura [18] para acetato de celulose, poli(sulfona bisfenol A) e PDMS, membranas utilizadas comercialmente na separação de gases [20].

**Tabela 6:** Coeficientes de permeabilidade e de seletividade obtidos para as siliconas policíclicas SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub> e SP<sub>3</sub>.

<b>gases</b>	<b>SP<sub>1</sub></b>	<b>SP<sub>2</sub></b>	<b>SP<sub>3</sub></b>	<b>Acetato de celulose<sup>18</sup></b>	<b>Poli(sulfona bisfenol A)<sup>18</sup></b>	<b>PDMS<sup>18</sup></b>
	<b>P*</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	70	179	31	0,15	0,19	781
<b>N<sub>2</sub></b>	15	61	08	0,82	1,2	351
<b>CO<sub>2</sub></b>	423	982	132	0,15	0,18	4550
<b>CH<sub>4</sub></b>	46	201	11	4,75	4,6	1430
<b>H<sub>2</sub></b>	238	313	127	--	--	--
	<b>α</b>	<b>α</b>	<b>α</b>	<b>α</b>	<b>α</b>	<b>α</b>
<b>O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	4,6	2,9	3,9	5,5	6,3	2,2
<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></b>	9,2	4,9	12	32	26	3,2

\* P (barres)= 10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup> (NTP).cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg)

Pode-se observar que os coeficientes de permeabilidade de todas as amostras se apresentaram menores que o de membranas obtidas a partir do PDMS linear, mas diferentes entre si, e consideravelmente maiores que

os das membranas orgânicas. Para o PDMS a alta mobilidade das cadeias permite, de acordo com o discutido anteriormente, uma maior difusão das moléculas dos gases, sendo observado uma alta permeabilidade, mas uma baixa seletividade. No caso das siliconas policíclicas, tem-se uma estrutura altamente interconectada, que se assemelha de certo modo a uma “esponja molecular”, com menor mobilidade e volume livre, acarretando um menor coeficiente de difusão das moléculas do gás, diminuindo a permeabilidade.

Os experimentos de permeação foram realizados à temperatura ambiente, de modo que SP<sub>1</sub> e SP<sub>3</sub> se encontram na região da T<sub>g</sub>, 0 a 51 °C e abaixo da T<sub>g</sub>, 82 °C, respectivamente, enquanto que SP<sub>2</sub> se encontra acima da T<sub>g</sub>, -8 °C. Assim, em SP<sub>2</sub> tem-se um material elastomérico, com uma estrutura que apresenta maior volume livre e maior mobilidade das cadeias, o que explica a maior permeabilidade e menor seletividade dentre as siliconas policíclicas, conforme discutido anteriormente.

No caso dos materiais SP<sub>1</sub> e SP<sub>3</sub>, tem-se materiais mais rígidos, os quais apresentam um menor volume livre e menor mobilidade das cadeias. Estes fatores contribuem para uma diminuição na difusão das moléculas dos gases no interior das membranas, acarretando uma diminuição na permeabilidade das mesmas. Pode-se dizer ainda, que a maior rigidez das cadeias determina a existência de “gaps” mais seletivos em tamanhos, ocasionando um aumento na seletividade das membranas, quando comparadas a SP<sub>2</sub> e ao PDMS. A diferença entre os valores de P e  $\alpha$  para as membranas SP<sub>1</sub> e SP<sub>3</sub> se devem principalmente a fatores estruturais, pois SP<sub>3</sub> possui uma estrutura mais rígida devido à presença do monômero DSB. Estes comportamentos observados para as membranas SP concordam com o que foi discutido anteriormente.

Os resultados obtidos na permeabilidade a gases evidenciaram um comportamento interessante para estas membranas: o coeficiente de permeação das membranas SP foi menor que para aquelas obtidas a partir de PDMS linear, mas no entanto, os valores se mostraram muito superiores em relação às membranas de polímeros orgânicos. Por outro

lado, foram obtidos para alguns gases, especialmente para o par  $O_2/ N_2$ , valores de seletividade comparáveis ao das membranas comerciais. Assim, os filmes de siliconas policíclicas apresentaram potencialidade para serem utilizados como membranas em processos de separação de gases, desde que o fluxo de gás admitido nestas é bastante superior ao de membranas comerciais.

## 5. Conclusões

✓ Pode-se obter filmes auto-suportados de siliconas, com boa estabilidade térmica, a partir da inter-conexão de ciclos de siloxanos multifuncionais, utilizando-se como rota sintética a reação de hidrossililação catalisada por complexo de  $Pt^{2+}$ .

✓ Os materiais obtidos foram homogêneos, observando-se por FESEM a ausência de poros e de segregação de fases. Entretanto, estudos desenvolvidos por DMA e SAXS evidenciaram a presença de heterogeneidades de estruturas nos filmes, com a presença de centros espalhadores de tamanhos polidispersos. Os filmes SP<sub>1</sub>, SP<sub>4</sub> e SP<sub>5</sub> se apresentaram como fractais de volume, sugerindo um comportamento de “esponja molecular”.

✓ As siliconas policíclicas SP<sub>1</sub>, SP<sub>2</sub>, SP<sub>3</sub> apresentaram um alto coeficiente de permeabilidade frente aos gases H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, se comparados a alguns polímeros orgânicos usualmente utilizados como membranas de permeação, e um coeficiente de seletividade superior ao de membranas obtidas a partir de PDMS, evidenciando assim potencialidade para usos em processos de separação ou de enriquecimento de gases.

**6. Referências Bibliográficas.**

- 1] Kipping, F. S. and Lloyd, L. L.; *J. Chem. Soc.*, **79**, 449 (1901).
- 2] Hardman, B. and Torkelson, A.; in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & Sons, Inc, New York, vol 15, p 204 (1989).
- 3] Mark, J. E. in "Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource", cap.2, J. M. Ziegler, F. W. Fordon (eds), Adv. Chem. Ser., 224, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1990).
- 4] Dvornic, P. R. and Lenz, R. W., in "High Temperature Siloxane Elastomers", Hüthig & Wepf Verlag Basel, New York, cap 2, 25 (1990).
- 5] Weyenberg, D. R. and Lanes, T. H. in "Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource", cap.42, J. M. Ziegler, F. W. Fordon (eds), Adv. Chem. Ser., 224, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1990).
- 6] Bramdrup, J. and Immergut, E. H. (eds), "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York, 2ª ed., p.III-165 (1975).
- 7] Dvornic, P. R. and Lenz, W. R.; *Macromolecules*, **25**, 3769 (1992).
- 8] Thomas, T. H. and Kendrick, T. C.; *J. Polym. Sci, Part A-2*, **7**, 537 (1969).
- 9] Dvornic, P. R. and Lenz, R. W. ; *Polymer*, **24**, 763 (1983).
- 10] Ikeda, M., Nakamura, T., Nagase, Y., Ikeda, K. and Sekine, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2595 (1981).
- 11] Werlang, M. M., Yoshida, I. V. P. and Araújo M. A., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **5**, 75 (1995).
- 12] Michalczyk, M. J., Farneth, W. E. and Vega, A. J.; *Chem. Mater.*, **5**, 1687 (1993).
- 13] Chang, P. , Hughes, T. S. , Zhang, Y. , Webster, G. R. Jr. , Pocynok, D. and Buese, M. A. ; *J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 891 (1993).
- 14] Benkenser, R. A. and Kang, J. ; *J. Organomet. Chem.*, **185**, C9 (1980).
- 15] Cush, R. J. ; *Plastics and Rubber International*, **9**, 14 (1984).
- 16] Chalk, A. J. and Harrod, J. F. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 16 (1965).

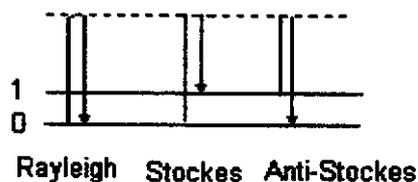
- 17] Ojima, I. in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Patai, S. , Rappoport. Z. (eds); John Wiley & Sons, INC, New York, part2, cap21, 1289 (1989).
- 18] Stern, S.A.; *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
- 19] Robenson, M., Burgoyne, W. F., Langsan, M., Savavoca, A. C. and Tien, C. F.; *Polymer*, **35**, 4970 (1994).
- 20] Cabasso, I, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & Sons, Inc, New York, vol 9, 509 (1989).
- 21] Bellamy, J. L. ; "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, INC, New York, 1ª ed., (1954).
- 22] Harris, R. K., Kimber, B. J., Wood, M. D. ; *J. Organometal. Chem.* , **116**, 291 (1976).
- 23] Belot, V., Corriu, R. J. P., Leclerq, D., Mutin, P. H. and Vioux, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 603 (1992).
- 24] Delmulle, L. and Van Der Kelen, G. P., *J. Molec. Struct.*, **66**, 309 (1980).
- 25] Pittman, C. U., Patterson, W. J. and Macmanus, S. P.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1715 (1976).
- 26] O'Brien, S., Fishwick, M., Mcdermott, B., Wallbridge, M. g. H. and Wright, G. A.; *Inorganic Syntheses*, **13**, 73 (1971).
- 27] Davidson, G. , Harrison, P. G. and Riley, E. M. ; *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1265 (1973).
- 28] Delmulle, L. and Van Der Kelen, G. P., *J. Molec. Struct.*, **66**, 315 (1980).
- 29] Bassindale, A. R. and Taylor, P. G. in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Patai, S. , Rappoport. Z. (eds); John Wiley & Sons, INC, New York, part2, cap14, 893 (1989).
- 30] Calzaferri, G., Marcolli, C., Imhof, R. and Tornroos, K.W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, nº 15, 3313 (1996).
- 31] Kidera, A., Higashira, T., Ikeda, Y., Urayama, K and Kohjiya, S.; *Polym. Bull.*, **38**, 461 (1997).

- 32] Gnado, J.; Dhamelincourt, P.; Pélégri, C.; Traisnel, M. and Mayot, A.L. M.; *J. Non-Cryst. Solids*; **208**, 247 (1996).
- 33] Xiaochun, Li ; King, T. A.; *J. Non-cryst. Solids*, **204**, 235 (1996).
- 34] Bornhauser, P. and Calzaferri, G.; *J. Phys. Chem.*, **100**, 2035 (1996).
- 35] Anderson, D. R., in "Analysis of Silicones", Smith, A. L. (ed), John Wiley & Sons, New York, vol 41, cap 10, 247 (1974).
- 36] Gil, V. M. S. and Geraldez, C. F. G., "RMN – Fundamentos, Métodos e Aplicações", Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).
- 37] Radovanovic, E., Gozzi, M. F., Gonçalves, M. C. and Yoshida, I. V. P.; *J. Non-Cryst. Solids*, **248**, 37 (1999).
- 38] Flynn, J.H. in "Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering", Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & Sons, Inc, New York, Suplem. Vol., 690 (1989).
- 39] Wetton, R. E., in "Developments in Polymer Characterization", Dawkins, J. V. (ed), Elsevier Applied Sci. Publishers, London, cap 5, 179 (1986).
- 40] Haward, R. N., "The Physics of Glassy Polymers", Appl. Publisher Ltd., London, 1ª ed. (1973).
- 41] Beaucage, G.; *J. Appl. Cryst.*, **28**, 717 (1995).
- 42] McCarthy, D. W., Mark, J. E. and Schaefer, D. W., *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **36**, 1167 (1998).
- 43] Rosa-Fox, N., Esquivas, L., Craievich, A. F. and Zaizyeki, J.; *J. Non Cryst. Sol.*, **121**, 211 (1990).
- 44] Urayama, K., Kawamura, T., Hirata, Y. and Kohjiya, S., *Polym.* , **39**, 3827 (1998).
- 45] Boukari, H., Lin, L. S. and Harris, M. T.; *Chem. Mat.*, **9**, 2376 (1997).
- 46] Matejka, L., Plestil, J. and Dusek, K., *J. Non Cryst. Sol.*, **226**, 114 (1998).
- 47] Rodrigues, D. E., Risch, B. G. and Wilkes, G. L., *Chem. Mat.*, **9**, 2709 (1997).
- 48] Tian, D. Blacher, S. and Jerome, R., *Polym.*, **40**, 951 (1999).

- 49] Martin, J. E. and Hurd, A. L. ; *J. Appl. Cryst.*, **20**, 61 (1997).
- 50] Koros, W. J. and Fleming, G. K.; *J. Membr. Sci.*, **83**, 1 (1993).
- 51] Petropoulos, J.H. ; *J. Membr. Sci.* **53**, 229 (1990).
- 52] Stern, S. A., Shah, V. M. and Hardy, B.J.; *J. Polym. Sci.:Part. B: Polym. Phys.*, **25**, 1263 (1987).
- 53] Crank, J. and Park, G.S.; "Diffusion in Polymers", Academic Press, Inc, London (1968).
- 54] Wang, Z., Chen, T. and Xu, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1725 (1997).
- 55] Colthup, N. B., Daly, L. H. and Wiberly, S. E. "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 2<sup>a</sup> ed, cap 1 (1975).

## ANEXO I

O espectro Raman é obtido irradiando-se a amostra com laser monocromático, na região do visível ou do infravermelho, IV, e analisando-se a radiação espalhada, geralmente a 90°. Essa radiação espalhada é dividida em três tipos : Stokes, anti-Stokes e Rayleigh. Os deslocamentos a energias mais altas são chamados anti-Stokes e a intensidade dos mesmos é sempre menor que os correspondentes deslocamentos Stokes. Assim, somente a parte Stokes do espectro é utilizada [55].



No espalhamento Rayleigh não existe perda de energia, isto é, a colisão entre o fóton e a molécula é elástica, sendo esta a componente mais forte da radiação espalhada. Já os espalhamentos Stokes e anti-Stokes (efeito Raman) são provenientes de colisões inelásticas, o que resulta numa mudança de energia,  $\Delta E$ , vibracional e rotacional da molécula. Vale ressaltar que se a ligação for ativa também no IV, a transição ocorrerá entre os níveis 0 e 1 e a energia da absorção será  $\Delta E$ . Então, a frequência do deslocamento Raman e do pico de absorção de IV serão idênticas. No entanto, os espectros IV e Raman não são duplicatas, mas sim complementares [55].

As diferenças entre os valores dos picos registrados no Raman e IV se originam de processos mecanisticamente diferentes, embora dependam dos mesmos modos vibracionais. A absorção no IV requer que o modo vibracional da molécula apresente uma alteração de momento de dipolo ou

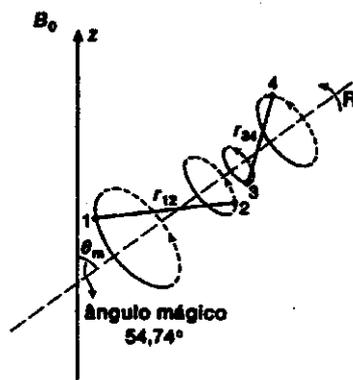
distribuição de carga associada a ela, para que radiação de mesma frequência possa interagir com a molécula e a promover para um estado excitado. Já o espalhamento Raman envolve distorção momentânea da nuvem eletrônica ao redor da ligação, seguida de reemissão da radiação assim que a ligação retorne ao estado eletrônico fundamental. Na forma distorcida a molécula está polarizada. Então, o espalhamento Raman depende basicamente da polarizabilidade de cada molécula, ou de ligação [55].

Essa diferença fundamental no mecanismo faz com que a atividade de um modo vibracional no Raman possa diferir significativamente de sua atividade no IV, ou seja, faz com que possam ter intensidades relativas diferentes.

## ANEXO II

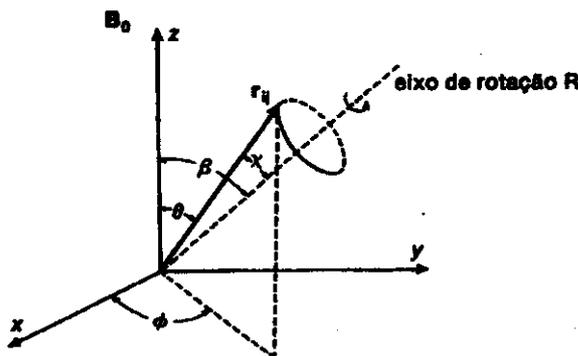
O alargamento dos sinais de RMN em sólidos é causado entre outros fatores por interações anisotrópicas que tem dependência geométrica do tipo  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético  $B_0$ .

A função que descreve as interações anisotrópicas se anula quando  $\theta = 54,74^\circ$ , isto é, o ângulo mágico. Assim, se for possível alinhar todos os vetores internucleares ( $r_{ij}$ ) em relação a  $B_0$ , segundo este ângulo, Figura 20, as interações dipolares se anulam [36].



**Figura 20:** Orientação dos vetores internucleares ( $r_{ij}$ ) em relação a  $B_0$ , segundo ângulo mágico.

Num sólido não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo o ângulo mágico. Mas, através da rotação macroscópica rápida da amostra ao redor de um eixo R, pode-se orientar em média qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação.



**Figura 21:** Rotação macroscópica da amostra segundo ângulo  $\beta$  em relação a  $B_0$ .

A rotação em torno de um eixo R inclinado de um ângulo  $\beta$  em relação a  $B_0$ , Figura 21, com frequência angular  $\omega_r$  define para cada vetor internuclear uma função geométrica média, dada por [36] :

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1)(3 \cos^2 \chi - 1)$$

O parâmetro  $\chi$  num sólido rígido é fixo, mas no caso de pós pode variar. O valor do ângulo  $\beta$  pode ser variado pelo experimentador. Quando  $\beta = 54,74^\circ$  (ângulo mágico) tem-se  $\cos \beta = 1/\sqrt{3}$  e  $(3 \cos^2 \beta - 1)/2 = 0$  e assim o valor de  $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ , função que descreve a interação anisotrópica, anula-se para qualquer valor de  $\chi$ . Com isso anula-se a interação dipolar e pode-se obter uma resolução espectral muito superior, evitando o alargamento do espectro [36].