

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO/INORGÂNICOS VIA POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

T. R. AUGUSTINHO¹, G. MOTZ², R. A. F. MACHADO¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² Universität Bayreuth – Lehrstuhl Keramische Werkstoffe
E-mail para contato: tiagoqmc@gmail.com

RESUMO – Materiais híbridos orgânico/inorgânicos têm atraído muito interesse devido a excelentes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, combinando a estabilidade dos materiais cerâmicos com a flexibilidade dos materiais poliméricos. Neste trabalho foram utilizados metacrilato de metila (MMA) e o silazano HTT1800[®] como partes orgânica e inorgânica, respectivamente. As sínteses foram realizadas utilizando a técnica de polimerização em solução e os produtos foram caracterizados por FT-IR, DSC e TGA. As análises térmicas indicaram que a presença de apenas 10 % de HTT1800[®] diminuiu a perda de massa em 30 % em massa à 300 °C e 26 %, também em massa à 1000 °C, quando comparados com o poli(metacrilato de metila) puro. Com o acréscimo da parte inorgânica, foi observado um aumento na resistência à temperatura dos materiais.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, materiais híbridos orgânico/inorgânicos têm atraído muito interesse devido a seu grande potencial de aplicações em vários campos na ciência dos materiais, tais como tintas e fluidos magnéticos. São materiais que tem ao longo de sua cadeia uma parte orgânica e outra inorgânica. Estes produtos surgem para suprir uma necessidade atual da indústria de elaborar novos compostos com propriedades diferentes dos convencionais. Geralmente estes novos materiais formados apresentam propriedades de ambos os agregados, orgânicos e inorgânicos, além de características novas formadas pela junção destes compostos (JOSÉ e PRADO, 2005).

As estruturas híbridas orgânico/inorgânicas apresentam excelentes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, combinando a estabilidade dos materiais cerâmicos com a flexibilidade de materiais poliméricos (JOSÉ e PRADO, 2005).

Ainger e Hebert (1960) iniciaram, em meados dos anos 60, a produção de cerâmicas não tóxicas a partir de moléculas precursoras, sendo a primeira transformação de compostos de poliorganossilício (polissilazano, polissiloxano e policarbossilano) em material cerâmico desenvolvida por Verbeek *et al.* (1973). Yajima *et al.* (1975) promoveu a primeira síntese de SiC a partir da termólise de precursores policarbossilanos (RIEDEL *et al.*, 2006).

Na indústria de tintas, o início da utilização destes materiais ocorreu devido a uma mistura orgânica com pigmentos inorgânicos (JUDEINSTEIN e SANCHEZ, 1996; JOSÉ e PRADO, 2005). Porém no início dos anos 90 o termo “híbrido orgânico-inorgânico” surgiu com mais força, com o desenvolvimento de ORMOSILS, ou silicatos organicamente modificados (HU e CHUNG, 1993).

As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais dos seus constituintes, existe uma sinergia que depende também da natureza química e do tamanho dos segmentos inorgânicos e orgânicos, bem como da morfologia dos mesmos. As combinações possíveis nesse campo permite desenvolver um número ilimitado de materiais com uma vasta gama de propriedades.

Foi escolhida a utilização do metacrilato de metila (MMA) como parte acrílica e orgânica e HTT 1800, um composto da família dos polissilazanos, como parte inorgânica, pois estas estruturas têm alta flexibilidade, baixa tensão superficial, boa resistência a água e excelente estabilidade térmica com o objetivo de se obter um produto com características geradas a partir da sinergia entre ambas as partes podendo ser aplicada em diversas áreas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Todos os reagentes aqui descritos foram utilizados conforme foram recebidos. O monômero orgânico metacrilato de metila (MMA) o iniciador peróxido de dicumila (DCP) e o tolueno, utilizado como solvente, foram fornecidos pela Sigma-Aldrich Corporation. O precursor inorgânico HTT 1800 foi obtido pela Clariant Advanced Materials GmbH Company.

2.2 Síntese dos polímeros híbridos orgânico/inorgânico

Foi utilizado um reator de alumínio do tipo batelada alimentada, com volume de 200 mL, com capacidade para suportar pressão de até 10 bar, com a tampa do mesmo material na qual está conectado um manômetro para monitoramento da pressão interna, uma válvula de alívio de pressão e uma válvula para entrada de argônio. O sistema de aquecimento consistiu em uma chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitação magnética.

Reações de polimerização em solução foram utilizadas nas sínteses dos materiais híbridos, sendo que o tolueno foi utilizado como solvente, que de acordo com estudos anteriores foi o melhor dentre outros testados (ROSA *et al.*, 2013). Na Tabela 1 estão as variações utilizadas para obtenção dos polímeros híbridos.

2.3 Caracterização dos Polímeros Híbridos

Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR): As amostras dos produtos das reações foram analisadas pela técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho para determinação da presença das partes orgânica e inorgânica do polímero final. O espectro no infravermelho foi obtido

de 4000 – 400 cm^{-1} com espectrômetro da marca Bruker, modelo Tensor 27, com módulo ATR, realizados na Universidade de Bayreuth.

Tabela 1. Condições experimentais testadas

	%MMA	%HTT 1800
PMMA Puro	100	0
HTT1800	90	10
HTT1800	70	30
HTT1800	50	50

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): A técnica de DSC é uma grande ferramenta para a obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g). Na curva de DSC, a T_g é caracterizada pela mudança de C_p (Calor específico: mudança da linha base, dado em $\text{J/g}^\circ\text{C}$). O resultado do DSC é uma curva de fluxo de calor por temperatura ou tempo. Dois processos de aquecimento e um de resfriamento foram realizados de -90 até 160 e 250 $^\circ\text{C}$ no primeiro e segundo aquecimentos, respectivamente, sob fluxo de 50 mL/min. de nitrogênio. O equipamento utilizado foi um DSC Q1000 V9.9 Build 303, localizado no departamento de engenharia dos polímeros, na Universidade de Bayreuth. O segundo aquecimento foi utilizado para determinar a T_g , devido ao fato do primeiro processo de aquecimento ser utilizado para eliminar o histórico térmico da amostra.

Análise Termogravimétrica Monitorado por Espectroscopia no Infravermelho (TGA-FTIR): A termogravimetria nos permite medir a variação de uma substância em função da temperatura ou do tempo. Sendo assim, é um sistema com vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais. Os resultados são apresentados sob forma de curva termogravimétrica, na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo. As análises foram realizadas em um TG/DTA da marca Netzsch (STA 409) em atmosfera de nitrogênio até a temperatura de 1000 $^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de 5 k/min. Durante o aquecimento, os gases liberados foram analisados por FT-IR através de um acoplamento entre os dois aparelhos, sendo que o aparelho utilizado foi o mesmo citado anteriormente. As análises foram realizadas na Universidade de Bayreuth.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As reações de polimerização em solução foram realizadas e a proposta de produtos que podem ser obtidos, baseado em resultados anteriores (ABARCA, 2014; TRAßL; RO, 2002), está mostrada na Figura 1. Como a figura mostra, a parte inorgânica reage formando uma estrutura cíclica, devido a reações do grupamento vinila, por radical livre, e da ligação Si-H, por hidrossilação.

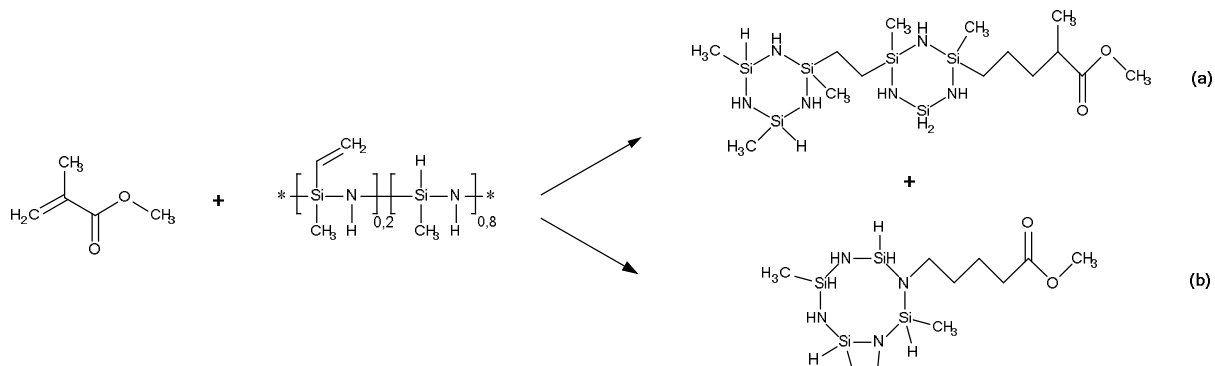


Figura 1. Reação proposta entre o MMA e HTT 1800

3.1 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

O espectro no infravermelho apresenta os resultados da alteração dos modos rotacionais e vibracionais das moléculas, sendo assim, a energia infravermelha absorvida por cada composto é transformada em energia vibracional, sendo então apresentadas na forma de bandas de absorção (BARBOSA, 2008).

As principais bandas que podem ser encontradas nas estruturas dos produtos híbridos estão listadas na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2. Principais bandas dos grupos funcionais presentes nos polímeros híbridos (SILVERSTEIN *et al.*, 2000)

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional, Modo vibracional	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional, Modo vibracional
3400, 3380	N-H, valência	1266	Si-CH ₃ , deformação
2963, 2950	C(sp ³)-H, valência	1195	-OCH ₃ , estiramento
1727	C=O, estiramento	1146	C-O-C
1688, 1435	C=C, valência	1170, 1167	N-H, deformação
1450, 1375	-CH ₃ , deformação	1020, 820	Si-N-Si
1250, 1020	C-N, deformação	989	Si-CH ₂ -CH ₂ -Si

Na Figura 2 estão sobrepostos os espectros dos materiais híbridos sintetizados, bem como os materiais puros, também para poderem ser feitas as comparações.

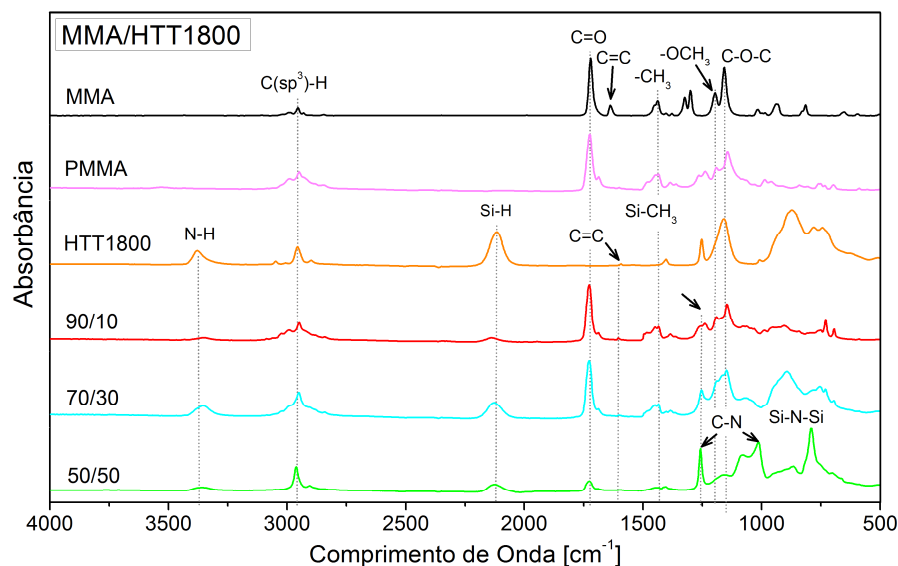


Figura 2. Sobreposição dos espectros na região do infravermelho dos polímeros híbridos sintetizados em comparação com os polímeros puros

Bandas tanto do HTT1800 quanto do MMA podem ser vistas nos espectros dos materiais híbridos. As maiores evidências são na região de 3400 cm^{-1} referentes à deformação N-H e em 2160 cm^{-1} da deformação Si-H, que aumentaram de acordo com que a quantidade do precursor inorgânico aumentou até a porcentagem 70/30 MMA/HTT1800. Para estes casos, os espectros possuem todas as bandas esperadas para uma possível formação dos polímeros híbridos esperados.

O polímero híbrido feito com 50 % de cada parte apresentou um comportamento diferente. O decréscimo das bandas relacionadas ao Si-H (2160 cm^{-1}) e N-H (3400 cm^{-1}) e o aparecimento de uma banda característica de deformação de C-N (1020 cm^{-1}) sugerem que a estrutura proposta mostrada na Figura 1b pode ter sido formada. A presença de menores quantidades de ligações Si-H e N-H quando comparadas com a estrutura mostrada na Figura 1a pode explicar o decréscimo destas bandas e o aparecimento da banda C-N pode provar esta teoria.

3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 3 estão sobrepostas as curvas de DSC para os produtos obtidos à partir do HTT1800. Pode-se perceber que para este caso há uma pequena diferença nas Tg's. Para o PMMA puro sintetizado, a Tg foi de -25°C e para todos os híbridos as Tg's encontram-se acima de 0°C . Isto se deve ao fato da presença da parte inorgânica formar uma rigidez maior à cadeia polimérica, gerando produtos com a Tg maior quando comparado com o PMMA puro.

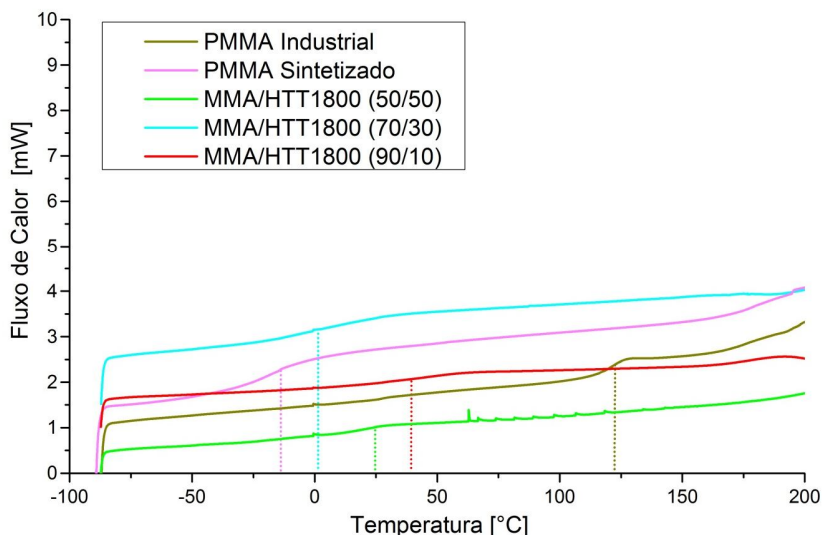


Figura 3. Curvas de DSC para os polímeros híbridos sintetizados

3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados estão dispostas na Figura 4. A composição dos gases liberados por temperatura citados neste item foram determinadas pelo FT-IR acoplado aparelho de TGA. Para o PMMA puro, a degradação acontece em três etapas. Os dois primeiros estágios de decomposição iniciam, respectivamente, em 180°C e 260°C e são causados pela quebra das ligações H-H e $-\text{CH}=\text{CH}_2$. O terceiro estágio de decomposição inicia em 370°C e é induzido pela quebra das ligações principais do PMMA.

A degradação do HTT 1800 puro tem três etapas distintas e o primeiro inicia em torno de 80 °C e vai até 210 °C, causado pela evaporação dos mono- e oligômeros dos polissilazanos com perda de massa de 4 % em massa. A segunda etapa está entre 210 e 440 °C com perda de massa de 9 % e corresponde a liberação de NH_3 e CH_4 , na forma de gás. Outra perda de massa (19 %) ocorre em temperaturas acima de 440 °C e corresponde a liberação de CH_4 . A perda de massa total à 1000 °C é aproximadamente 32 %, demonstrando a excelente estabilidade térmica deste silazano. As perdas de massa dos materiais híbridos variaram entre -48,6 e 72,2 % a 1000 °C, e para todos os casos a perda de massa teórica foi maior que os resultados obtidos, indicando a formação de ligação química entre as partes orgânica e inorgânica. Liberação de gases de mono- e oligômeros definem o início da decomposição, em aproximadamente 90 °C. Depois disto, em torno de 150 °C, inicia-se a liberação de NH_3 e Si-H. Acima de 300 °C, CH_4 e CO_2 começam a ser liberados, e de acordo com que a quantidade de HTT 1800, a temperatura que estes gases são liberados muda. A amostra com maior quantidade de MMA (90 %), a liberação de CH_4 e CO_2 terminam em ~430 °C, para a amostra com 70 % de MMA, a temperatura foi ~720 °C e por fim o material com a menor quantidade de MMA (50%), 800 °C. Estes comportamentos são explicados pelo fato da presença do precursor inorgânico aumentar a estabilidade térmica do material e provoca também a formação de uma rede de cadeias orgânicas e

inorgânicas. Esta rede pode restringir o movimento das cadeias devido ao *cross linking*, reduzindo a quebra das cadeias e dando esta maior resistência térmica.

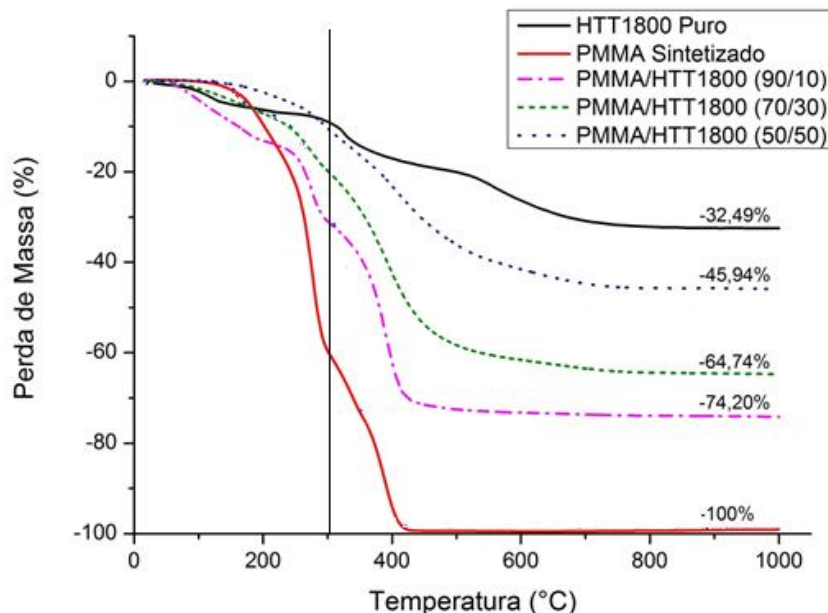


Figura 4. Termogramas dos polímeros híbridos sintetizados

4. CONCLUSÕES

O trabalho consistiu na síntese de polímeros híbridos orgânico/inorgânicos onde foram utilizados como parte orgânica o metacrilato de metila, e como parte inorgânica, o HTT 1800.

Os resultados da espectroscopia no infravermelho (FT-IR) apresentaram tanto as bandas referentes às ligações inorgânicas quanto às orgânicas, provando à presença de ambas as partes no produto final. O aparecimento na banda referente ligação C-N mostrou que quanto maior a quantidade de HTT 1800 presente no meio reacional, uma preferência no produto final é gerado.

Os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram-se de acordo com os resultados do FT-IR, pois com o aumento na quantidade de HTT 1800 houve aumento nas Tg's devido ao fato da presença dos inorgânicos na cadeia polimérica aumentar a rigidez do produto, provocando aumento no valor da Tg.

A termogravimetria (TGA) comprovou que a presença de apenas 10 % de HTT1800, ocasionou uma diferença na perda de massa teórica e experimental, na temperatura de 1000°C, em 19 % mostrando que a inclusão da parte inorgânica na polimerização em solução do MMA produziu um polímero com propriedades térmicas superiores ao PMMA puro.

Concluindo, o MMA e o HTT 1800 reagiram de forma satisfatória e significativa, melhorando as propriedades térmicas dos novos materiais sintetizados. A continuação do trabalho visa à aplicação destes polímeros híbridos em substratos metálicos com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão, temperatura e solventes orgânicos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES/DAAD-PROBRAL pelo apoio financeiro, a UFSC, ao Departamento de Engenharia Química e Alimentos e a Universidade de Bayreuth pelo espaço cedido para realização do trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABARCA, S. A. C. Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Polymer, Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

BARBOSA, L. C. A. “Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos”, Viçosa, Editora UFV, 2008.

HU, Y.; CHUNG, Y.J. “Gelation kinetics of an organically modified silicate” *J. Mater. Sci.*, v. 28, p. 6549-6554, 1993.

JOSÉ, M. N.; PRADO, L. A. S. A. “Estruturas híbridas Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações” *Química Nova*, (2005), v. 28, p. 281-288.

JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. “Hybrid Organic-Inorganic Materials : A Land of Multidisciplinary” *J. Mater. Chem.*, (1996), v. 6, p. 511.

RIEDEL, R.; MERA, G.; HAUSER, R.; KLONCZYNSKI, A. “Silicon Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis, Properties and Applications – A Review” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, (2006), v. 114, p. 425-444.

ROSA, C., BAGATINI, M., AUGUSTINHO T., RIBEIRO, L. F., MACHADO R. Síntese de Polímeros Híbridos Orgânico/Inorgânicos via Polimerização em Solução, *12º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Florianópolis, 2013.

TRÄBL, S., RO, E. Characterization of the Free-Carbon Phase in Precursor-Derived Si-C-N Ceramics : I , *Spectroscopic Methods*, v. 44, p. 239–244, 2002.

SILVERSTEIN R. M.; BASSLER G. C.; MORRILT. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro, Ed. Nova Guanabara, 2000.

VERBEEK, W. Production of shaped articles of homogeneous mixture of silicon carbide and nitride - U.S. Patent N° 3853567 (1973).