

COMPÓSITOS DE MATRIZ PDMS PREPARADOS COM TEOS POR IRRADIAÇÃO GAMA

F.M.A. Margaça^{*}, I.M. Miranda Salvado[†], L.M. Ferreira^{*}, S.R. Gomes[†], D. Faria Silva[#] and A.N. Falcão^{*}

^{*} Unidade de Física e Aceleradores, Instituto Tecnológico e Nuclear
Estrada Nac. 10, 2686-953 Sacavém, Portugal
e-mail: fmargaca@itn.pt, ferreira@itn.pt, falcao@itn.pt, web page: <http://www.itn.pt>

[†] Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro
Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
e-mail: isabelmsalvado@ua.pt, web page: <http://www.ua.pt>

⁺ Departamento de Física e CEFITec – Centro de Física e Investigação Tecnológica,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal
e-mail: susanagomes@hotmail.com, web page: <http://www.unl.pt>

[#] Laboratório de Calibração em Metrologia Física – Pressão, Instituto de Soldadura e Qualidade
Av. Prof. Dr. Cavaco Silva, 33 Taguspark, 2740-120 Oeiras, Portugal
e-mail: dmsilva@isq.pt, web page: <http://metrologia.isq.pt>

Palavras - Chave: Matriz PDMS, irradiação gama, análise térmica, grau de inchaço.

Resumo. *Materiais compósitos à base de polidimetilsiloxano foram preparados a partir de uma mistura de polidimetilsiloxano (PDMS) terminado em silanol e tetraetilortossilicato (TEOS), usando a radiação gama proveniente de uma fonte de ⁶⁰Co, como fonte energética iniciadora do processo de polimerização. As amostras foram preparadas com diferentes concentrações de TEOS. Os compósitos obtidos são monolíticos, flexíveis e transparentes. Resultados de difracção de raios X mostraram que são amorfos. O comportamento térmico foi estudado por calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria. Os resultados sugerem que a presença de TEOS tem um efeito decisivo na conformação das cadeias da matriz polimérica, modelando a formação da rede, tal como demonstrado pelo grau de inchaço dos materiais obtidos.*

1 INTRODUÇÃO

O polidimetilsiloxano (PDMS) tem sido amplamente utilizado para preparar compósitos híbridos orgânico-inorgânicos, com as mais variadas aplicações. A maioria dos

destes materiais tem sido preparada pelo método sol-gel [1]. Recentemente os autores prepararam materiais híbridos usando a irradiação gama da mistura dos precursores PDMS e alcóxidos de Si e Zr [2-4].

No presente trabalho este método foi utilizado para preparar materiais compósitos a partir de uma mistura de polímero e alcóxido de silício sem adição de qualquer outro composto. Em seguida apresentam-se alguns resultados do estudo do comportamento térmico e do grau de inchaço dos compósitos obtidos.

2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Tetraethylortosilicato (TEOS), pureza 99%, Riedel-de Haën, e polidimethylsiloxano (PDMS), terminado em silanol, p.a. ABCR, com peso molecular médio, $M_w = 43\,500$ g/mol, designado por S33, foram usados como precursores para preparar amostras com composição xPDMS (100-x)TEOS, x em % peso.

A variação da massa das amostras durante o período de secagem à temperatura ambiente foi avaliada usando uma balança analítica electrónica Sartorius com erro $\pm 0,01$ g. As amostras foram caracterizadas ainda por difracção de raios X, calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria. Finalmente foram estudadas relativamente ao grau de inchaço, usando tolueno, pureza 99,5 % p.a., Merck.

Para calcular o grau de inchaço, Q [5] determinou-se a massa antes (m_0) e após (m) imersão em tolueno até ao inchaço máximo e utilizou-se a seguinte relação:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0 \rho} \quad (1)$$

onde ρ é a densidade do tolueno ($\rho = 0,87$ g.cm⁻³). Desta forma, o grau de inchaço que representa fisicamente o volume ocupado pelo solvente na rede, é determinado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 apresenta-se a variação do peso das amostras de composição xPDMS (100-x)TEOS durante a secagem ao ar e temperatura ambiente.

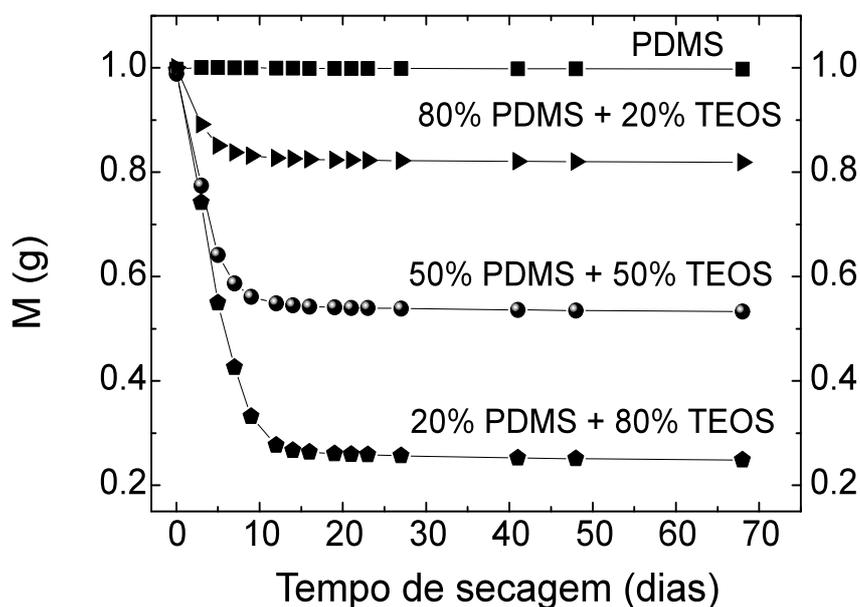


Figura1: Massa das amostras xPDMS (1-x)TEOS em função do tempo de secagem.

Observa-se que a massa das amostras, após secagem, tende para um valor que é ligeiramente superior ao da massa do polímero usado originalmente na sua preparação. Uma fracção significativa do TEOS evapora-se durante o período de secagem. Isto revela que, no final da preparação dos materiais compósitos, uma grande parte do TEOS permanecia livre, sem ligação à matriz polimérica, enquanto uma pequena parte fica na amostra seca.

De acordo com os resultados de difracção de raios X todas as amostras são amorfas.

Os resultados de termogravimetria apresentam-se na Figura 2. Observa-se que a estabilidade térmica dos materiais compósitos preparados aumenta com o teor em TEOS usado na sua preparação.

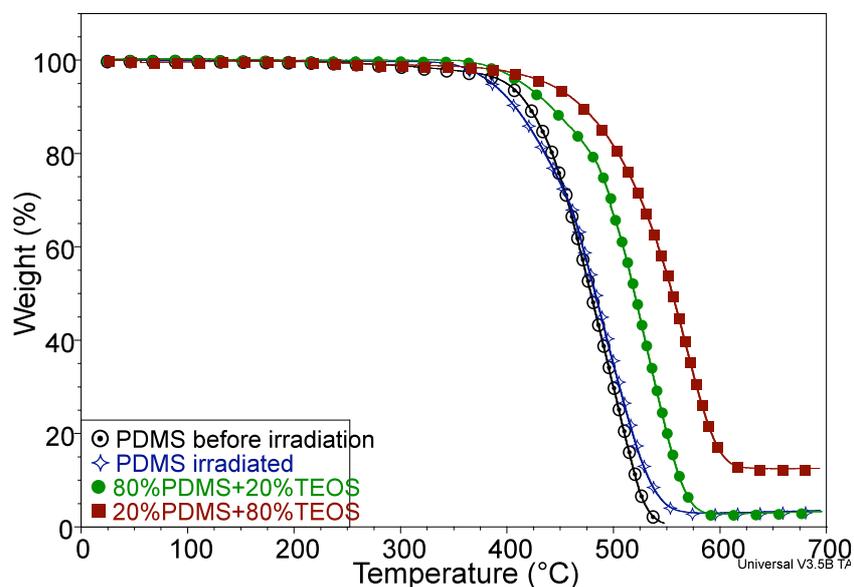


Figura 2: Resultados de termogravimetria para as amostras PDMS e PDMS+TEOS.

Nas curvas de perda de peso em função da temperatura pode-se determinar o valor da temperatura associado ao início da pronunciada perda de massa. Essa temperatura passa a ser designada como Temperatura de ruptura térmica, T_{rt} . Esta temperatura está associada ao início da degradação da matriz polimérica.

A Figure 3 mostra a variação da Temperatura de ruptura térmica em função da razão TEOS/PDMS para os compósitos obtidos.

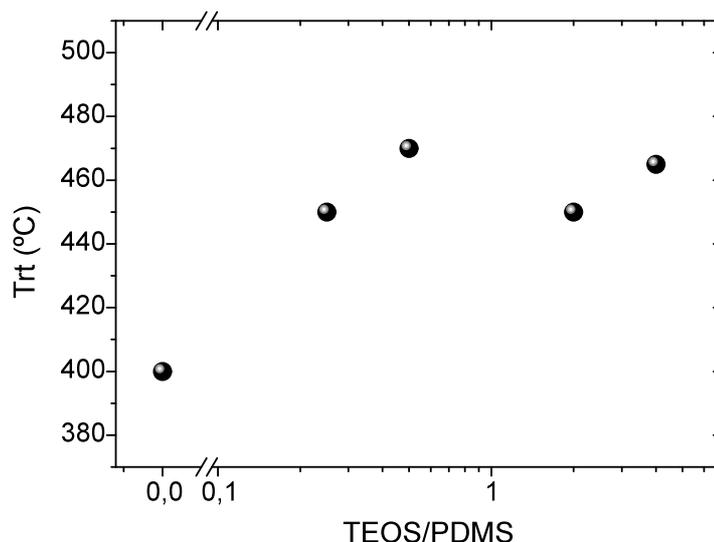


Figura 3: Variação da temperatura de ruptura térmica com o teor em TEOS usado na preparação dos compósitos.

A temperatura necessária para atingir o início da ruptura térmica aumenta cerca de 50 °C, para as amostras preparadas com TEOS comparativamente à amostra de PDMS irradiado nas mesmas condições. No entanto esta temperatura permanece aproximadamente constante com o aumento do teor em TEOS. Uma vez que em todos os materiais compósitos obtidos, independentemente da composição da mistura irradiada, uma fracção significativa do TEOS evapora-se durante a secagem, o aumento da temperatura de ruptura térmica pode estar relacionado com o reforço da rede do polímero. Assim, o desenvolvimento da rede da matriz polimérica é dependente da presença de TEOS durante o processo de irradiação.

De acordo com os resultados de calorimetria diferencial de varrimento observa-se um pico exotérmico $T_{\text{exo}} \leq 300$ °C, para todas as amostras. Este efeito térmico, T_{exo} , está associado à reordenação das cadeias de PDMS, e ocorre sempre a uma temperatura inferior a 300 °C diminuindo com o aumento do teor em TEOS. Isto sugere que o TEOS facilita o ordenamento espacial das cadeias do polímero. Mesmo depois da evaporação de uma grande parte do TEOS durante a secagem, o material compósito parece guardar memória da presença do TEOS durante o processo de preparação por irradiação.

A investigação prosseguiu com a determinação do grau de inchaço em função da razão TEOS/PDMS, usada na preparação. Os resultados mostram-se na Figura 4.

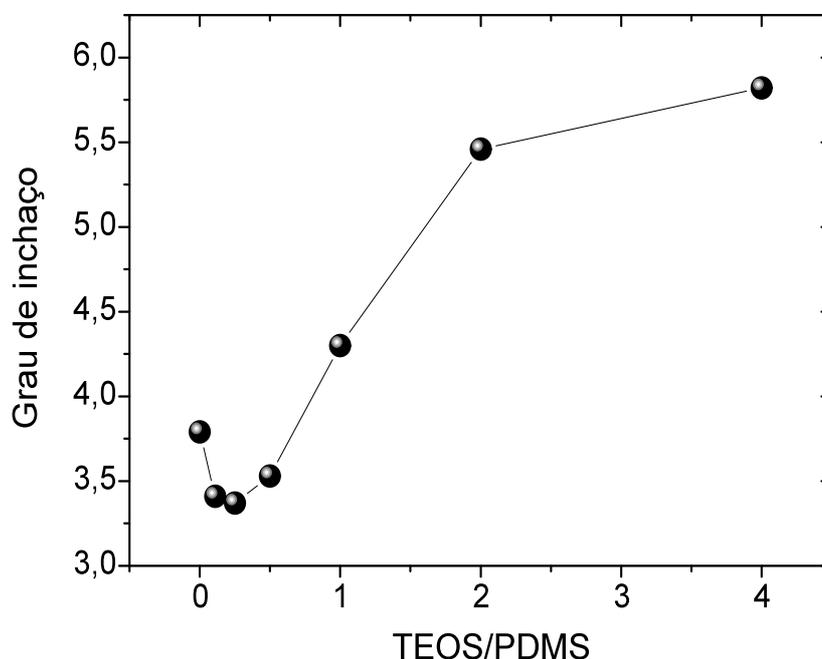


Figure 4: Variação do grau de inchaço com a razão TEOS/PDMS.

O grau de inchaço revela um ponto crítico para $\text{TEOS/PDMS} \leq 1/4$. No caso de teor em TEOS, abaixo do ponto crítico, o inchaço do polímero diminui com o teor em TEOS. Nesta região as moléculas de TEOS podem estar a actuar como agentes ramificadores das cadeias poliméricas. Para teores em TEOS acima do ponto crítico, o inchaço aumenta com o teor em TEOS. Isto é indicativo de que, neste caso, a maioria das moléculas de TEOS actuam como agentes de espaçamento entre as cadeias do polímero.

Estão programadas experiências de dispersão de neutrões a pequenos ângulos para clarificar e aprofundar o papel desempenhado pelo TEOS na formação da rede da matriz polimérica nestes materiais compósitos.

4 CONCLUSÕES

Materiais compósitos do sistema TEOS/PDMS preparados com diferentes teores em TEOS usando irradiação gama foram estudados. Verificou-se que, embora uma fracção significativa do TEOS se evapore depois da irradiação, a sua presença nos estágios iniciais da preparação e o remanescente que fica ligado à estrutura do material, tem um forte impacto nas propriedades térmicas e no grau de inchaço dos materiais compósitos obtidos por este método.

REFERENCES

- [1] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig, *J. Sol-Gel Sci. Tec.*, 19, 39-51 (2000)
- [2] A.N. Falcão, M. Carrapiço, J. Santos Sousa, F.M.A. Margaça, L.M. Ferreira, F.G. Carvalho, I.M. Miranda Salvado, J. Teixeira, *J. Sol-Gel Sci. Tec.*, 26, 349-352 (2003)
- [3] S.R. Gomes, F.M.A. Margaça, I.M. Miranda Salvado, L.M. Ferreira, A.N. Falcão, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Research B*, 248/2, 291-296 (2006)
- [4] S.R. Gomes, F.M.A. Margaça, L.M. Ferreira, I.M. Miranda Salvado, A.N. Falcão, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Research B*, 265, 114-117 (2007)
- [5] I.C. Sanchez and R.H. Lacombe, *Macromolecules*, 11, 1145-1156 (1978)