

ESTABILIDADE TÉRMICA DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS PDMS-TEOS-PRZR

M.M. Portela Marques[†], I.M. Miranda Salvado[†], F.M.A. Margaça^{*}, L.M. Ferreira^{*}

[†] 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>

^{*} 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>

Palavras - Chave: Compósitos híbridos, Orgânico-inorgânico, PDMS-TEOS-PrZr, Sol-gel.

Resumo. *Materiais híbridos foram preparados por sol-gel utilizando tetraetilortossilicato (TEOS) e polidimetilsiloxano (PDMS) com a adição de pequenos teores de propóxido de zircónio (PrZr). A estabilidade térmica das amostras preparadas foi estudada por Análise térmica, Espectroscopia de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear e Microscopia Electrónica de Varrimento. Todas as amostras são monolíticas após secagem a 120 °C. Após tratamento térmico a 400 °C as amostras preparadas sem PrZr apresentam elevada porosidade. Verificou-se que o teor em PrZr está directamente relacionado com a estabilidade térmica dos compósitos híbridos preparados neste estudo.*

1 INTRODUÇÃO

O processo Sol-gel tem sido largamente utilizado para preparar materiais híbridos orgânico-inorgânicos, vulgarmente designados por *Ormosils* (*organically modified silicates*) [1]. Estes materiais híbridos têm novas e diferentes propriedades quando comparadas com as dos materiais convencionais [2]. Desta forma, os materiais híbridos constituem uma nova classe de materiais multifuncionais de elevado desempenho [3]. A aplicação bem sucedida destes compósitos está intimamente relacionada com o comportamento respeitante à sua degradação térmica. Assim, o estudo de processos para aumentar a estabilidade térmica destes materiais é da maior importância.

MacKenzie *et al* estudaram as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica de materiais híbridos TEOS/PDMS [4-6]. Bescher *et al* [7] observaram que, para os mesmos materiais, a adição de pequenos teores de Fe aumentava a sua estabilidade térmica. Peña *et al* [8] conseguiram aumentar a estabilidade térmica dos mesmos híbridos PDMS/TEOS através da adição de γ -aminopropyltriethoxysilane (γ -APS).

Neste trabalho apresenta-se um método alternativo de aumentar a estabilidade térmica destes materiais através da adição de pequenos teores de Zr.

2 EXPERIMENTAL

Tetraethylortosilicato (TEOS), pureza 99%, Riedel-de Haën, polidimethylsiloxano (PDMS), terminado em silanol, p.a. ABCR, com peso molecular médio, $M_w = 4\,200$ g/mol, designado por S21 e isopropóxido de zircónio (PrZr) Fluka, foram usados como precursores. Na tabela 1 apresentam-se as condições em que as amostras foram preparadas.

Amostra	PDMS (% Peso)	TEOS (% Peso)	PrZr (% Peso)
Z1-20	20	79	1
Z5-20	20	75	5
Z1-50	50	49	1
Z5-50	50	45	5
Z0-20	20	80	0
Z0-50	50	50	0

Tabela 1 : Condições experimentais de preparação das amostras.

Várias técnicas foram usadas para caracterizar as amostras: Análise térmica (TA Instruments, TG-model 951), Espectroscopia de Infravermelho (Mattson 7000), Ressonância Magnética Nuclear ^{29}Si (9.4 T Bruker Avance 400, sendo os espectros registados a 79,49 MHz) e Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM-Hitachi SU-70).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras preparadas, após secagem a 120 °C, são transparentes e homogéneas. Depois de tratamento térmico a 400 °C durante 1 hora, as amostras preparadas com adição de PrZr são amostras densas enquanto as que não levaram PrZr são altamente porosas. De acordo com os resultados de Difracção de Raios X (não apresentados) todas as amostras tratadas termicamente a 400 °C são amorfas.

Nas Figuras 1 e 2 apresenta-se os espectros de Infra-Vermelho (IV) das amostras secas a 120 °C e tratadas termicamente a 400 °C. Em todos os espectros observam-se as bandas características da sílica assim como as bandas devidas à presença de grupos OH e de água adsorvida, respectivamente a 1625 cm^{-1} e 3420 cm^{-1} [9-10].

As bandas atribuídas aos modos de vibração de flexão simétrica do CH₃ do PDMS e aos modos de vibração de tensão das ligações siloxano do PDMS [11] observam-se a, aproximadamente, 780 – 800 cm⁻¹. Esta banda está sobreposta com uma banda devida a vibrações Si – C [8]. Nas amostras tratadas termicamente a 400 °C com adição de PrZr a intensidade desta banda, que está associada ao polímero, aumenta, observando-se claramente a diminuição da sua intensidade para as amostras preparadas sem adição de PrZr. A banda a aproximadamente, 2976 cm⁻¹ devida à presença de ligações Si – CH₃, que aparece nos espectros obtidos para as 4 amostras secas a 120 °C, desaparece nos espectros das amostras tratadas termicamente a 400 °C preparadas sem adição de PrZr.

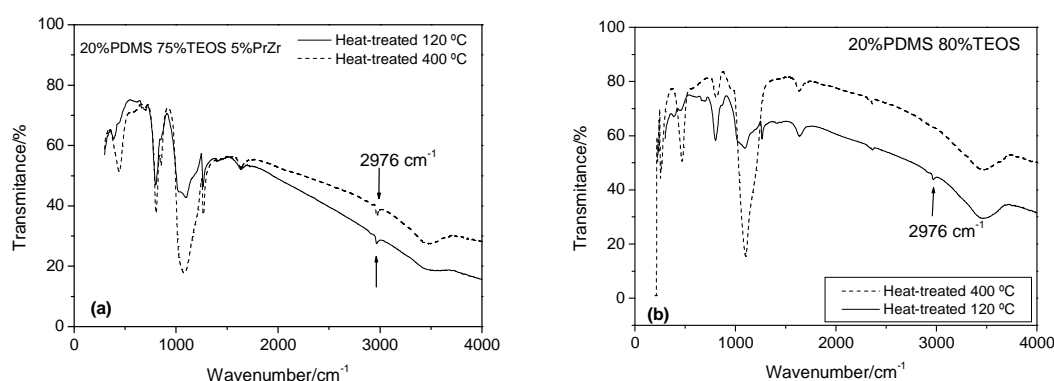


Figura 1: Espectro de IV das amostras preparadas com 20%Peso PDMS secas a 120 °C e tratadas termicamente a 400 °C (a) (Z5-20) com e (b) (Z0-20) sem PrZr.

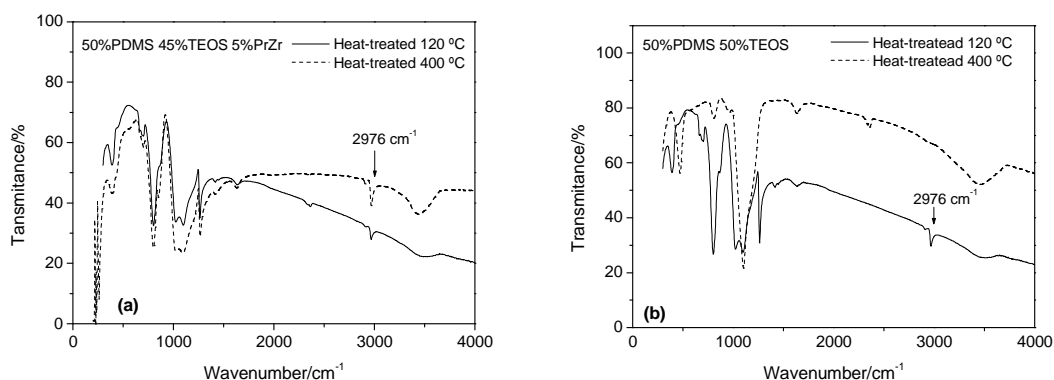


Figura 2: Espectro de IV das amostras preparadas com 50%Peso PDMS secas a 120 °C e tratadas termicamente a 400 °C (a) (Z5-50) com e (b) (Z0-50) sem PrZr.

Segundo Zaharescu *et al.* [12] a presença desta banda a 2976 cm⁻¹ é indicativa de uma maior estabilidade térmica dos materiais híbridos de PDMS/TEOS. Consequentemente, o

desaparecimento desta banda nas amostras preparadas sem PrZr é um indício de que a adição de PrZr conduz a uma maior estabilidade térmica dos compósitos preparados neste estudo.

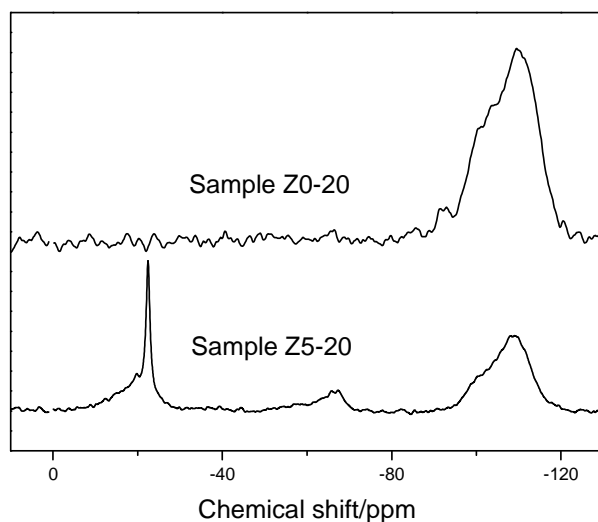


Figura 3: Resultados de ^{29}Si MASNMR para duas amostras tratadas a 400 °C com adição de PrZr (Z5-20) e sem adição de PrZr (Z0-20).

A Figura 3 apresenta resultados de RNM para duas amostras tratadas termicamente e preparadas com e sem adição de Zr. Na amostra com adição de PrZr observa-se a presença da ressonância a -19,5 ppm atribuída às moléculas de PDMS juntamente com uma forte ressonância a -22,7 ppm devida às unidades D^2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$) das cadeias longas de PDMS [8], ressonâncias a -103 ppm e -110 ppm atribuídas, respectivamente, a unidades Q^3 e Q^4 , e ainda uma ressonância a -68 ppm atribuída a unidades T^3 [13]. No caso da amostra preparada sem Zr não se observam as ressonâncias devidas a unidades associadas ao PDMS, o que é indicativo da degradação térmica do polímero nestas amostras tratadas a 400 °C.

Resultados de análise térmica confirmaram a importância da adição de Zr na estabilidade térmica dos materiais preparados. De facto, nas amostras preparadas com Zr observou-se um desvio da temperatura de degradação do polímero para valores mais elevados em comparação com o que sucede nas amostras com idêntica composição mas preparadas sem adição de Zr.

Nas Figuras 4, 5, 6 e 7 apresentam-se as microfotografias das amostras preparadas com e sem Zr e tratadas termicamente a 400 °C. O efeito do Zr no aumento da estabilidade térmica

das amostras híbridas é claramente visível: as amostras preparadas com adição de Zr, Z5-20 e Z5-50, são homogêneas e não apresentam poros enquanto as de composição semelhante mas sem Zr, após tratamento a 400 °C, Z0-20 e Z0-50, apresentam porosidade elevada resultante da degradação do polímero.

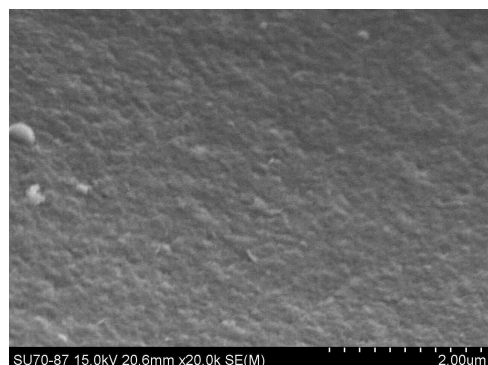


Figura 4: Microfotografia de Z5-20.

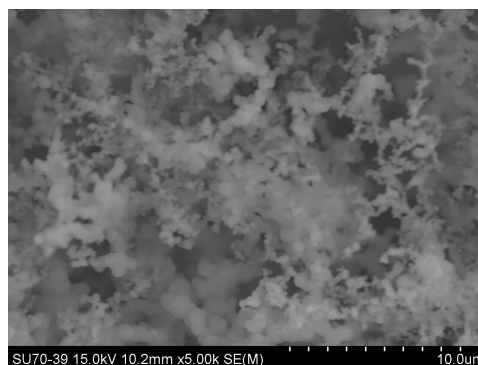


Figura 5: Microfotografia de Z0-20.

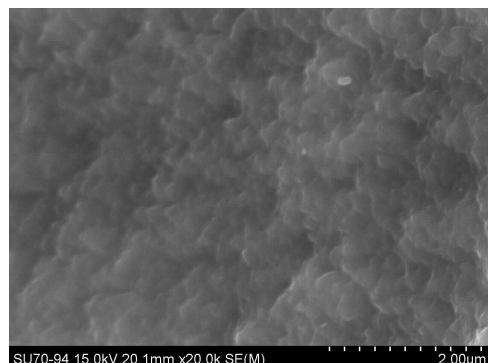


Figura 6: Microfotografia de Z5-50.

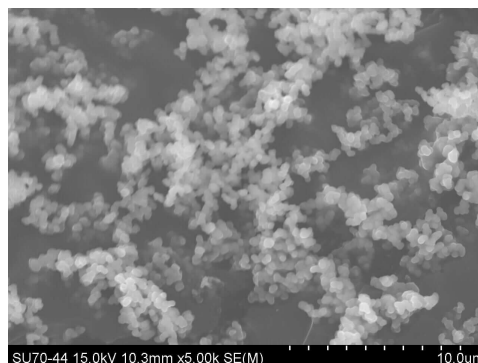


Figura 7: Microfotografia de Z0-50.

CONCLUSÕES

Amostras monolíticas de compósitos híbridos PDMS/TEOS foram obtidas após secagem a 120 °C. Após tratamento térmico a 400 °C as amostras preparadas sem Zr eram altamente porosas enquanto que as preparadas com adição de Zr eram monólitos densos. As

bandas características de infravermelhos associadas ao PDMS, que diminuem de intensidade ou desaparecem, nas amostras preparadas sem Zr e tratadas a 400 °C, permanecem nos espectros das amostras preparadas com Zr e tratadas à mesma temperatura. Estes resultados foram confirmados por medidas de RMN e observação no microscópio electrónico de varrimento.

REFERENCES

- [1] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 73, 681-691 (1985).
- [2] J. Wen and G. L. Wilkes, Chem. Mater., 8, 1667-1681 (1996).
- [3] R. H. Glaser, G. L. Wilkes and C. E. Bronnimann, J. Non-Cryst.Solids, 113, 73-87 (1989).
- [4] Y. Hu and J. D. Mackenzie, J. Mater. Sci., 27, 4415-4420 (1992).
- [5] J. D. Mackenzie, Y. J. Chung and Y. Hu, J. Non-Cryst. Solids 147-148, 271-279 (1992).
- [6] Y. Hoshino and J. D. Mackenzie, J. Sol-Gel Sci. Tech., 5, 83-92 (1995).
- [7] E. Bescher, Y. Hoshino, Y. Nishizawa, K. Cooley and J. Mackenzie, J. of Sol-Gel Sc. and Tech., 26, 297-301 (2003).
- [8] R. Peña-Alonso, F. Rubio and J. Rubio, J. Sol-Gel Sci. Tech., 36, 77-85 (2005).
- [9] I.M. Miranda Salvado, C. J. Serna and J. M. Fernandez Navarro, J. of Non-Crystalline Solids, 100, 330-338 (1988).
- [10] I.M. Miranda Salvado and J. M. Fernandez Navarro, J. of Non-Crystalline Solids, 147&148, 256-261 (1992).
- [11] F. Rubio, J. Rubio and J. L. Oteo, Spectroscopy Letters 31 (1), 199-219 (1998).
- [12] M. Zaharescu, A. Jitianu, A. Braileanu, J. Madarász, Cs. Novák and G. Pkol, J. Therm. Anal. Cal., 71, 421-428 (2003).
- [13] B. Lebeau, J. Maquet, C. Sanchez, F. Baume and F. Lauprêtre, J. Mater. Chem., 7(6), 989-995 (1997).