

SÍNTESE DE REDES À BASE DE PDMS E RETICULANTES DENDRÍTICOS

Nadia Mamede José¹, Cleide Maria Leite de Souza²,

Inez Valéria P. Yoshida³ e Maria Isabel Felisberti³

1. Universidade Federal da Bahia - mamede@iqm.unicamp.br

2. Universidade Federal do Piauí, 3. Universidade Estadual de Campinas

Abstract:

Dendritic units prepared from PETA and AS, by Michael addition reaction, were used as crosslinker points of poly(dimethylsiloxane), networks. These networks were characterized by FTIR and the thermal stabilities were evaluated by TGA. The crosslinking densities, based on the experimental determination of the heat capacities of the polymer, with (C_p^i) and without (C_p^o) crosslinking, were estimated. The results were compared with those determined by swelling measurements, using the Flory-Rehner equation, in toluene and cyclohexane as solvent.

Resumo

Neste trabalho, foram preparadas redes de poli(dimetilsiloxano), usando como reticulante unidades dendríticas, obtidas a partir de PETA e AS por reação de adição de Michael. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de IV e a estabilidade térmica foi monitorada por TGA. Foi estimada a densidade de reticulação dos materiais, baseado na determinação experimental da capacidade calorífica do polímero reticulado (C_p^i) e não reticulado (C_p^o). Os resultados foram comparados aos valores de densidades de reticulação das redes de PDMS, determinadas por ensaios de intumescimento, usando a equação de Flory-Rehner.

PALAVRAS-CHAVE: redes de silicóna, densidade de reticulação, capacidade calorífica

INTRODUÇÃO

Materiais híbridos organo-inorgânicos são constituídos pela combinação das componentes orgânica e inorgânica, combinadas a nível molecular. Estes híbridos se constituem numa alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com um grande número de aplicações, devido à combinação das propriedades intrínsecas de cada componente. Um caso especial de materiais híbridos é aquele baseado em estruturas dendríticas, as quais são caracterizadas pela presença de um grande número de grupos funcionais na superfície, resultando em solubilidade, viscosidade e comportamento térmico distintos da maioria dos sistemas poliméricos convencionais [1].

O processo de intumescimento de um material polimérico, ocorre a nível molecular e envolve a difusão de moléculas de um líquido para o interior do polímero. Esta difusão é possível devido à mobilidade dos segmentos locais das cadeias do polímero, que permite alojar as moléculas do líquido. Na presença de solventes adequados, os polímeros reticulados intumescem incorporando solvente, enquanto as cadeias puderem ser distendidas, e os segmentos são forçados a assumir uma conformação mais alongada e menos provável [2]. Através de ensaios de intumescimento, podem ser determinados, a densidade de reticulação (n^{FR}), o coeficiente de intumescimento (q), a massa molar média entre os nós da rede (M_c), a capacidade de sorção (A) e a reticulação efetiva (X_y).

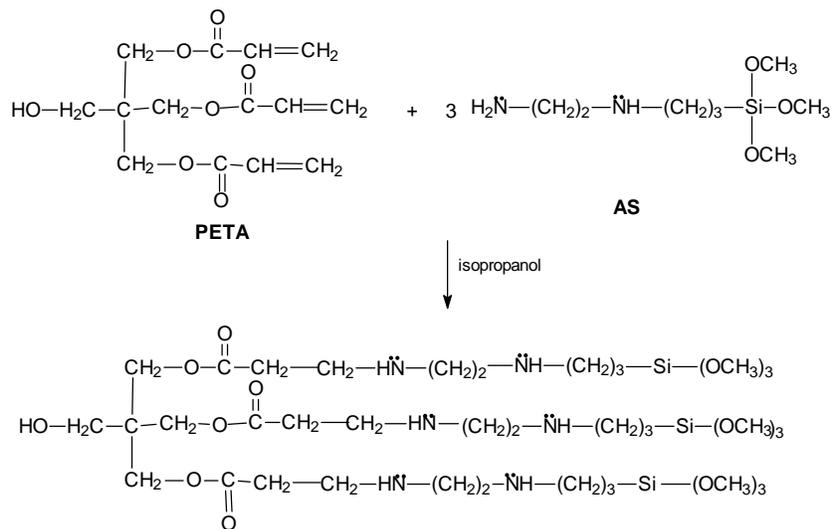
Um método alternativo para avaliar a densidade de reticulação é baseado na variação da capacidade calorífica (ΔC_p) do polímero pela reticulação, usando calorimetria diferencial de varredura [3,4], segundo a norma padrão, ASTM E 1269-95.

Neste trabalho foram estimados os valores de densidade de reticulação através de medidas de capacidade calorífica, efetuada por DSC e por ensaios de intumescimento de redes poliméricas constituídas de PDMS reticulado por núcleos dendríticos, obtidos a partir de pentaeritritoltriacrilato (PETA) e aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (AS), na presença, ou não, de tetraetoxissilano (TEOS).

EXPERIMENTAL

Preparação das redes de PDMS

Foram preparados filmes de poli(dimetilsiloxano), PDMS, ($M_n = 2200$ g/mol) reticulados por unidades dendríticas de primeira geração, as quais foram previamente obtidas pela reação de adição de Michael, entre o pentaeritritoltriacrilato (PETA) e o aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (AS), Reação 1, usando isopropanol como solvente, a temperatura ambiente, conforme composições definidas na Tabela 1. O alcoxissilano dendrítico foi submetido a reações de hidrólise e condensação, em presença de PDMS, usando dibutildilaurato de estanho, como catalisador, em placas de Petri, pelo processo sol-gel. O filme polimérico gerado foi designado MD1. O filme híbrido MD2 foi preparado da mesma forma, acrescentando-se 10%, em massa de tetraetoxissilano (TEOS).



Reação 1

Tabela 1 – Composição das amostras MD1 e MD2, em % de massa.

Amostra	%PETA	%AS	%PDMS	%TEOS
MD1	2,7	7,2	90,1	0
MD2	2,7	7,3	80	10

Ensaio de intumescimento

Mediu-se aproximadamente uma área de 10x10 mm de filmes, que foram pesados, e em seguida imersos em 20 mL dos solventes tolueno e ciclohexano. A variação de massa das amostras em função do tempo foi determinada em uma balança analítica, por um período de 60 dias. Após este período o equilíbrio do intumescimento foi estabelecido, e as amostras foram secas em estufa a vácuo, a 50°C, por 48 horas.

Determinação da Capacidade Calorífica

Para a obtenção de valores de capacidade calorífica, C_p , por Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC, três etapas foram seguidas. A primeira consistiu na aquisição de uma linha base, efetuada com porta amostras vazios. Na segunda, foi obtida uma curva com o padrão, safira, e por último, foi efetuada a análise com a amostra. As três curvas foram obtidas na mesma taxa de aquecimento, 10°C/min, e na mesma faixa de temperatura, -25°C a 50°C, de acordo com a norma ASTM E 1269 – 95.

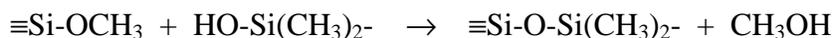
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O núcleo dendrítico de primeira geração PETA/AS foi formado pela reação de adição de Michael, da amina primária, do AS, à ligação vinílica da PETA, conforme descrito a seguir:



Na primeira geração de estrutura dendrítica, a unidade apresentou 9 grupos alcoxissilanos terminais, reação 1.

A formação da rede polimérica PETA/AS/PDMS, amostra MD1, se baseou em reação de policondensação, catalisada por um complexo de estanho. Deste modo, o núcleo dendrítico atuou como reticulante com 9 grupos funcionais, correspondentes à presença de 3 grupos $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, pela reação:



A amostra MD2, apresentou além dos núcleos reticulantes dendríticos, oligômeros multifuncionais de sílica, provenientes de hidrólise e condensação de TEOS. É conhecido que alcoxissilanos tetrafuncionais são mais reativos que os trifuncionais. Deste modo, em MD2 deve ter ocorrido inicialmente a hidrólise e o início de condensação do TEOS, gerando oligômeros, contendo núcleos constituídos por unidades SiO_4 , os quais também atuaram como pontos de reticulação das cadeias de PDMS, de forma similar à atuação da unidade dendrítica PETA/AS.

A análise efetuada por infravermelho nas redes poliméricas MD1 e MD2, sugeriu que todas as duplas acrílicas participaram da reação de adição de Michael, pela ausência das absorções esperadas para os grupos $-\text{CH}=\text{CH}_2$, na região de $3040\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ e próximo de 1600 cm^{-1} . Também não foram observadas absorções características de aminas primárias. Uma absorção larga, na região de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao estiramento Si-O-Si, e outras duas absorções intensas e finas características da deformação C-H de grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, do PDMS, em 1260 e 800 cm^{-1} .

A estabilidade térmica das redes, avaliada por TGA, evidenciou um comportamento similar para os dois materiais, conforme pode ser observado na Figura 1. A perda de massa observada até 400°C está associada à volatilização de H_2O , produto de condensação pós-cura de grupos Si-OH e possíveis voláteis produzidos por rearranjos induzidos termicamente nas cadeias de PDMS. Acima de 400°C , ocorreu o processo de mineralização do material,

gerando cerca de 10% de resíduos de oxycarbeto de silício. Entretanto, observou-se que este processo é mais rápido em MD2.

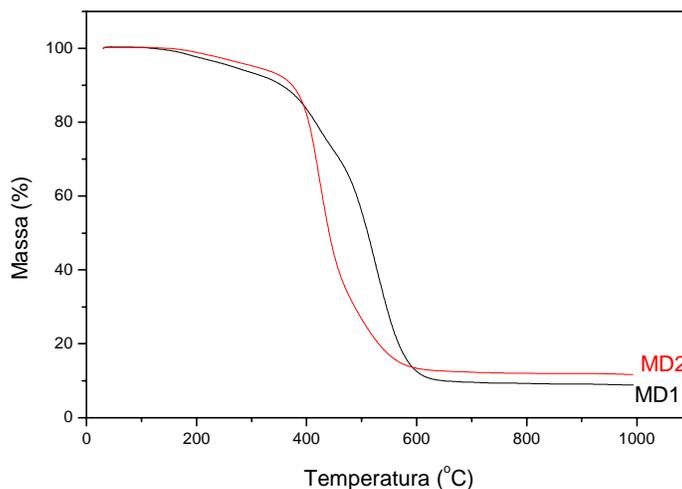


Figura 1 – Curvas termogravimétricas das amostras MD1 e MD2.

Os resultados dos ensaios de intumescimento efetuados nas redes poliméricas, encontram-se na Tabela 2, onde m_o é a massa do polímero seco antes do intumescimento, m_i corresponde a massa do polímero intumescido, m_s é a massa do polímero seco depois do intumescimento e QI é o coeficiente de intumescimento no equilíbrio, calculado no processo.

Tabela 2 – Resultados obtidos nos ensaios de intumescimento.

Amostra	m_o (g)	m_i (g)	m_s (g)	QI = m_i/m_s
MD1(tolueno)	0,0902	0,4126	0,0728	4,57
MD1(ciclohexano)	0,0744	0,4083	0,0561	5,49
MD2(tolueno)	0,0793	0,1468	0,0749	1,85
MD2(ciclohexano)	0,0831	0,1568	0,0803	1,89

A amostra MD1 apresentou coeficiente de intumescimento maior em ciclohexano do que em tolueno, indicando maior interação do material com o primeiro solvente. A amostra MD2 apresentou um comportamento similar nos dois solventes, como mostra a Figura 2. Neste caso, a presença de oligômeros de sílica como reticulante, levou a baixos valores de coeficiente de intumescimento, e a pequenas variações dos mesmos com o tempo.

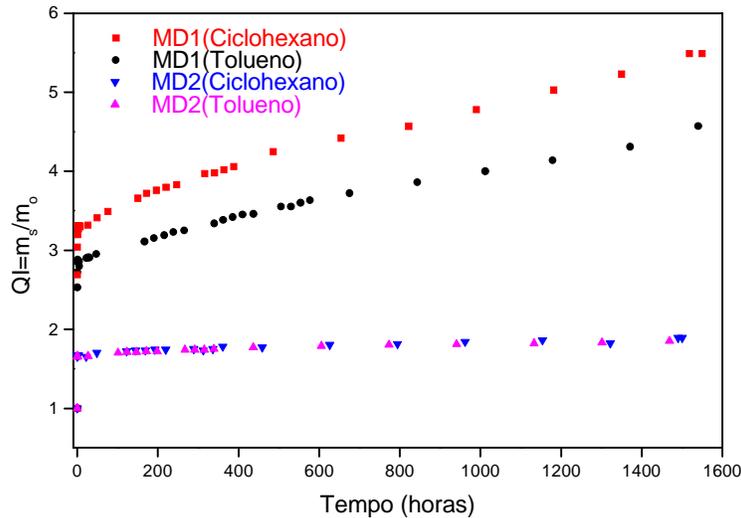


Figura 2 – Coeficiente de intumescimento (QI) em função do tempo

Na Tabela 3 encontram-se os resultados da densidade de reticulação obtidos através de ensaios de intumescimento (n^{FR}), calculados a partir da equação de Flory-Rehner [2], eq. (1).

$$n^{FR} = -[v_2 + v_2^2 \chi_1 + \ln(1-v_2)]/V_1(v_2^{1/3} - 0,5v_2) \quad (1)$$

Onde v_2 é a fração volumétrica do polímero na massa intumescida, V_1 é o volume molar do solvente e χ_1 é o parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins. Os valores de χ utilizados são 0,42 e 0,48 para os pares PDMS-ciclohexano e PDMS-tolueno, respectivamente. Neste tratamento a massa molar média entre os nós da rede é definida por $M_c = \rho/n^{FR}$, sendo os valores de ρ , determinados por picnometria, iguais a 1,049 g/mL para MD1 e 1,119 g/mL para MD2. A capacidade de sorção é definida como $A = (m_i - m_s)/m_s$, enquanto que a reticulação efetiva é $X_y = m_s/m_o$ e a perda de massa $L_w = (m_o - m_s)/m_o$ [3, 4].

Tabela 3 – Densidade de reticulação através do ensaio de intumescimento (n^{FR}), massa molar média entre os nós da rede (M_c), sorção (A), reticulação efetiva (X_y), perda de massa (L_w) e densidade de reticulação através do DSC (n_e).

Amostra	n^{FR} (mol/cm ³)	M_c (g/mol)	A (g/g)	X_y (%)	L_w (g/g)	n_e (mol/cm ³)
MD1(tolueno)	$3,55 \times 10^{-5}$	29556	4,67	80,7	0,193	$3,45 \times 10^{-5}$
MD1(ciclohexano)	$2,86 \times 10^{-5}$	36699	6,28	75,4	0,246	
MD2(tolueno)	$8,55 \times 10^{-4}$	1308	0,96	94,5	0,055	$13,7 \times 10^{-4}$
MD2(ciclohexano)	$8,67 \times 10^{-4}$	1290	0,95	96,6	0,034	

O PDMS utilizado na obtenção das redes, apresentou $M_n = 2200$ g/mol e uma polidispersidade de massas molares de aproximadamente 2. Na amostra MD1, a massa molar média (M_c) observada foi significativamente maior, sugerindo a condensação de cadeias de PDMS, catalisada por estanho [5], entre os nós da rede, constituídos pelas unidades dendríticas de PETA/AS. Nestas redes também foi observado maior quantidade de cadeias lineares solúveis, conforme demonstra os valores de L_w .

Em MD2, observou-se uma maior densidade de reticulação, associada a menores valores de M_c , e uma menor fração de material solúvel. Estes resultados mostraram que a presença de uma maior quantidade de centros reticulantes, introduzidos pela adição de TEOS e ricos em SiOH, aumentaram a eficiência de reticulação do material

A densidade de reticulação determinada a partir das medidas de capacidades caloríficas, por DSC (n_e), foi calculada usando-se a equação 2: [3]

$$n_e \left[\text{mol}/\text{cm}^3 \right] = \frac{\Delta C_p \times \rho}{C_p^{\text{mol}}} \left[\frac{\text{cal}}{\text{gK}} \times \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \times \frac{\text{molK}}{\text{cal}} \quad (2)$$

Onde C_p^{mol} é a capacidade calorífica em cal/mol.K e ρ a densidade do polímero reticulado. O valor de $\Delta C_p = C_p^i - C_p^o$, onde C_p^i é a capacidade calorífica da rede polimérica e C_p^o é a capacidade calorífica do polímero não reticulado.

Comparando os valores de densidade de reticulação calculados por ensaios de intumescimento (n^{FR}) e por medidas de capacidade calorífica (n_e), mostrados na Tabela 3, observou-se uma boa concordância entre eles. No entanto, a pequena diferença apresentada pela amostra MD2 pode ser atribuída a uma distribuição não homogênea de nós constituídos por oligômeros de sílica no material. Este fato é bastante crítico pois enquanto nos ensaios de intumescimento utilizou-se amostras com dimensões de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, na determinação efetuada por DSC, o volume do material é muito pequeno, o que pode refletir a heterogeneidade do mesmo.

CONCLUSÃO

Redes poliméricas de PDMS, contendo unidades dendríticas híbridas em nós, foram obtidas pelo processo sol-gel. Estudos da densidade de reticulação do material, foram

desenvolvidos por ensaios de intumescimento e por calorimetria diferencial de varredura, evidenciando que houve condensação de cadeias de PDMS entre os nós da rede, e maior quantidade de cadeias lineares. A introdução de sítios de reticulação, constituídos por oligômeros de sílica, aumentou a densidade de reticulação, diminuindo consideravelmente a massa molar média entre nós.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Majoral, J. P. and Camide, A. M.; *Chem. Rev.*, **99**, 845(1999)
- [2] Flory, P.J. and Rehner, J., *Chem. Phys.*, **11**, 521(1943)
- [3] Graziano, R. V., Sanchez, F. H. and Rodrigues, J. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1317(1995)
- [4] Hatakeyama, T. and Quinn, F. X., *Thermal analysis: fundamentals and application to polymer science*, John Wiley & Sons Ltd(1994)
- [5] He, X. W., Widmaier, J. M., Herz, J. E. and Meyer, G. C., *Eur. Polym. J.*, **24**, 1145(1988)

AGRADECIMENTOS

FAPESP e CAPES