



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Sacco, Ana Paula; Dahmouche, Karim; Santilli, Celso Valentim; Pulcinelli, Sandra Helena
Estudo da secagem de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel
Eclética Química, vol. 27, núm. 1es, 2002, p. 0
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42927102>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Estudo da secagem de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel

Drying study of siloxane-PMMA hybrid materials prepared by the sol-gel process

Ana Paula Sacco; Karim Dahmouche; Celso Valentim Santilli; Sandra Helena Pulcinelli

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

RESUMO

Híbridos siloxano-PMMA apresentando ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica foram preparados a partir do processo sol-gel. O efeito da fração em massa de fase siloxano no mecanismo de secagem dos géis a 50°C foi estudado através de medidas de perda de massa e retração linear. Pode-se distinguir os três períodos clássicos de secagem já observados em géis inorgânicos. A duração do primeiro período (estágio de velocidade constante) aumenta com o teor de polímero, o que pode ser explicado pelo menor tamanho dos poros presentes nos géis contendo concentrações elevadas de PMMA. Com o aumento da concentração da fase siloxano observou-se o aumento da perda de massa total e da retração linear final do material após o terceiro período de secagem. Este comportamento deve-se ao aumento do teor de água livre resultante da policondensação das espécies siliciosas nestes sistemas, o que leva a uma maior plasticidade do material. O volume poroso do material aumenta com o teor de fase siloxano, o que é consistente com a perda de massa observada durante a secagem.

Palavras-chave: sol-gel, híbridos, secagem

ABSTRACT

Siloxane-PMMA (polymethylmethacrylate) hybrid materials presenting covalent bonds between the organic (polymer) and inorganic (siloxane) phases were prepared by the sol-gel process. The effect of siloxane content on the drying mechanism at 50°C was

investigated by *in-situ* weight loss and linear shrinkage measurements. The three classical regimes observed during drying of pure inorganic gels were observed. The duration of the first regime (constant rate period, CRP) increases by increasing the quantity of PMMA in the hybrids, which was attributed to the low average pore diameter observed in these systems. The increase in siloxane content increases the weight loss and linear shrinkage at the end of the drying process due to the high quantity of solvent resulting from condensation reactions of silicon species. It leads to the diminution of the gel stiffness. The porosity of dried hybrids increases with the siloxane content due to the high weight loss observed during drying.

Keywords: sol- gel, hybrid, drying

Introdução

A síntese de nanocompósitos orgânico-inorgânicos pelo processo sol-gel permite a obtenção de filmes finos, materiais monolíticos, fibras e pós a temperatura ambiente. A baixa temperatura de síntese é fundamental, pois a fase orgânica não suporta temperaturas elevadas. O processo sol-gel¹ fundamenta-se na idéia básica de construir uma rede sólida a partir da agregação de partículas coloidais ou polimerização de precursores em solução. A principal vantagem deste processo advém do fato de que cada uma das etapas de síntese, desde a preparação do precursor até o material final, pode ser quimicamente controlada. O interesse da preparação de materiais pelo processo sol-gel não reside unicamente em suas características físicas ou químicas, mas também nas possibilidades de manipulação estrutural e conformacional proporcionadas pelos sistemas coloidais. O principal inconveniente do processo sol-gel é a formação de trincas durante a secagem de camadas delgadas e de xerogéis monolíticos. O colapso da rede nos géis é causado pela tensão capilar que, no caso de estruturas porosas heterogêneas, induz a pressão interna levando à propagação de trincas durante a secagem⁵. Uma solução para esse problema pode ser a preparação de materiais híbridos onde a fase orgânica preencheria parcialmente ou totalmente os poros existentes na fase inorgânica, o que levaria à diminuição da tensão capilar e portanto da probabilidade de formação de trincas.

Uma família interessante de híbridos é constituída por sistemas siloxano-PMMA (polimetilmetacrilato) de classe II⁴. Diferentes dos materiais de classe I, onde as fases são interligadas por interações fracas (ligações de hidrogênio, Van der Waals, etc), os híbridos de classe II são estáveis quimicamente devido a presença de ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica. Esta característica associada à transparência foi explorada no recobrimento de embalagens de vidros comerciais para aumentar a resistência a ruptura e diminuir a fragilidade desses produtos². Recentemente, filmes finos a base de siloxano-PMMA foram usados como guias planares de luz empregados em dispositivos óticos para telecomunicações.

Entretanto, não são encontradas na literatura informações sobre as modificações macroscópicas que ocorrem durante a secagem desses materiais. O conhecimento desse processo é de suma importância para a otimização do processo de preparação

dos híbridos e de suas propriedades. Neste trabalho estudou-se a evolução da perda de massa e da retração linear durante a secagem de géis híbridos siloxano-PMMA de classe II. Os efeitos da fração em massa de fase siloxano na cinética de secagem dos géis sob condições isotérmicas e na porosidade do material final foram analisados.

Materiais e métodos

Os materiais foram preparados a partir da hidrólise a 50°C de uma mistura de TMSM (3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato) e TMOS (tetrametoxisilano) catalisada por ácido clorídrico (pH= 2,5). O uso de quantidades variáveis de TMOS permitiu controlar o teor de fase siloxano no material final. Quantidades variáveis de MMA (metilmetacrilato) em presença de peróxido de benzoíla (catalisador da polimerização do MMA) foram adicionadas a essa solução para promover a formação de PMMA e a ligação entre o PMMA e o TMSM. A secagem, dos géis formados foi analisada a 50° C em uma câmara (construída em nosso laboratório) que permite acompanhar, sem contato mecânico com a amostra, a perda de massa e a retração linear em condições de temperatura e umidade controladas³. A porosidade dos géis após o processo de secagem foi determinada a partir de medidas de densidade real e densidade aparente, efetuadas por picnometria de hélio (Acupic, Micromeritics) e de fluído sólido (GeoPyc, Micromeritics), respectivamente.

Resultados e discussão

As [figuras 1, 2 e 3](#) mostram, respectivamente, a variação da massa relativa normalizada pela área de evaporação, a retração linear relativa e a taxa de evaporação em função do tempo de secagem, a 50° C, dos híbridos siloxano-PMMA contendo diferentes porcentagens em massa de fase siloxano. Os três estágios clássicos que ocorrem durante a secagem de géis inorgânicos⁵ podem ser observados: a) período de velocidade constante (PVC), onde as taxas de evaporação e retração independem do tempo; b) primeiro período de queda na velocidade (PPQV), onde as taxas de perda de massa e retração diminuem e c) segundo período de queda na velocidade (SPQV), onde os corpos continuam a perder massa sem retrair. Durante o PVC a evaporação ocorre a partir da superfície externa do corpo saturado com solvente⁵. A taxa de evaporação é função da diferença entre a pressão de vapor do líquido na superfície do gel e a pressão parcial do vapor na atmosfera. Por outro lado, a retração do corpo deve-se a pressão capilar $\Delta P = 2\gamma/r$ resultante da formação de meniscos nos poros capilares presentes na superfície¹. Quando a resistência à compressão do gel torna-se suficiente para resistir ao aumento da pressão capilar o raio do menisco iguala-se ao dos poros e a frente de evaporação penetra no corpo, o que leva à diminuição contínua da taxa de evaporação e o corpo deixa de retrair¹.

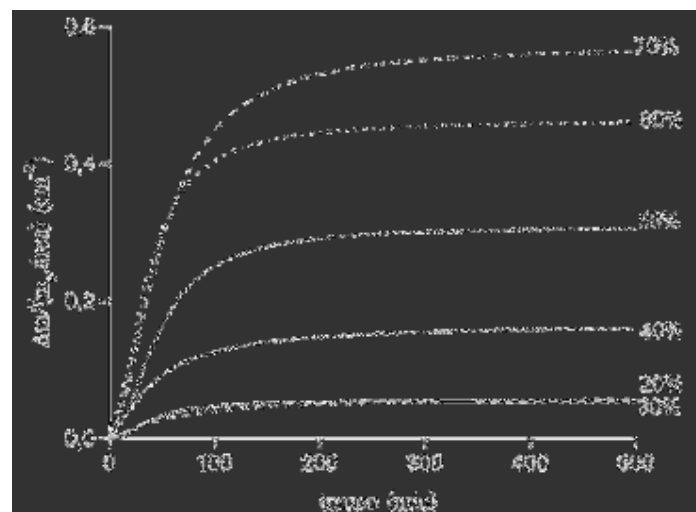


Figura 1 – Perda de massa normalizada pela área de secagem durante a secagem de hidróis contendo diferentes % em massa de fase aquosa.

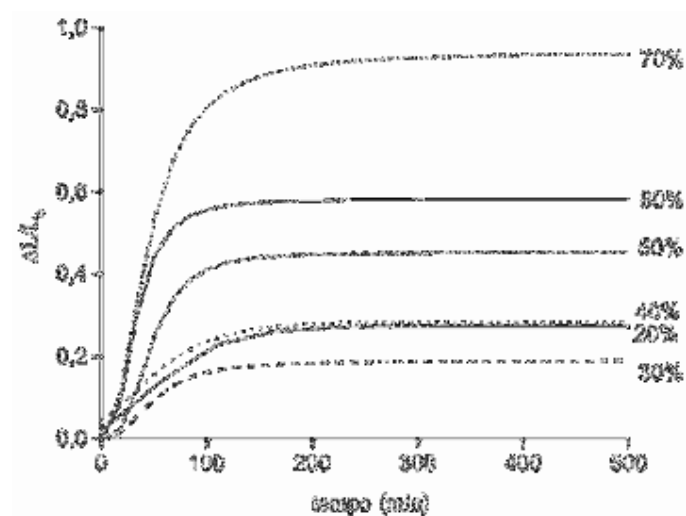


Figura 2 – Retração linear relativa durante a secagem de hidróis contendo diferentes % em massa de fase aquosa.

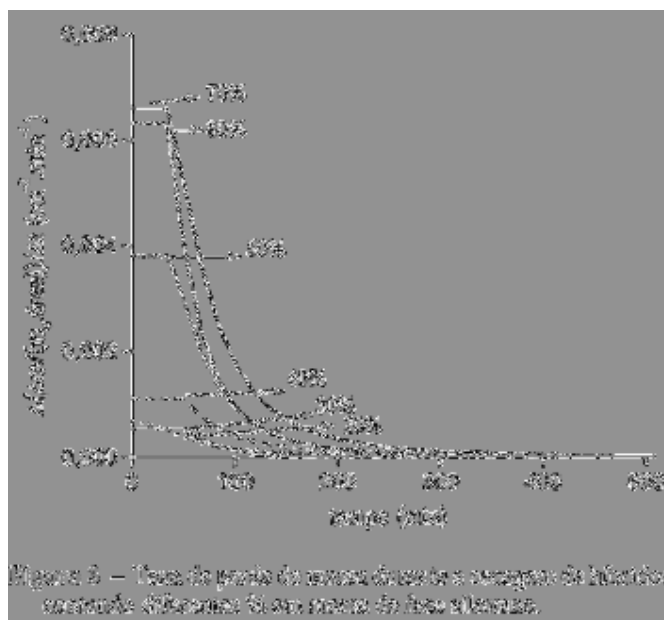
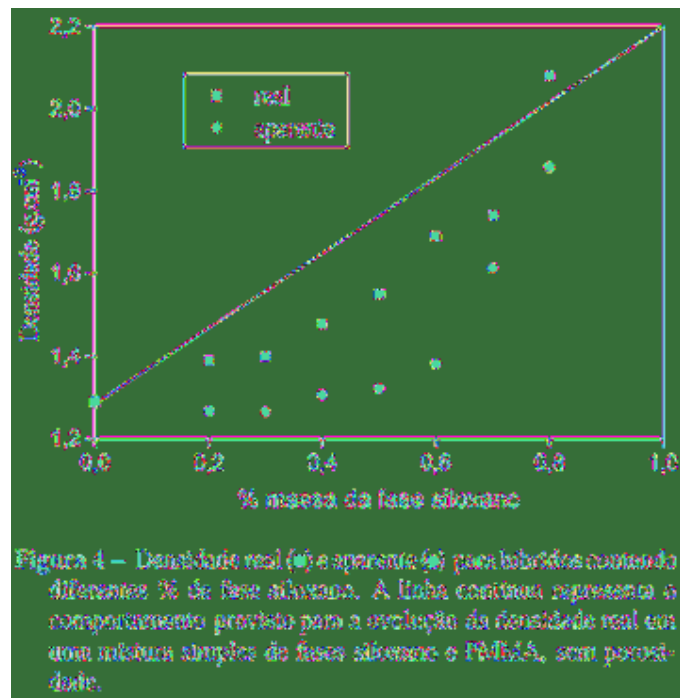


Figura 3 – Taxa de perda de massa durante a secagem de híbridos contendo diferentes teores de fase siloxano.

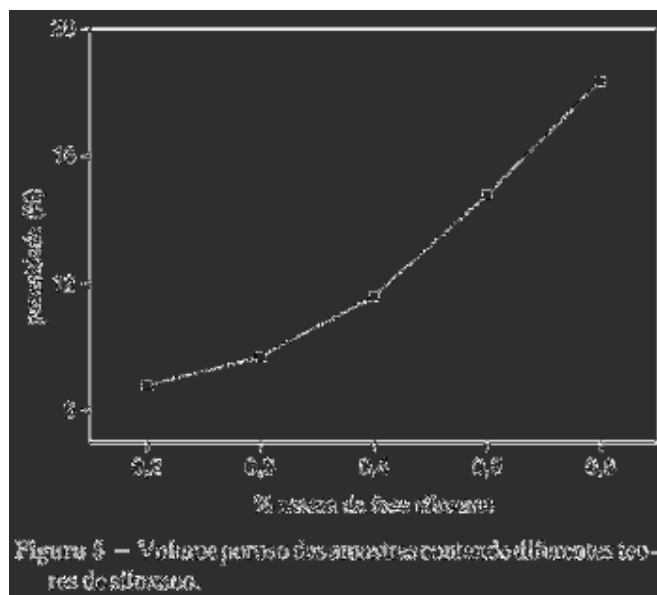
Os resultados apresentados nas [figuras 1, 2 e 3](#) mostram que a perda de massa, a retração total do corpo no final da secagem, bem como suas respectivas taxas, aumentam com o aumento do teor de siloxano. Este comportamento é consistente com o aumento da quantidade de água e metanol resultante das reações de hidrólise e policondensação do TMOS. Este aumento da quantidade de fase líquida aumenta o caráter viscoso do gel em detrimento do seu caráter elástico, o que facilita a deformação do corpo sob efeito da pressão capilar. Como consequência, a taxa de retração aumenta com o teor de fase inorgânica ([Figura 1](#)). Além disso, a contribuição dos fenômenos de adsorção na evaporação aumenta com a diminuição da quantidade da fase líquida. A maior dificuldade de evaporação das espécies adsorvidas leva à diminuição da pressão de vapor da fase líquida e conseqüentemente, à redução da taxa de perda de massa observada experimentalmente ([Figura 3](#)). A redução da retração com a diminuição do teor de TMOS facilita a preparação de corpos monolíticos livres de trincas. Por outro lado, a predominância do caráter inorgânico das amostras preparadas com elevado teor de siloxano (80%) aumenta a rigidez do corpo gelatinoso dificultando a retração, e como consequência, para teores superiores a 70% a retração total do gel diminui com o aumento da quantidade de siloxano.

A [Figura 4](#) apresenta a evolução da densidade da fase sólida (densidade real) e da densidade aparente para híbridos contendo diferentes porcentagens em massa de fase siloxano. Os valores de densidade real aumentam com o aumento do teor de siloxano no híbrido. Isto se deve a maior densidade da fase siloxano ($2,2 \text{ g/cm}^3$) quando comparada com a do PMMA ($1,2 \text{ g/cm}^3$). Os valores de densidade do material sofrem um pequeno desvio do comportamento previsto para uma mistura ideal, o que deve resultar das interações químicas e ou físicas entre a fase siloxano e o polímero. Uma outra possibilidade para explicar esse desvio seria a existência de uma porosidade fechada na fase sólida. Observa-se ainda um aumento da densidade aparente do híbrido com a concentração da fase siloxano no material ([Figura 4](#)). Os valores da

densidade aparente são inferiores aos da densidade real devido a contribuição do volume dos poros ou vazios internos no híbrido.



A [figura 5](#) apresenta a evolução da porosidade no material híbrido com o teor de fase inorgânica. O aumento da porosidade com a concentração da fase siloxano é consistente com a estrutura porosa dos materiais inorgânicos preparados pela rota sol-gel¹.



Conclusão

Este trabalho permitiu acompanhar a cinética de perda de massa e de variação dimensional de corpos gelatinosos híbridos siloxano-PMMA durante a secagem, sem introduzir perturbações mecânicas no material, que prejudicam os processos de evaporação e retração.

O aumento do teor de fase siloxano leva ao aumento do teor de volátil (água e metanol) resultante das reações de policondensação do TMOS, o que induz uma maior perda de massa e retração durante a secagem. A perda de massa e retração também são favorecidas pela maior fração volumétrica de poros observada nos híbridos contendo altos teores de fase inorgânica. A redução da retração parece ser o caminho para a preparação de corpos monolíticos livres de trincas. Isto pode ser obtido a partir de híbridos com altos teores de PMMA.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Referências

1 BRINKER, J. C.; SCHERER, G. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1989.

2 CHAKER, J. A.; SANTILLI, C. V.; DAHMOUCHE, K.; PULCINELLI, S.H. Drying study of siloxane-PPG nanocomposites. *J. Sol-Gel Science Technol.*, v.19, p.137-144, 2000.

3 CORNU, J.F. Synthèse et étude de la relation microstructure-propriétés de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base TMSM et application au renforcement des verres, Lyon-França, 1993. Tese (doutorado) - Institute National des Sciences.

4 SCHERER, G.W. Theory of Drying, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, p.3-14, 1990.

5 TADANAGA, K.; ELLIS, B.; SEDDON, A. B. Near-and mid-infrared spectroscopy of sol-gel ormosil films for photonics from tetramethoxysilane and trimethoxysilylpropylmethacrylate, *J. Sol-Gel Science Technol.*, v.19, p.687-690, 2000.

Recebido em 11.11.2001

Aceito em 19.12.2001