

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO 3-TRIMETOXISILIL PROPIL-METACRILATO (TMSPM) NA TRANSIÇÃO SOL-GEL Si PELA VISCOSIDADE

B.D.P. Martins^{1,2}; T.I Gomes^{1,2}; R.C.M. Sales²; E.Y. Kawachi¹; R.B.R. Garcia¹

1- Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica
Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias – CEP: 12228-900 – São José dos Campos – SP – Brasil
Telefone: (12) 3947-5959
Email: bre.dpmartins@gmail.com

2- Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos – Prof. Jessen Vidal
Avenida Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 – Eugênio de Melo – CEP: 12247-014 – São José dos Campos-
SP- Brasil Telefone: (12) 3905-2423

RESUMO: A transição entre o sol e gel, etapa característica do processo Sol-Gel, é um estágio que envolve a formação de uma rede tridimensional, a qual faz com que a fase líquida (sol) perca, de forma gradual, a mobilidade. Medidas de viscosidade são utilizadas para investigar a evolução das partículas em um sol em função do tempo, ou seja, evidenciam a ocorrência da etapa de transição. O sol de silício teve como precursor o tetraetilortossilicato (TEOS) e utilizou-se como fase orgânica, para a obtenção de um material híbrido, o silano 3-(trimetoxisilil) propil-metacrilato (TMSPM). Os resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) confirmam a ocorrência da formação do gel e os dados de viscosidade em função do tempo mostraram que a presença do TMSPM altera o tempo de transição sol para gel em relação ao sol-gel inorgânico.

PALAVRAS-CHAVE: sol-gel; viscosidade; TMSPM.

ABSTRACT: The sol-gel transition is a tridimensional network formation step, which liquid phase (sol) loss, gradually, its mobility. Viscosity parameters investigate the particles evolution as a function of time, that is, show the transition step. The silicon sol has as precursor the tetraethylorthosilicate (TEOS) and the 3-(trimetoxisilil) propil-metacrilato (TMSPM) as organic phase. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results confirm the gel formation and the viscosity as a function of time data showed the presence of TMSPM modify the transition time comparing with inorganic sol-gel.

KEYWORDS: sol-gel; viscosity; TMSPM.

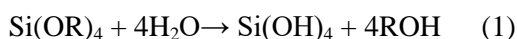
1. INTRODUÇÃO

O processo sol-gel é uma técnica de síntese de materiais inorgânicos e híbridos orgânico/inorgânicos, capaz de formar

produtos com diferentes formas como filmes, membranas [1,2], fibras, pós, materiais monolíticos e porosos. A grande vantagem deste processo é que ele não exige, na maioria

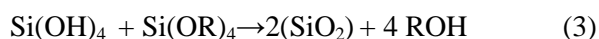
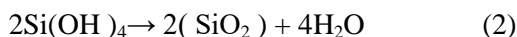
das vezes, condições especiais de trabalho, como altas temperaturas e pressões [3].

Esta técnica consiste na transição de um sol (dispersão coloidal com partículas de diâmetro entre 10^{-6} e 10^{-10} m) em um gel, por meio de reações de hidrólise e condensação, representadas nas equações (1) e (2) [4,5]. Esta reação acontece a partir de um precursor, geralmente um alcóxido, o solvente e um catalisador. Sob condições ácidas, um grupo alcóxido é protonado rapidamente. A densidade eletrônica é deslocada do silício, tornando-o mais eletrofílico e mais suscetível ao ataque de água.



onde: R representa o radical alquil e ROH o álcool.

A gelificação ocorre pela reação de condensação entre moléculas hidrolisadas ou entre uma molécula hidrolisada e um alcóxido, que geram, como coprodutos, água ou álcool, as quais são representadas pelas Equações 2 e 3, respectivamente.



As reações de condensação descritas acima são responsáveis pela formação de uma rede tridimensional, a qual imobiliza o líquido [6], tendo-se então o gel. Durante esta etapa observa-se um aumento na viscosidade do sol, e a partir dessas mudanças reológicas é possível determinar o tempo de gelificação (t_{gel}), que segundo Brinker, é o tempo em que ocorre o aumento significativo da viscosidade de um gel [5].

O tempo de gelificação é dependente de diversas variáveis, como pH, temperatura e concentração do alcóxido, sendo os dois últimos inversamente proporcionais ao tempo,

ou seja, quanto maior, menor será o tempo de gelificação.

O processo sol-gel ainda envolve outras etapas como: o envelhecimento, que é a etapa após o tempo de gelificação, em que ainda ocorrem reações de condensação devido aos oligômeros livres que se difundem no gel; e a secagem, que consiste na eliminação do solvente ainda presente no gel, durante esta etapa, o gel pode diminuir de 5 a 10 vezes seu volume e se torna mais rígido [7]. A adição de outros componentes pode acelerar ou retardar o tempo de gel e, portanto, modificar as propriedades do material resultante.

Visando caracterizar um sol-gel híbrido de silício, este estudo tem como intuito verificar a influência da adição do silano 3-(trimetoxisilil) propil- metacrilato no sol-gel de silício proposto por Garcia e colaboradores [8], estudando a transição do sol para o gel por meio de medidas de viscosidade, a qual permite identificar o período de ocorrência das reações de hidrólise e condensação, assim como determinar o tempo de gelificação de cada sistema.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A base para este trabalho foi o sol-gel inorgânico descrito por Garcia e colaboradores [8], o qual utiliza como precursor do silício e do zircônio o tetraetilortosilicato – TEOS e o acetato de zircônio, respectivamente, e como solvente o isopropanol em catálise ácida. Neste trabalho, logo após a adição da solução ácida, foi adicionado ao sol-gel, o silano, 3(trimetoxisilil) propil metacrilato – TMSPM, nas seguintes razões molares TEOS:TMSPM (0,9:0,1; 0,9:0,3 e 0,9:0,7). Neste trabalho foi retirado o acetato de zircônio devido a não homogeneidade do mesmo com TMSPM. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura dada às amostras obtidas. A viscosidade foi medida utilizando um viscosímetro dinâmico

(Brookfield DVII + pró, spindle sc4-31), a uma temperatura de 70 °C mantida por circulação de água proveniente de banho termostático. A caracterização do sol e do xerogel foi feita por espectroscopia no infravermelho (FTIR), utilizando um Espectrômetro FT-IR (Perkin Elmer Spectrum 2000) no modo de obtenção UATR.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras de sol-gel híbridos preparadas.

Amostra	TEOS/TMSPM
SGSi	0,9:0,0
SGSi-h-0,1	0,9:0,1
SGSi-h-0,3	0,9:0,3
SFSi-h-0,7	0,9:0,7

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A viscosidade foi medida em função do tempo para os sistemas sol-gel inorgânico (SGSi) e híbrido (SGSi-h). Por meio da Figura 3 é possível ver que o processo de gelificação possui três estágios. A Figura 3 mostra a curva de viscosidade do sistema SGSi.

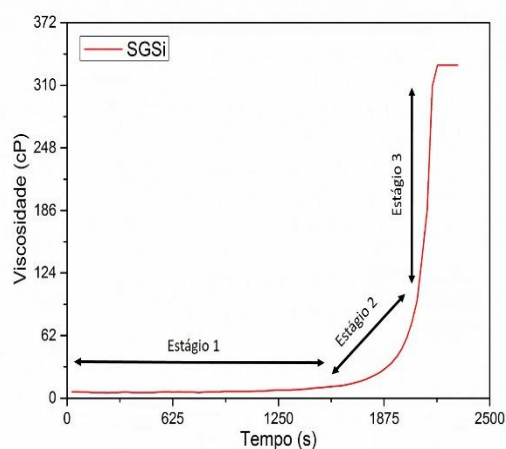


Figura 3. Curva de viscosidade para o sistema SGSi.

No primeiro estágio não se vê uma mudança significativa da viscosidade. Já no segundo estágio, observa-se um aumento brusco da viscosidade e no terceiro um aumento rápido, em um curto período de tempo. Segundo Xu e colaboradores, pode-se associar o primeiro estágio com a ocorrência das reações de hidrólise do alcóxido e o início da condensação, onde o tamanho das partículas formadas ainda não são capazes de interferir na mobilidade do sistema, fazendo com que a viscosidade permaneça praticamente constante. No segundo estágio, as partículas/ polímeros já alcançaram um tamanho significativo na solução, dificultando a mobilidade da mesma. O terceiro e último estágio indica que as partículas/polímeros iniciaram a interconexão entre si, dando início a formação da rede tridimensional inerente ao processo. É no estágio dois, momento da mudança brusca da viscosidade, que se pode obter informações a respeito do tempo de gelificação (Tgel) [9]. É possível observar que a transição de sol para gel do sistema inorgânico (SGSi) é mais rápida que a transição do sistema híbrido, sendo assim,

observa-se que a presença do silano TMSPM retarda as reações de hidrólise, muito provavelmente devido ao acréscimo do grupo alquil no sistema.

A Figura 4 apresenta o estudo de viscosidade para o sistema SGSi e SGSi-h em suas diferentes composições.

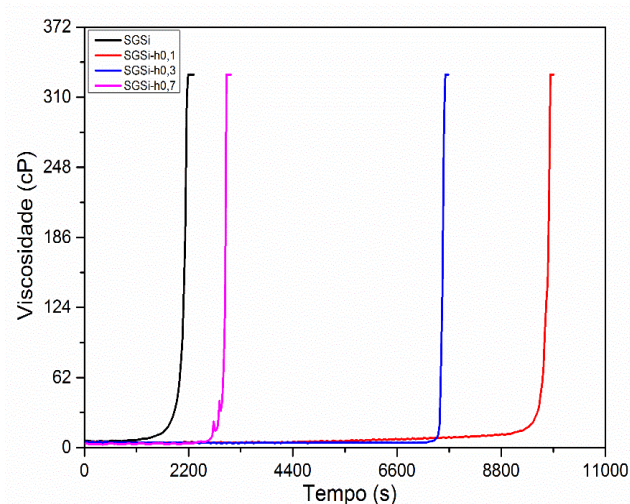


Figura 4. Curvas de viscosidade para os sistemas SGSi (preto), SGSi-h0,1 (vermelho), SGSi-h0,3 (azul) e SGSi-h0,7 (rosa).

Em uma comparação entre os sistemas híbridos, nota-se que a amostra com menor quantidade de TMSPM (SGSi-h0,1) tem sua transição entre sol e gel mais lenta, e que com o aumento da concentração do silano, o tempo de transição diminui, já que há um aumento da concentração do alcóxido em relação a quantidade dos demais participantes de reação, como o solvente e o catalisador, que tem sua concentração diminuída com a adição do TMSPM. Este fato é confirmado por Brinker e Scherer [5] que dizem que o aumento da concentração do alcóxido é um dos fatores que faz com que o tempo de gelificação diminua.

A Tabela 2 apresenta o tempo aproximado de gelificação, em segundos, de cada amostra. O T_{gel} foi determinado a partir do ponto de inflexão da curva de viscosidade, com um acréscimo de 2400 s, que é devido ao tempo da obtenção do sol até o início da análise de viscosidade.

Tabela 2. Tempo de gelificação (T_{gel}) das amostras de sol-gel inorgânico e sol-gel híbrido em suas diferentes composições.

Amostra	T_{gel} (s)
SGSi	4394
SGSi-h0,1	11935
SGSi-h0,3	9894
SGSi-h0,7	5310

A fim de confirmar a ocorrência da transição de sol para gel, foi realizada análise por espectroscopia no infravermelho.

A comparação entre os espectros de FTIR do sol e do gel indicaram que houve a transição do sol para o gel como era esperado. Essa transição é verificada pela diminuição da intensidade das bandas na região entre 1700 e 1200 cm^{-1} (quadrado azul) que estão associadas aos modos de vibração dos grupos C=O, CH₃, CH e CC, pertencentes aos componentes voláteis do sol, como o isopropanol (solvente) e o etanol (produto da hidrólise e condensação do TEOS) e da fase orgânica inserida no sistema. A diminuição da banda em 950 cm^{-1} (cor roxa), referente ao silanol (Si-OH) e o aumento das bandas de Si-O-Si próximas a 1150, 1100 e 795 cm^{-1} (identificadas pela cor verde) também indicam a transição, já que estas estão relacionadas à reação de condensação característico do

processo. A Figura 5 apresenta os espectros de FTIR do sol e do gel híbrido na composição TEOS:TMSPM 0,9:0,3. Os espectros de infravermelho para as demais composições estudadas apresentaram-se semelhantes.

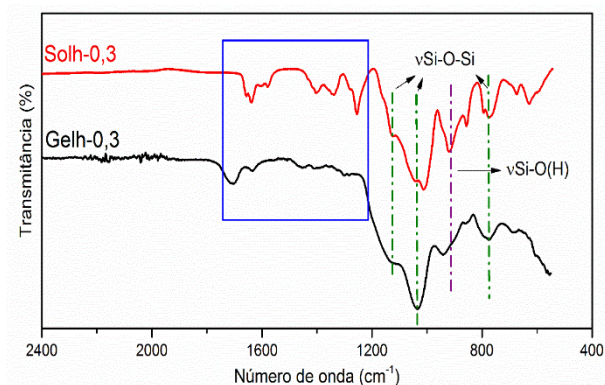


Figura 5. Espectro de transição sol/gel.

4. CONCLUSÃO

A presença de TMSPM no sistema sol-gel alterou o tempo de gelificação das amostras estudadas. Foi possível observar que a adição do componente orgânico retarda o tempo de transição comparado com o sol-gel inorgânico. Quando comparado as amostras híbridas a maior quantidade de TMSPM acelera a transformação entre sol e gel. Por meio dos espectros obtidos do sol e do gel confirma-se a transição sol-gel através da diminuição de algumas bandas que indicam as reações de hidrólise e em seguida o aumento das bandas de Si-O-Si que indicam a condensação, reação responsável pelo início da formação das redes tridimensionais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao ITA pela infraestrutura oferecida para elaboração deste trabalho e ao IAE pelas análises de FT-IR em nome de Milton F. Diniz e a CAPES pelo

apoio referente ao projeto CAPES-ITA nº005/2014.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Ju X, Huang P, Xu N, Shi J. Influences of sol and phase stability on the structure and performance of mesoporous zirconia membranes. *J. Membr. Sci.*, v. 166, p. 41-50, 2000.
- [2] Cao H, Meng G, Peng D, Wang H, Xia C, Peng D. Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide. *J. Membr. Sci.*, v. 162, p. 181-188, 1999.
- [3] Mammeri F, Bourhis E.L., Rosal, Sanchez C. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *J. of Mater. Chem.*, v. 15, p. 3787-3811, 2005.
- [4] Matijevic, E., *Science of Ceramic Chemical Processing*, eds. Hench, L. L., Ulrich, D. R. Wiley, New York, p. 463-381, 1986.
- [5] Brinker, C.J, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J. of Non-Crystal. Sol.* v. 100, p.31-50, 1988.
- [6] Brinker, C. J., Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc., 1990.
- [7] Sakka S e Kamiya K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *J. of Non-Crystal. Sol.*, v. 48, p. 31-46, 1982.
- [8] Garcia R.B.R., Kawachi Y.E., Silva S.F. New sol-gel route for SiO₂/ZrO₂ film preparation. *Colloids and Surfaces : A*



Physicochem. and Eng. Aspects, v. 436, p.
484-488, 2013.

[9] Xu, R, Pope, J.A.E, Mackenzie, D.J.
Structural evolution of sol-gel systems through
viscosity measurement. *J. of Non-Crystal. Sol*,
v. 106, p. 242 245, 1988.