



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Líquidos Iônicos como Agentes Multifuncionais na Formação de
Nanocompósitos Poliméricos**

Tese de Doutorado

Ricardo Keitel Donato

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Co-orientador: Prof. Dr. Libor Matějka

Porto Alegre, Agosto de 2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

RICARDO KEITEL DONATO

**Líquidos Iônicos como Agentes Multifuncionais na Formação de
Nanocompósitos Poliméricos**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de doutor em química

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
Orientador

Prof. Dr. Libor Matějka
Coorientador

Porto Alegre, Agosto de 2012

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Agosto de 2008 e Agosto de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker e Coorientação do Prof. Dr. Libor Matějka. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fernando Wypych

Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
Orientador

Prof. Dr. Libor Matějka
Coorientador

Ricardo Keitel Donato

AGRADECIMENTOS

Esta tese de doutorado foi realizada com a colaboração entre o laboratório de processos tecnológicos e catálise (TECNOCAT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em Porto Alegre - RS, coordenado pelo Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker e o laboratório de materiais e tecnologias poliméricas (MATER) do Instituto de Química Macromolecular (IMC) em Praga - República Tcheca, coordenado pelo Prof. Dr. Libor Matějka. Agradeço CNPq, CAPES, UNESCO e IUPAC pelo suporte financeiro, e a todos os colaboradores de ambos os institutos pela troca de conhecimentos e análises fornecidas.

Primeiramente gostaria de agradecer meu orientador de doutorado Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker pelo suporte científico, interesse e paciência com meus planos mirabolantes e repentinos que nem sempre permitiram um fluxo pacífico e linear das pesquisas de tese. Mas acima de tudo, obrigado pela confiança e amizade, pois acredito que estas permitiram tantos anos de convivência e planos em comum, *“heel erg bedankt voor alles”*. Gostaria também de agradecer meu coorientador Prof. Dr. Libor Matějka por minha imersão no mundo da físico-química de materiais, que além de compartilhar seu imenso conhecimento e experiência também possibilitou meu contato com áreas de pesquisa antes fora da minha realidade científica. Obrigado por sua atenção, disponibilidade e amizade (*děkuju mockrát za vaše vedení a přátelství*).

Agradeço a todos os amigos que me ajudaram e/ou viveram a vasta gama de acontecimentos dos últimos anos da minha vida (vulgo doutorado). Aos amigos e “cumplices” Dagoberto, Elíseo, Leandro e Tiago pelo suporte e realização de operações “Urutu”. Aos amigos Bojan, Hynek, Jana e Eliezer por *“přátelství a pivo”*, além das conversas científicas, nos tempos de vida em Praga.

Nada disto teria sido realizado sem o constante e incondicional suporte da minha família. Obrigado a todos pela força, companheirismo e união. Em especial, agradeço meus pais (Cella e Claudio) e tia Zete por serem o catalizador de tudo, sem vocês com certeza minha história seria muito mais dramática, menos interessante e mais previsível.

Para concluir, agradeço a minha Kasia; esposa perfeita, melhor amiga, motivadora, parceira e base estrutural da minha vida, *“Dziękuję za to, że istniejeś i przekroczyłaś moją drogę”*.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS	VII
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
LISTA DE TRABALHOS GERADOS	XI
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS	7
2.2 SISTEMAS COLOIDAIIS	10
2.2.1 Surfactantes	10
2.2.2 Adsorção de surfactantes na interface	11
2.2.3 Formação de agregados de surfactantes: Micelas	11
2.2.4 Concentração micelar crítica	12
2.2.5 Microemulsões	13
2.2.6 Diagrama de fases	14
2.3 O MÉTODO SOL-GEL	16
2.3.1 Impressão molecular no método sol-gel	18
2.3.2 Líquidos iônicos aplicados ao método sol-gel	20
2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	22
2.4.1 Formação de nanocompósitos poliméricos	23
2.4.2 Nanocargas	25
2.4.3 Efeitos das cargas nas propriedades mecânicas	25
2.4.4 Agentes de compatibilização	27
2.4.5 Compósitos de polipropileno	27
2.4.6 Nanocompósitos de resinas epoxídicas	29
2.4.7 Líquidos iônicos como aditivos em nanocompósitos	34
3. OBJETIVOS	39
4. ARTIGOS INTEGRADOS (EM INGLÊS)	41
4.1 SYNTHESIS OF SILICA XEROGELS WITH HIGHLY DISTINCT MORPHOLOGIES IN THE PRESENCE OF IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS	42
4.2 IMIDAZOLIUM SALTS AS LIQUID COUPLING AGENTS FOR THE PREPARATION OF POLYPROPYLENE-SILICA COMPOSITES	50

4.3 THE MULTIFUNCTIONAL ROLE OF IONIC LIQUIDS IN THE FORMATION OF EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITES	55
4.4 TUNABLE REINFORCEMENT OF EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITES WITH IONIC LIQUIDS	67
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

Fig. 1 Estrutura do cátion e formação de redes 3D por ligação hidrogênio entre cátion e ânion do LI EMImCl	8
Fig. 2 Cátions e ânions comuns de LIs	9
Fig. 3 Exemplos das diferentes classes de surfactantes	10
Fig. 4 Estruturas anfifílicas agregadas formadas por surfactantes	12
Fig. 5 Representação esquemática do triângulo de Gibbs de um surfactante não-iônico usado como tensoativo	15
Fig. 6 Evolução de fase resultando em equilíbrios de microemulsão Winsor I, III e II, para um surfactante não-iônico como uma função da temperatura. As fases coexistentes estão indicadas como inferior (<i>cl</i>), média (<i>cm</i>) e superior (<i>cu</i>)	15
Fig. 7. Métodos de impressão molecular de um template em sílica sol-gel	19
Fig. 8 Imagens de SEM de pólenes de camélia (a) e colza (b); e suas respectivas impressões moleculares obtidas pelo método sol-gel (c e d)	19
Fig. 9 Modelo das características estruturais de LIs 1,3-dialquilimidazol, de estruturas poliméricas supramoleculares (forma pura) a íons separados por solvatação (diluição infinita)	21
Fig. 10 Ilustração esquemática do mecanismo de interação “ <i>hydrogen bond-co-π-π stack</i> ” proposto para a interação entre o LI C ₄ MImBF ₄ e a superfície da sílica	22
Fig. 11 Rotas sintéticas de nanocompósitos poliméricos: (a) mistura dos componentes pré-formados (<i>ex situ</i>); (b) formação de nanopartículas <i>in situ</i> na presença de matriz pré-formada; (c) formação da matriz <i>in situ</i> na presença da carga pré-formada e (d) formação <i>in situ</i> simultânea de carga e matriz	23
Fig. 12 Efeito de resistência de cargas rígidas particuladas em nanocompósitos; etapas de (a) concentração de tensão, (b) dissociação e (c) cisalhamento	26
Fig. 13 Interação entre o anidrido maleico do PP-g-MA e os grupos silanóis das nanopartículas de sílica	28
Fig. 14 Reação de formação e estrutura de diglicidileter de bisfenol A (DGEBA)	30
Fig. 15 Diaminas comumente aplicadas ao processo de formação de redes epóxi-amina	30
Fig. 16 Mecanismo de formação de redes epoxídicas reticuladas por diaminas primárias ...	30

Fig. 17 Processo <i>in situ</i> simultâneo de formação de nanocompósitos em duas etapas; pré-hidrólise de precursor siloxano sem (a) e com GTMS (c), e mistura dos componentes orgânico e inorgânico sem (b) e com GTMS (d)	33
Fig. 18 Exemplos de estruturas possíveis para POSS: (a) octâmero, (b) decâmero e (c) estruturas parcialmente condensadas	34
Fig. 19 Representação esquemática de um copolímero tribloco ABA (esquerda); com bloco B “azul” solubilizado e A “vermelho” insolúvel em LI (centro); e com ambos os blocos solubilizados em LI pelo aumento de temperatura (direita)	36
Fig. 20 Estrutura de monômero LI e agente reticulante (esquerda); e imagem fotográfica de um filme reticulado de poli(líquido iônico) (direita)	36
Fig. 21 Efeito compatibilizante do LI de cadeia lateral apolar (1-alkil) na preparação de nanocompósitos de sílica e polímeros apolares	37
Fig. 22 Processo <i>in situ</i> simultâneo de formação de nanocompósitos na presença de LI, (a) sem e (b) com aplicação de GTMS	38
Esquema 1 Reações de hidrólise (a) e condensação de TEOS (b e c) para formação de redes de sílica pelo processo sol-gel	17
Esquema 2 Sumário de parâmetros para obtenção de um produto sol-gel com propriedades específicas, utilizando TMOS como precursor siloxano	17

LISTA DE ABREVIATURAS

- ΔH – variação de entalpia
- ΔG – variação de energia livre de Gibbs
- ΔS – variação de entropia
- $^{13}\text{C-NMR}$ – ressonância magnética nuclear de carbono 13
- $^{29}\text{Si-NMR}$ – ressonância magnética nuclear de silício 29
- AFM** – microscopia de força atômica
- aPP** – polipropileno atático
- ATRP** – polimerização radicalar controlada por transferência de átomos
- BET** – Brunauer, Emmett e Teller
- BJH** – Barret, Joyner e Halenda
- BMIImBF₄** – 1-*n*-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato
- C₃OMImBF₄** – 1-etileno glicol monometil éter-3-metilimidazol tetrafluoroborato
- C₃OMImMeS** – 1-etileno glicol monometil éter-3-metilimidazol metanossulfonato
- C₃OMImPF₆** – 1-etileno glicol monometil éter-3-metilimidazol hexafluorofosfato
- C₆MImMeS** – 1-*n*-hexil-3-metilimidazol metanossulfonato
- C₇O₃MImBF₄** – 1-trietileno glicol monometil éter-3-metilimidazol tetrafluoroborato
- C₇O₃MImMeS** – 1-trietileno glicol monometil éter-3-metilimidazol metanossulfonato
- C₁₀MImBF₄** – 1-*n*-decil-3-metilimidazol tetrafluoroborato
- C₁₆MImCl** – cloreto de 1-*n*-hexadecil-3-metilimidazol
- Cluster-cluster** – agregação entre domínios de partículas
- Cmc** – concentração micelar crítica
- CNT** – nanotubo de carbono
- DGEBA** – diglicidiléter de bisfenol A
- d_{ion} – distância entre íons
- DMA** – análise dinâmico-mecânica
- E** – energia de rede
- EBA** – etilbutacrilato
- EEA** – etiletacrilato
- EMA** – etilmetacrilato
- EMImBF₄** – 1-etil-3-metilimidazol tetrafluoroborato

GTMS – (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano
iPP – polipropileno isotático
LIs – líquidos iônicos
M – constante de Madelung
MIm – metilimidazol
Monomer-cluster – agregação de monômeros em domínios de partículas
POP - polioxipropileno
POSS – poliedros oligoméricos de silsesquioxano
PP – polipropileno
PP-g-MA – polipropileno funcionalizado com anidrido maleico
 Q^+ - carga positiva
 Q^- - carga negativa
RAFT – transferência de cadeia via adição/fragmentação reversível
SAXS – espalhamento de raios X em baixo ângulo
SEM – microscopia eletrônica de varredura
TEM – microscopia eletrônica de transmissão
TEOS – tetraetoxissilano
 T_f – temperatura de fusão
TGA – análise termogravimétrica
TMOS – tetrametoxissilano
XRD – difração de raios X

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Artigos completos publicados em periodicos

1. Donato, R. K.; Migliorini, M. V.; Benvegnú, M. A.; Stracke, M. P.; Gelesky, M. A.; Pavan, F. A.; Schrekker, C. M. L.; Benvenutti, E. V.; Dupont, J.; Schrekker, H. S.; Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2009**, *49*, 71. [Cap. 4.1.]
2. Donato, R. K.; Benvegnú, M. A.; Furlan, L. G.; Mauler, R. S.; Schrekker H. S.; Imidazolium salts as liquid coupling agents for the preparation of polypropylene-silica composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 304. [Cap. 4.2.]
3. Donato, R. K.; Matějka, L.; Schrekker, H. S.; Pleštil, J.; Jigounov, A.; Brus, J.; Šlouf, M.; The multifunctional role of ionic liquids in the formation of epoxy-silica nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13801. “Hot article” e capa da edição [Cap. 4.3.]
4. Donato, R. K.; Donato, K. Z.; Schrekker, H. S.; Matějka, L.; Tunable reinforcement of epoxy-silica nanocomposites with ionic liquids. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9939. [Cap. 4.4.]

Trabalhos publicados em anais de congressos

1. Donato, R. K.; Schrekker, H. S.; Šlouf, M.; Matějka, L.; Ionic liquids as multifunctional additives for polymer nanocomposites. Workshop Career in Polymers, **2009**, Praga – República Tcheca.
2. Donato, R. K.; Schrekker, H. S.; Pleštil, J.; Šlouf, M.; Matějka, L.; The influence of ionic liquids on the in situ formation of epoxy-silica nanocomposites. 73rd Prague Meeting on Macromolecules, **2009**, Praga – República Tcheca.
3. Donato, R. K.; Schrekker, H. S.; Imidazolium salts as liquid coupling agent for the preparation of polypropylene-silica nanocomposites. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, **2009**, Foz do Iguaçu – Brasil.
4. Matějka, L.; Donato, R. K.; Pleštil, J.; Janata, M.; Schrekker, H. S.; Organized nanostructured polymer networks. International Symposium on Thermosets, **2009**, Antalya – Turquía.
5. Schrekker, H. S.; Donato, R. K.; Šlouf, M.; Matějka, L.; Ionic liquids as multifunctional additives for the preparation of sílica/epoxy nanocomposites. XII International Macromolecular Colloquium, **2010**, Gramado – Brasil.
6. Matějka, L.; Donato, R. K.; Janata, M.; Pleštil, J.; Schrekker, H. S.; Supramolecular ordering of nanostructured polymers. 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, **2010**, Madri – Espanha.

7. Jigounov, A.; Donato, R. K.; Matějka, L.; Schrekker, H. S.; Pleštil, J.; Šlouf, M.; Ionic liquids as multifunctional agents in the formation of epoxy/silica nanocomposites. SANS-YUMO user Meeting, **2011**, Dubna – Rússia.
8. Matějka, L.; Donato, R. K.; Organic-inorganic epoxy-based polymer nanocomposites. 43rd World Chemistry Congress IUPAC, **2011**, San Juan – Porto Rico.
9. Donato, R. K.; Schrekker, H. S.; Matějka, L.; Ionic liquids as additives for polymer nanocomposites. 27th World Congress of the Polymer Processing Society (PPS), **2011**, Marrakesh - Marrocos.
10. Matějka, L.; Donato, R. K.; Schrekker, H. S.; Reinforcement of epoxy-silica networks with ionic liquids. 21st Polymer Networks Group Meeting, **2012**, Jackson Hole – EUA.
11. Schrekker, H. S.; Donato, R. K.; Matějka, L.; The ionic liquid effect on the preparation of polymer nanocomposites. 7th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, **2012**, Praga – República Tcheca.
12. Donato, R. K.; Donato, K. Z.; Schrekker, H. S.; Matějka, L.; Tuning nanocomposite tensile properties with ionic liquids. 7th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, **2012**, Praga – República Tcheca.
13. Matějka, L.; Donato, R. K.; Schrekker, H. S.; Ionic liquids effect on structure control and reinforcement of epoxy based nanocomposites. 1st Annual World Congress of Advanced Materials, **2012**, Pequin – China.

RESUMO

Esta pesquisa envolve um estudo da aplicação de líquidos iônicos (LIs) como agentes multifuncionais na formação de nanocompósitos poliméricos em diferentes formas de processo. Em uma primeira etapa foi realizada a síntese de sílicas com estrutura controlada pela aplicação de LIs. Foram investigados os critérios de influência de componentes individuais dos LIs (cátion e ânion). As sílicas sintetizadas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X (XRD), espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) e isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio, por métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) [Cap. 4.1. e 4.3.]. Na segunda parte da pesquisa, os híbridos de sílica-LI foram aplicados na formação de nanocompósitos poliméricos com PP, por processo *ex situ* de mistura da carga inorgânica em matriz polimérica fundida. Foi estudada a influência do LI na dispersão da sílica (carga polar) em PP (matriz apolar). Para isto foi utilizado o LI 1-*n*-decil-3-metilimidazol tetrafluoroborato, de caráter anfifílico, com o intuito de direcionar o LI para a interface matriz-carga. Desta forma, os LIs foram utilizados como agentes compatibilizantes “surfactantes” líquidos não-voláteis, compatíveis às altas temperaturas exigidas pelo processamento destes nanocompósitos. Os compósitos formados foram caracterizados por TGA, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e TEM [Cap. 4.2.]. O último aspecto abordado nesta pesquisa foi o desenvolvimento de uma metodologia de síntese *in situ* simultânea de carga inorgânica (sílica) e matriz polimérica termorrígida (epóxi), onde LIs foram aplicados para controlar vários parâmetros estruturais (tamanho, forma e distribuição das cargas), interfaciais (interação e orientação) e de propriedade (rigidez, resistência e elasticidade) dos nanocompósitos finais. Além disso, foi investigado o uso sinérgico de LIs e (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (GTMS), permitindo um controle fino de propriedades a partir da variação da fração de cada um destes agentes no processo. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por SAXS, TEM, análises dinâmico-mecânicas (DMA), testes de tensão; além de ressonância magnética nuclear de sólidos para carbono (¹³C-NMR) e silício (²⁹Si-NMR), onde foi desenvolvido um método para determinação do teor de hidrólise e condensação de sílica sol-gel formada *in situ* nestes nanocompósitos poliméricos [Cap. 4.3. e 4.4.].

ABSTRACT

This research involves the application of ionic liquids (ILs) as multifunctional agents in the formation of polymeric nanocomposites by means of different types of processes. Initially, a structure controlled silica synthesis was performed by the addition of ILs. The influence of individual IL components (cation and anion) was studied. The synthesized silica were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron (SEM), transmission electron (TEM) and atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), small angle X-ray scattering (SAXS) and nitrogen sorption-desorption isotherm by Brunauer, Emmett and Teller (BET) and Barret, Joyner and Halenda (BJH) methods [**Chap. 4.1. e 4.3.**]. In a second step, the as prepared silica-IL hibrids were applied in the *ex situ* melt-mixing formation of PP nanocomposites. The IL influence on the silica (polar filler) dispersion in PP (non-polar matrix) was studied. The amphiphilic IL 1-*n*-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate was used to compatibilize the matrix-filler interphase. This allowed evaluating the ability of ILs to act as non-volatile liquid “template” coupling agents, compatible with the applied high temperature melt-mixing process. The obtained composites were characterized by TGA, differential scanning calorimetry (DSC) and TEM [**Chap. 4.2.**]. Finally, a synthetic methodology for *in situ* simultaneous formation of inorganic filler (silica) and polymer matrix (epoxy) was developed, where ILs were applied to control several structural (sized, shape and filler distribution), interfacial (interaction and orientation) and mechanical (stiffness, toughness and elongation) characteristics of the final nanocomposites. Furthermore, the synergetic use of ILs and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GTMS) allowed property fine-tuning based on the variation of used amount of each of these agents. The produced nanocomposites were characterized by SAXS, TEM, dynamic mechanical analysis (DMA) and tensile testing. Besides, carbon (^{13}C -NMR) and silicon (^{29}Si -NMR) solid-state nuclear magnetic resonance was used to determine the hydrolysis and condensation degree for *in situ* sol-gel in these nanocomposites. [**Chap. 4.3. e 4.4.**].

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a importância da nanotecnologia passou de uma mera novidade científica e tornou-se parte da estrutura da civilização moderna. Isto, principalmente devido ao aumento da demanda por ferramentas que facilitem a vida cotidiana. Esta demanda por praticidade levou a um desenvolvimento extremamente rápido de alguns setores da indústria, como a miniaturização de produtos de microeletrônica, por exemplo, os quais encolhem mais a cada ano que passa. Como uma consequência disso, tecnologias consideradas “de ponta” tornam-se ultrapassadas cada vez em períodos menores de tempo. Em geral, o termo nanotecnologia é empregado para descrever a fabricação e pesquisa de materiais que possuem características estruturais na faixa submicrom, ou seja, entre 1 nm e 1 μ m.^{1,2}

Nanocompósitos poliméricos são um reflexo desta demanda por produtos que ofereçam mais vantagens (materiais mais fortes, leves, baratos e versáteis), com um menor consumo de matéria prima. Nanocompósitos, envolvendo uma matriz polimérica orgânica e uma nanocarga inorgânica, se encaixam nesta demanda. Dois importantes diferenciais entre estes materiais e os microcompósitos anteriormente fabricados são a presença de grandes áreas interfaciais e maiores distribuições de carga, possibilitando causar modificações significativas nas características físico-químicas de materiais com um pequeno teor de carga.³

Nanocompósitos poliméricos podem envolver nanocargas de diferentes geometrias; materiais particulados (negro de fumo, sílica), materiais lamelares (argilas) e materiais fibrosos (nanofibras, nanotubos de carbono).⁴ A nanocarga particular típica é representada por uma sílica nanoestruturada frequentemente usada em nanocompósitos poliméricos para proporcionar melhorias nas características do material, tais como rigidez, resistência ao impacto, estabilidade térmica, permeabilidade a gases, entre outras. As melhorias são obtidas geralmente com um aumento mínimo na massa total do material. As propriedades de nanocompósitos poliméricos contendo sílica como nanocarga são governadas principalmente pela estrutura da sílica e pela morfologia do nanocompósito. Portanto, o controle da estrutura é um fator crucial na síntese de um nanomaterial.

Com o desenvolvimento de processos de síntese em condições mais brandas, a formação de híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades óticas e mecânicas aprimoradas tornou-se mais acessível.^{5,6} Um exemplo disso foi o desenvolvimento do processo sol-gel, que permite a fácil obtenção de nanopartículas inorgânicas com diversas morfologias, as quais são potencialmente aplicáveis como nanocargas para nanocompósitos poliméricos. A combinação entre componentes inorgânicos em escala nanométrica e compostos orgânicos em um único material, causou grandes implicações no desenvolvimento de novos materiais aplicáveis em diversas áreas da ciência.⁵⁻⁷

Como as propriedades de nanomateriais estão diretamente relacionadas às suas dimensões, um ponto crucial de sua síntese é o controle de tamanho e características estruturais. Sabe-se que para nanopartículas o controle de tamanho pode ser bem estabelecido com o uso de sistemas com surfactantes. Microemulsões compostas de água, surfactante, co-surfactante e hidrocarbonetos, por exemplo, contém agregados esféricos com dimensões na escala nanométrica. Estes agregados acabam sendo úteis para o controle do tamanho primário das nanopartículas quando eles agem como nanoreatores em que o nanomaterial é sintetizado com precursores adequados.^{8,9} Uma grande vantagem do uso de surfactantes que agem como moldes (templates) multicomponente é que a estrutura presente na fase da microemulsão pode ser sistematicamente alterada por composição, como consequência, a variedade de nanomateriais obtidos é muito ampla.^{10,11} Para a preparação de sílica orientada, a metodologia de microemulsão não é compatível. A síntese destes materiais é normalmente estabelecida por reações sol-gel usando surfactante anfifílico em fase aquosa como template.¹² O uso de templates em sol-gel pode ser classificado em duas categorias. Na técnica conhecida como “nanocasting”, uma mesofase concentrada com um surfactante liotrópico é convertida em sua réplica mesoporosa. Neste caso, o controle dos mesoporos ocorre principalmente pela escolha apropriada do surfactante. Ao contrário disto, a segunda estratégia denominada hidrotermal, baseada em formulações partindo de soluções aquosas contendo surfactante diluído. Neste caso, a estrutura do material é obtida durante a reação por interação cooperativa do surfactante com o precursor siloxano aplicado.^{13,14} Zeolitas são exemplos de materiais formados pela síntese hidrotermal.¹⁵

Os LIs imidazólicos com cadeias laterais alifáticas apresentam estruturas moleculares muito próximas das observadas em surfactantes comuns, isto devido a sua característica anfifílica, que é conferida pelo seu anel imidazólico polar com uma cadeia alifática apolar associada. Estes LIs têm se mostrado altamente compatíveis com processos de formação de nanomateriais, como nanopartículas, sílica mesoporosa e zeolitas. Duas aproximações são normalmente utilizadas no uso de LIs na preparação destes materiais. A primeira, onde os precursores são solubilizados em LI puro, que age como solvente “template” e orienta a formação de nanomateriais. Para esta estratégia normalmente são utilizados LIs imidazólicos com cadeias alquílicas curtas, como 1-etil- e 1-*n*-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato (EMImBF₄ e BMImBF₄), os quais já foram utilizados na formação de zeolitas, nanopartículas de TiO₂, nanofolhas de ouro, óxidos condutivos em nanoescala, etc.¹⁵⁻¹⁹ Algumas das vantagens desta estratégia são a pressão de vapor insignificante, alta estabilidade térmica, propriedades polares e interações favoráveis dos LIs com os precursores. Entretanto, o

controle de tamanho/estrutura dos nanomateriais é limitada a apenas alguns parâmetros, como por exemplo, tempo de reação, temperatura e concentração de precursor. O controle fino, possível em formulações coloidais, não é possível neste caso.

A segunda estratégia (hidrotermal) é mais compatível para LI imidazólicos apresentando longas cadeias alquílicas, como cloreto de 1-*n*-hexadecil-3-metilimidazol (C₁₆MImCl), que exibe propriedades surfactantes, na síntese de materiais de sílica altamente estruturados. Estes LIs se mostraram compatíveis para a técnica de “nanocasting”. Eles são capazes de produzir materiais que reproduzem as nanoestruturas tridimensionais auto-associadas de uma solução concentrada deste surfactante, separada em microfases, onde na fase aquosa ocorre a hidrólise e condensação do precursor inorgânico.^{13,20,21}

Apesar da metodologia de controle morfológico de sistemas sol-gel por LIs já ser bem estabelecida, o real mecanismo de formação das interações entre precursor inorgânico e LI ainda não é completamente compreendido. Uma tentativa de explicar a formação destas interações foi apresentada por Antonietti et al. em 2004, mas supondo as interações formadas apenas após a formação dos domínios de sílica e não no estágio inicial da microemulsão coloidal. LIs derivados do Metilimidazol (MIm) apresentam uma estrutura supramolecular polimérica especial devido a um mecanismo chamado “hydrogen bond-co- π - π stack”. É proposto que durante o processo sol-gel os ânions dos LIs interagem com os grupos silanol da sílica através de ligação hidrogênio, induzindo a orientação destes ânions. Como consequência, o cátion também tende a se alinhar à superfície da sílica, dirigido pela força de acoplamento de Coulomb com os ânions. Como o sistema está em um estado fluido durante a formação das interações, isso facilitaria a realocação de moléculas, que é estabilizada pelas interações adicionais entre os orbitais π dos anéis imidazólicos.^{13,20,21}

Considerando a aplicação destas sílicas modificadas com LIs anfifílicos na preparação de nanocompósitos poliméricos com poliolefinas apolares, como polipropileno isotático (PP), o LI presente na superfície da sílica pode funcionar como uma nova classe de compatibilizante. Desta forma, a parte polar do LI pode interagir com a superfície polar da sílica e a parte apolar do grupo 1-alquil com a poliolefina apolar. Esta pode ser considerada uma boa estratégia para processos *ex situ* (formação isolada de carga e matriz para posterior mistura), principalmente devido à elevada resistência térmica destes LIs que pode facilmente superar as temperaturas de processamento por fusão da matriz.²²

Outra abordagem interessante da aplicação de LIs na síntese de novos nanocompósitos poliméricos é na formação *in situ* simultânea de matriz e carga. Reações em que estes sistemas sol-gel em seu estágio inicial são dispersos em precursores líquidos da matriz

polimérica, podem ser tratados como um sistema coloidal contendo surfactante diluído (hidrotermal). Sistemas para formação de nanocompósitos de epóxi-silica baseado em redes epoxídicas derivadas do Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) – poli(oxipropileno)diamina (Jeffamine D2000) possuem uma síntese bem fundamentada na literatura e são excelentes meios para a aplicação desta proposta.²³⁻²⁵ Nestes sistemas, LIs com cadeia lateral poliéter seriam compatíveis para aplicação como templates do sistema sol-gel e também como agentes de compatibilização do sistema; onde há orientação da parte iônica do LI com a superfície da sílica e interação da cadeia lateral do cátion do LI com a matriz polimérica.

Baseado nas informações fornecidas, neste trabalho foi estudado parâmetros de controle de estrutura de sílicas sol-gel utilizando LIs. Com isso foi aplicada uma nova abordagem para o controle da estrutura e morfologia de nanocompósitos utilizando LIs. Um conjunto de LIs foi utilizado; 1-etileno glicol monometil éter-3-metilimidazol tetrafluoroborato ($C_3O\text{MImBF}_4$), 1-etileno glicol monometil éter-3-metilimidazol hexafluorofosfato ($C_3O\text{MImPF}_6$), 1-etileno glicol monometil éter-3-metilimidazol metanossulfonato ($C_3O\text{MImMeS}$), 1-*n*-hexil-3-metilimidazol metanossulfonato ($C_6\text{MImMeS}$), 1-*n*-decil-3-metilimidazol tetrafluoroborato ($C_{10}\text{MImBF}_4$), 1-trietileno glicol monometil éter-3-metilimidazol tetrafluoroborato ($C_7O_3\text{MImBF}_4$) e 1-trietileno glicol monometil éter-3-metilimidazol metanossulfonato ($C_7O_3\text{MImMeS}$). Estes LIs envolvem uma combinação de diferentes cadeias laterais de cátion e diferentes ânions, sendo possível a avaliação das contribuições individuais de cátions e ânions na formação tanto da sílica sol-gel, para posterior mistura com PP fundido, quanto da sílica desenvolvida simultaneamente com a rede epoxídica em nanocompósitos de epóxi-sílica. Devido a suas características não usuais apresentadas anteriormente, os LIs poderiam agir como (i) catalisadores para a formação da sílica sol-gel, (ii) “template” melhorando a organização da sílica desde o estágio molecular através de ligações hidrogênio dos ânions dos LIs com os grupos silanol formados durante a hidrólise e (iii) agente compatibilizante líquido reduzindo a tensão interfacial entre carga e matriz.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Sais fundidos com temperaturas de fusão (T_f) de 100 °C ou inferior são classificados como líquidos iônicos (LIs), os quais apresentam estruturas cristalinas iônico-covalentes. Vários LIs são amplamente conhecidos por suas características diferenciadas como: inflamabilidade e volatilidade insignificante, alta estabilidade térmica e química, ampla janela eletroquímica, boa condutividade térmica, alta mobilidade iônica e estabilidade ao ar e à umidade.^{22,26-29} Estes baixos valores de T_f dos LIs são o resultado de um efeito sinérgico do cátion e do ânion, onde ambos afetam a energia de rede E dos cristais (**Eq. 1**).

$$E = M \frac{Q^+ Q^-}{d_{ion}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: M é a constante de Madelung, que representa a eficiência de empacotamento, Q^+ e Q^- são as cargas dos íons e d_{ion} é a distância entre os íons.

Os cátions e os ânions com cargas de +1 e -1, respectivamente, podem conferir mais facilmente baixas T_f . Com íons maiores, a d_{ion} é efetivamente maior, o que resulta em uma menor E e, conseqüentemente, em uma menor T_f . Além destes fatores, a diminuição da simetria do cátion também é um fator importante para a obtenção de um LI com baixa T_f , já que a cristalização deste em uma rede cristalina ideal é estereamente impedida. Por exemplo, cloreto de sódio, com seus íons simétricos (esferas), forma uma estrutura cristalina altamente compacta e por isso possui uma E muito alta, resultando em uma T_f de aproximadamente 800 °C. Em contraste, sais de cloreto com cátions orgânicos assimétricos funcionalizados com cadeia lateral alquílica ($-(CH_2)_nCH_3$) são, em geral, LIs. Inicialmente, o aumento desta cadeia causa uma maior perturbação do empacotamento cristalino, aumentando o d_{ion} e, conseqüentemente, reduzindo a T_f . Entretanto, quando as cadeias alquílicas se tornam mais longas ($n > 9$) as interações de van der Waals entre as mesmas aumentam significativamente. A partir deste comprimento ($n = 9$) observa-se um aumento do T_f com o aumento da cadeia, enquanto a simetria decresce, porque as longas cadeias alquílicas contribuem para a estrutura local por indução de uma separação em microfase entre as cadeias alquílicas hidrofóbicas e a região iônica carregada dos LIs.²⁸⁻³¹

Outro fator importante na influência do ponto de fusão é a ocorrência de ligações de hidrogênio entre os íons presentes. Normalmente, este efeito ocorre entre o ânion e os prótons

do cátion (**Fig. 1**), no caso de LIs imidazolicos. LIs com ânion cloreto apresentam pontos de fusão alto (entre 40 e 80 °C) e formam redes tridimensionais, no caso do cloreto de 1-etil-3-metilimidazol (EMImCl),³² ou estruturas lamelares, no caso do cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazol (BMImCl).³³ Isto é atribuído à alta densidade de carga do ânion cloreto, que por esta razão forma ligações hidrogênio muito fortes. Ao contrário disso, ânions como F⁻, BF₄⁻ ou PF₆⁻ produzem ligações hidrogênio fracas devido à sua densidade de carga menor, produzindo geralmente LIs com ponto de fusão menor.³⁴

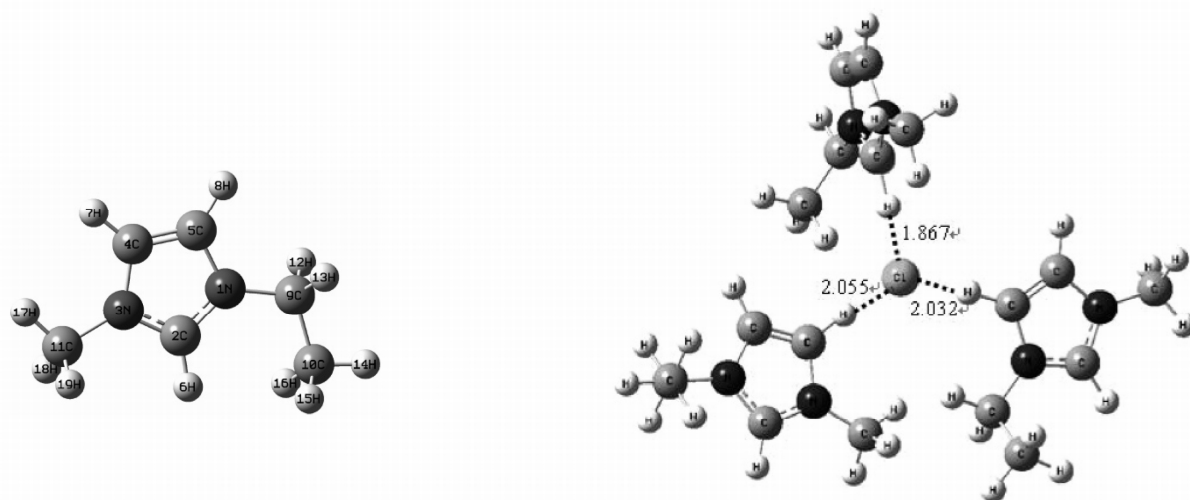


Fig. 1 Estrutura do cátion e formação de redes 3D por ligação hidrogênio entre cátion e ânion do LI EMImCl.³⁵

A viscosidade é outra propriedade dos LIs diretamente dependente das ligações hidrogênio entre seus cátion e ânions, assim como da força de suas interações de van der Waals. Uma Baixa viscosidade é obtida usando grandes ânions fluorados com boa deslocalização de carga, devido às fracas ligações hidrogênio produzidas. Portanto, a viscosidade decresce na ordem Cl⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ > NTf₂⁻ (Fig. 2). A estrutura do cátion também afeta a viscosidade. Cátions substituídos com longas cadeias alquílicas apresentam viscosidade maior devido às interações de van der Waals mais fortes.³⁶

A pressão de vapor, considerada insignificante, apresentada para a maioria dos LIs, é uma grande vantagem do ponto de vista de processamento, já que a separação de componentes do sistema por destilação (não há formação azeotrópica de solvente-produto) e a sua aplicação em processos com altas temperaturas se tornam possíveis.^{26,31} Na verdade há vários exemplos na literatura de LIs com pontos de ebulição mais baixos que seus pontos de decomposição, mas as elevadas temperaturas exigidas (geralmente acima de 300 °C) não desabilitam estes LIs para suas aplicações. Em geral, LIs passíveis de destilação são possíveis

quando há transferência de próton do cátion para o ânion, reformando as espécies neutras (ácidas e básicas). Durante a condensação, os LIs são reconstruídos. Os LIs com baixas energias de transferência prótica são compatíveis com a destilação, enquanto LIs com altas energias de transferência prótica sofrem decomposição em temperaturas mais baixas que a necessária para sua ebulição.³⁷⁻³⁹

Como já demonstrado, LIs são compostos de duas partes (cátion e ânion) que fornecem uma variedade de propriedades físico-químicas que não são disponíveis para materiais unicomponente. Por exemplo, as propriedades de solvente (polaridade, poder de solvatação, acidez, comportamento de coordenação) podem ser ajustadas para aplicações específicas. Por isso, LIs são seguidamente referidos como “designer solvents” ou “task-specific ILs”.⁴⁰ Esta é uma das inúmeras razões da grande variedade de combinações cátion-ânion sintetizadas e investigadas recentemente.^{22,28,31,41} Alguns exemplos de cátion e ânion frequentemente utilizados na formação de LIs são apresentados na **Fig. 2**.

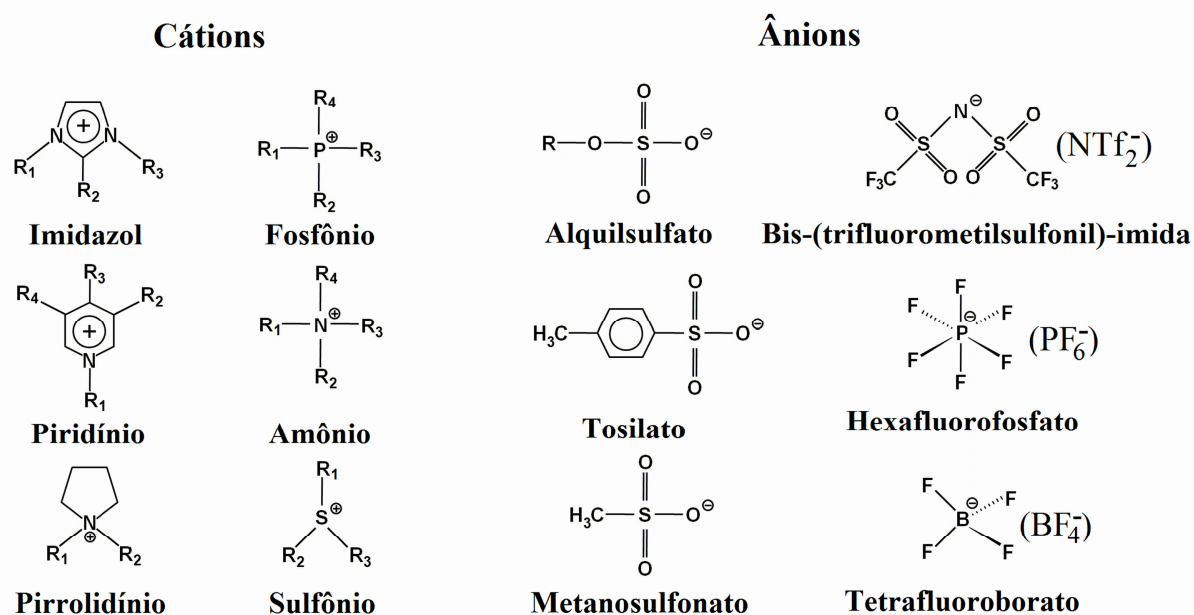


Fig. 2 Cátions e ânions comuns de LIs.

A aplicação de LIs em novos processos não se limita apenas à substituição de solventes orgânicos voláteis. Além de variadas aplicações em eletroquímica como eletrólitos em baterias de lítio,⁴²⁻⁴⁴ em processos de galvanoplastia^{45,46} e células solares;⁴⁷⁻⁵⁰ também são notáveis suas aplicações em formulações na ciência de colóides e materiais, fato que levou a inovações nas áreas de nanotecnologia de forma extremamente ampla.^{14-20,51-54}

2.2 SISTEMAS COLOIDAIS

Um sistema coloidal representa um sistema heterogêneo multifase no qual pelo menos uma das fases existe na forma de partículas muito pequenas, tipicamente menor que 1 μm . Estas partículas estão relacionadas a fenômenos como movimentos Brownianos, difusão e osmose. Sistemas coloidais diferenciam-se de sistemas dispersos, que podem ser considerados sistemas bicontínuos e com partículas maiores não-Brownianas. Outra característica que diferencia sistemas coloidais é possuir estabilidade de fases, contrariamente a sistemas dispersos. Em geral, a área da interface entre fase dispersa e contínua é elevada. Por exemplo, 1 cm^3 de dispersão com partículas de 100 nm e fração volumétrica de 30% contém uma interface com área aproximada de 10 m^2 . Por isto, as propriedades interfaciais são cruciais para as propriedades e estabilidade de colóides. Os fatores de estabilização para dispersões são as forças superficiais repulsivas, o movimento térmico das partículas, a resistência hidrodinâmica do meio e a alta elasticidade superficial das partículas do fluido. Por estas razões, a adição de surfactantes (anfifílicos) diminui a tensão superficial e estabiliza estas suspensões.^{55,56}

2.2.1 Surfactantes

Surfactante é um termo usado para descrever moléculas agentes de atividade superficial, ou tensoativos. Estas moléculas são anfifílicas, ou seja, formadas por duas partes distintas, uma hidrofílica (cabeça) e outra hidrofóbica (cauda). Estes surfactantes podem ter uma cabeça polar iônica ou não-iônica (**Fig. 3**).

Surfactantes iônicos podem ser classificados dependendo da carga de seu grupo de cabeça, podendo ser aniônicos (carga negativa), catiônicos (carga positiva) ou zwitteriônicos (com carga positiva e negativa na mesma molécula).^{55,56}

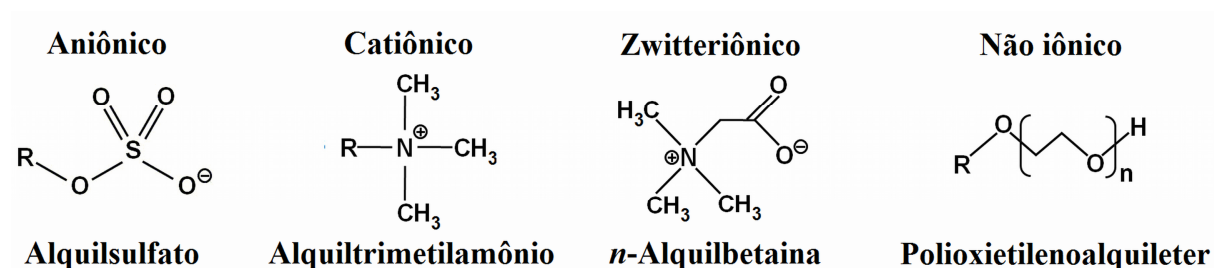


Fig. 3 Exemplos das diferentes classes de surfactantes.

2.2.2 Adsorção de surfactantes na interface

Uma característica elementar de surfactantes é a tendência a se alojar na interface de uma forma orientada devido ao seu caráter anfifílico. A adsorção de moléculas anfifílicas na interface líquido-gás, por exemplo, ajuda na redução da energia livre suprindo suas afinidades hidrofílicas e hidrofóbicas. No caso de um surfactante solubilizado em um solvente polar, isso é realizado pela orientação das cadeias hidrofóbicas para fora da fase líquida e direcionada a fase gasosa.⁵⁶⁻⁵⁸

O processo de adsorção na superfície acarreta na variação da energia livre de Gibbs (ΔG) (que varia conseqüentemente a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS)) do sistema e influencia o comportamento interfacial do surfactante, já que estas grandezas estão relacionadas com a eficiência destas substâncias tensoativas. Como a redução de tensão superficial e interfacial depende da substituição de moléculas de solvente na interface por moléculas de surfactante, a eficiência de um surfactante em reduzir a tensão superficial deve refletir a concentração do surfactante na interface relativa àquela no volume da fase líquida. Para surfactantes em solução aquosa, a eficiência aumenta com o aumento do caráter hidrofóbico do surfactante.^{56,59}

2.2.3 Formação de agregados de surfactantes: Micelas

Materiais com caráter anfifílico solubilizados em solvente polar podem minimizar sua energia livre por agregação das moléculas tensoativas em micelas, com seus grupos hidrofóbicos direcionados para o interior do agregado e seus grupos hidrofílicos direcionados para o solvente polar.^{56,60} A formação de micelas é frequentemente explicada pelo “efeito hidrofóbico”,⁶¹⁻⁶³ que resulta de duas contribuições: (1) A estruturação de moléculas de água em torno do soluto, e (2) a energia necessária para criar uma cavidade suficientemente grande no solvente para a incorporação do soluto não-polar. A primeira é o resultado do menor número de conformações disponíveis para as moléculas de água em torno do grupo polar do surfactante comparado à quantia de água livre, causando entropia negativa. A segunda contribuição, de efeito contrário, pode ser correlacionada com a grande energia requerida para formar a cavidade para a incorporação da parte hidrofóbica levando a um arranjo desfavorável, devido tanto à alta coesão em água proveniente das ligações hidrogênio quanto ao pequeno tamanho das moléculas de água comparadas às moléculas hidrofóbicas. Estes fatos criam um balanço entre as forças que impedem e as que promovem a formação de

micelas. Uma importante consequência deste mecanismo é que a magnitude do efeito hidrofóbico é proporcional à área do contato hidrofóbico entre a água e a parte apolar do soluto.^{63,64}

Como as estruturas micelares formadas estão na escala nanométrica, estes agregados são investigados utilizando como base a ciência de colóides. Entretanto, diferentemente da “matéria rígida” (hard matter), como nanomateriais inorgânicos e polímeros em nanoescala, agregados de moléculas surfactantes são facilmente deformados e rearranjados por fatores físicos e químicos, por isso são mais precisamente descritos como “matéria mole” (soft matter).⁵⁶

A organização de surfactantes leva à formação de uma variedade de estruturas (**Fig. 4**). Os tipos mais frequentes de estruturas são estruturas esféricas, cilindros alongados, em forma de bastão com pontas arredondadas, fases lamelares, vesículas (micelas lamelares em bicamada arranjadas em esferas concêntricas) e estruturas bicontínuas com moléculas surfactantes agregadas em filmes conectados.⁵⁸

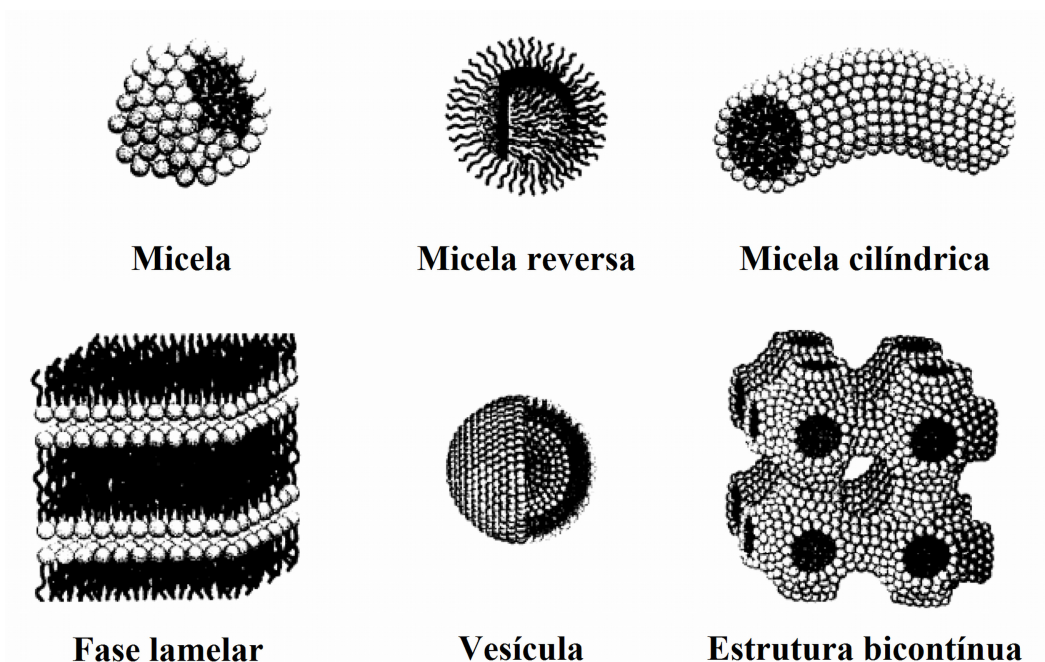


Fig. 4 Estruturas anfifílicas agregadas formadas por surfactantes. Adaptado da ref. 58.

2.2.4 Concentração micelar crítica

Em baixas concentrações, surfactantes existem como monômeros (surfactantes iônicos na forma dissociada), mas com o aumento da concentração de surfactante um processo de

formação de agregados (micelas) é iniciado. Isto acontece em uma concentração definida denotada como a concentração micelar crítica (*cmc*), que é indicada por uma mudança abrupta das propriedades físicas. Este comportamento é bem monitorado pela medida de parâmetros físicos da solução como em função da concentração do surfactante, tensão superficial e pressão osmótica. No caso de surfactantes iônicos, um monitoramento por condutividade elétrica também é possível.

O valor da *cmc* depende fortemente do surfactante presente. Muitas investigações foram feitas com a tentativa de elucidar os fatores que determinam a *cmc*, especialmente em solução aquosa, e várias conclusões gerais foram relatadas sobre a influência da estrutura química do surfactante na *cmc*:^{55,65,66} (1) A *cmc* decresce, com um fator de 2 para surfactantes iônicos e de 3 para não-iônicos, para cada grupo $-CH_2-$ adicionado à cadeia hidrocarbônica do surfactante. (2) As *cmcs* de surfactantes não-iônicos são geralmente mais baixas que de iônicos com o mesmo comprimento de cadeia alquílica. (3) Surfactantes catiônicos possuem *cmcs* um pouco maiores que aniônicos. (4) Para surfactantes iônicos, a valência de carga possui uma grande influência; onde contraíons inorgânicos monovalentes fornecem aproximadamente a mesma *cmc*, enquanto uma valência superior a 2 resulta em uma redução da *cmc* por um fator de 4. (5) Cadeias alquílicas perfluoradas reduzem drasticamente a *cmc*, enquanto cadeias parcialmente fluoradas aumentam a *cmc*.

2.2.5 Microemulsões

Sistemas ternários obtidos da auto-associação de surfactantes (normalmente de cadeia dupla) são conhecidos como “microemulsões”. Em geral, estes sistemas são soluções em equilíbrio contendo quantias substanciais tanto de um componente polar quanto de um apolar. O termo microemulsões foi introduzido por Schulman em 1959, que os definiu como óleo transparente isotropicamente e dispersões de água que são termodinamicamente estáveis e formadas espontaneamente por mistura da fração apropriada de componentes.⁶⁷ Se uma pequena quantidade de componente apolar é adicionado a micelas em água, este terceiro componente é solubilizado no interior das micelas. Este é o mecanismo básico da formação de microemulsões. Com a incorporação de uma grande teor do terceiro componente, um grande número de diferentes fases pode ser formado tornando o diagrama de fase do sistema bastante complexo, especialmente com altas concentrações de surfactante.^{55,65}

Microemulsões são misturas auto-organizadas e estruturalmente bem definidas onde a tensão interfacial entre as fases polar e apolar é fortemente reduzida pelo surfactante. Eles

compreendem fases que consistem de nanogotas esféricas (com raios entre 1 e 100 nm) de óleo em água, água em óleo, ou fases bicontínuas. Estruturas bicontínuas são redes entrelaçadas de água e túneis de óleo separadas por uma camada de surfactante.⁵⁸

A formulação de microemulsões usando surfactantes iônicos com apenas uma cadeia também é possível, mas exigem um componente adicional. Aditivos compatíveis são alcoóis alifáticos ou eletrólitos. A necessidade básica destes aditivos é uma consequência do grupo carregado da parte iônica do surfactante que é responsável pela baixa solubilidade em óleo, desestabilizando a camada de surfactante por forças repulsivas. Estes efeitos podem ser reduzidos pela adição de um álcool compatível, que é incorporado na camada surfactante resultando em uma intercalação entre surfactante e álcool nesta camada. Isto aumenta a distância entre os grupos iônicos polares do surfactante, reduzindo as forças repulsivas, e consequentemente estabilizando a camada surfactante. Além disso, o álcool aumenta a polaridade do componente apolar, aumentando também a compatibilidade dos surfactantes com esta fase. Devido ao grande número de componentes, sistemas de microemulsão com surfactantes iônicos com apenas uma cadeia apresentam diagramas de fases bastante complexos,^{65,68} como detalhado na seção 2.2.6.

2.2.6 Diagramas de fases

As diferentes fases e regiões coexistentes de sistemas tricomponente são geralmente representados em um diagrama de fase triangular (triângulo de Gibbs). Em cada ponto do diagrama, a concentração de cada espécie é determinada desenhando uma linha paralela ao eixo correspondente ao longo de uma extremidade do triângulo.^{55,65} A **Fig. 5** mostra um triângulo de Gibbs de um surfactante não-iônico usado como tensoativo mostrando uma gama de fases estruturais diferentes, que podem ser formadas principalmente em um sistema ternário de um surfactante eficiente, como por exemplo para um surfactante iônico com a adição de um álcool apropriado.

Na parte superior do diagrama de fases, em uma alta concentração de surfactante, estão as diferentes fases de cristal-líquido. Na parte central do diagrama ocorrem as microemulsões bicontínuas, estruturas em bicamada, e em altas concentrações de surfactante ocorrem fases cristalinas bicontínuas. Microemulsões isotrópicas bicontínuas podem ser encontradas apenas em uma pequena área de concentração de surfactante com teores comparáveis de água e óleo. Em uma baixa concentração de surfactante (região inferior do diagrama), não há surfactante suficiente para a formação de estruturas bicontínuas, neste caso,

a região é separada em três fases, uma fase intermediária e fases de água ou óleo quase puros (fase Winsor III). Dependendo da temperatura ou do álcool adicionado, também são observadas a formação das fases Winsor I (microemulsão em equilíbrio com um excesso da fase oleosa) e Winsor II (microemulsão em equilíbrio com um excesso da fase aquosa).^{55,65} Estas fases estão ilustradas na **Fig. 6**.

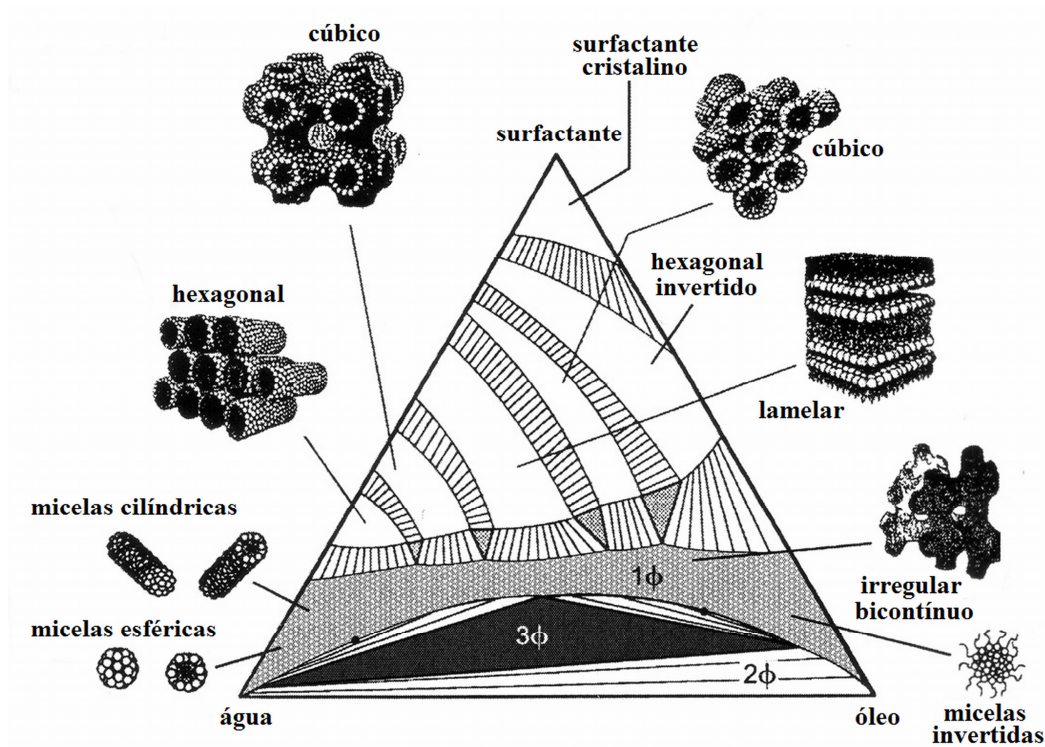


Fig. 5 Representação esquemática do triângulo de Gibbs de um surfactante não-iônico usado como tensoativo. Adaptado da ref. 69.

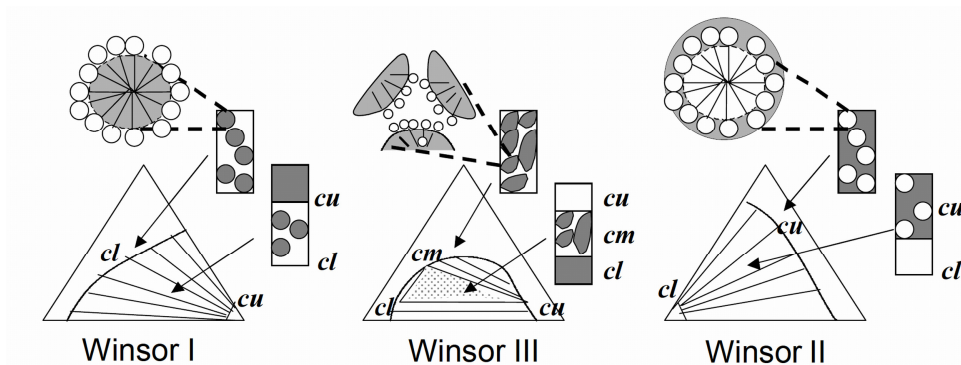


Fig. 6 Evolução de fase resultando em equilíbrios de microemulsão Winsor I, III e II para um surfactante não-iônico em função da temperatura.⁷⁰ As fases coexistentes estão indicadas como inferior (*cl*), média (*cm*) e superior (*cu*).

2.3 O MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel foi desenvolvido nos últimos 40 anos como uma alternativa para a preparação de vidros e cerâmicas em temperaturas consideravelmente menores que os processos usuais a partir de matérias-primas naturais. A principal característica deste método é o controle das superfícies e interfaces de materiais durante os estágios primários de produção. Isto permite o controle das variações físico-químicas (heterogeneidade), pela formação de estruturas altamente homogêneas ou com segunda fase extremamente fina (10-100 nm). Esta abordagem permite a formação de materiais com gradientes composicionais de superfície controlados e a obtenção de propriedades físicas únicas.⁷¹

O sistema sol-gel envolve a evolução de redes inorgânicas através da formação de uma solução coloidal (sol) e a sua policondensação para formar uma rede em uma fase líquida contínua (gel).⁷² A policondensação dos precursores transforma monômeros em oligômeros e polímeros através de ramificações complexas aleatórias, levando à formação de estruturas fractais (estruturas semelhantes entre si em todas as regiões). Os agregados fractais crescem até começarem a colidir entre si, formando ligações aleatórias, e interconectando estas estruturas em uma rede e produzindo um gel. O “ponto de gelificação” é alcançado quando uma grande parte das estruturas interage entre si, em uma fase inicial onde oligômeros e grandes grupos policondensados coexistem.

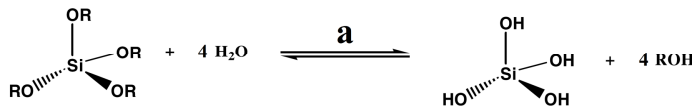
O termo “gel” engloba uma diversidade de combinações de substâncias que podem ser classificadas em quatro categorias:⁷³ (1) Estruturas lamelares altamente organizadas; (2) redes poliméricas covalentes completamente desordenadas; (3) redes poliméricas formadas por agregações físicas, predominantemente desordenadas; (4) estruturas particulares desordenadas.

Os precursores para a síntese de sílicas sol-gel são geralmente alcóxissilanos, como o tetraetoxissilano (TEOS) e o tetrametoxissilano (TMOS). Quando na presença de água, estes precursores sofrem um processo de hidrólise resultando na formação de silanóis (**Esquema 1a**), que podem reagir entre si (**Esquema 1b**), ou com siloxanos não-hidrolisados (**Esquema 1c**) formando redes de sílica.

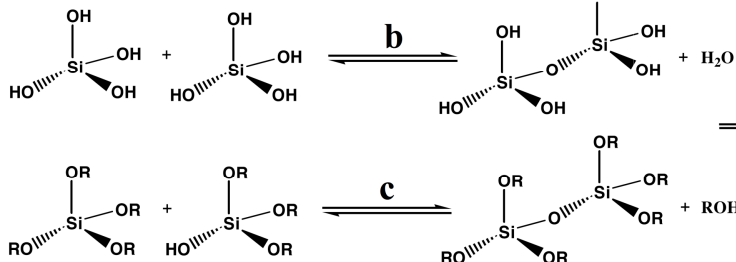
O processo sol-gel também pode ocorrer a partir de precursores de vários metais ou semimetais $M(OR)_n$, onde M representa o elemento formador de rede, onde alguns exemplos são, Ti, Zr, Al e B; e R é tipicamente um grupamento alquila.⁷⁴ As características e propriedades de uma rede inorgânica sol-gel são relacionadas com vários fatores que afetam as taxas das reações de hidrólise e condensação, como o pH, temperatura e tempo de reação,

concentração de reagentes, natureza e concentração do catalisador, tempo e temperatura de maturação (**Esquema 2**).⁷⁵

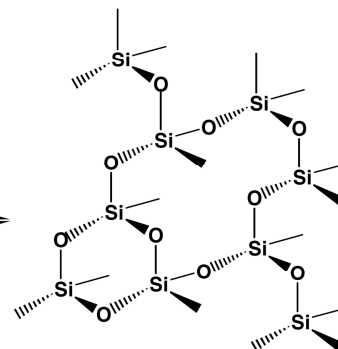
Hidrólise



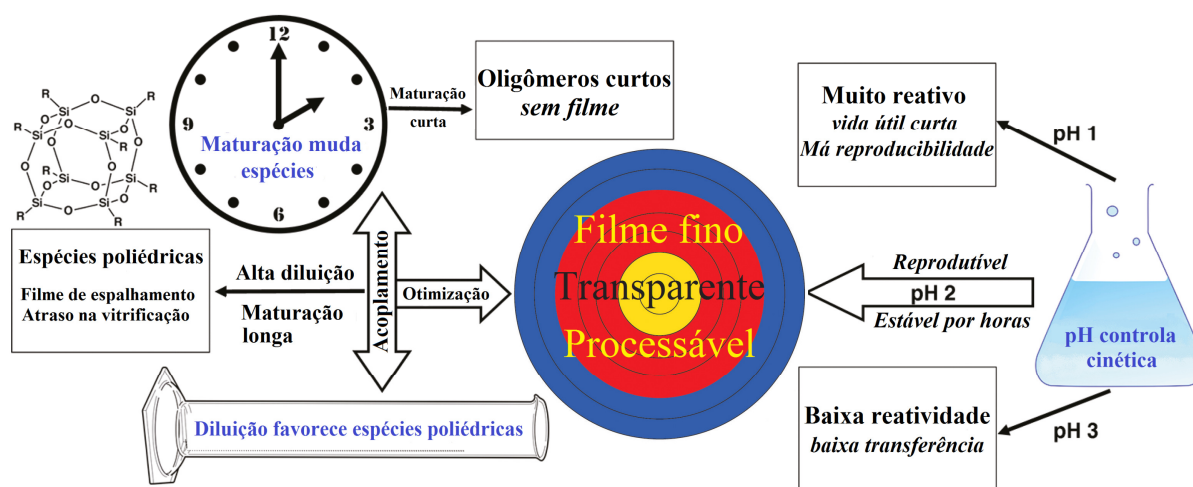
Condensação



Redes de sílica



Esquema 1 Reações de hidrólise (a) e condensação de TEOS (b e c) para formação de redes de sílica pelo processo sol-gel.



Esquema 2 Sumário de parâmetros para obtenção de um produto sol-gel com propriedades específicas, utilizando TMOS como precursor siloxano. Adaptado da ref. 75.

Durante o período de maturação de uma sílica sol-gel, grupos funcionais não reagidos durante a primeira etapa ficam disponíveis para a formação de ligações ou para continuação do crescimento da rede de sílica. Por isso, a partir de diferentes formas de maturação e secagem, o método sol-gel proporciona diferentes produtos: (1) Sílicas hidrogel são sílicas não submetidas à retirada da fase líquida e seus poros ficam preenchidos com água, solvente, precursores não reagidos e aditivos. (2) Sílicas xerogel são preparadas por secagem com solvente em condições subcríticas, geralmente em sistema aberto. As interfaces líquido-vapor

se desenvolvem dentro do gel durante a secagem, e forças provenientes da tensão superficial causam um colapso substancial da estrutura do gel com a remoção da fase líquida (redução de 5 a 10 vezes no volume do gel original).⁷² (3) Sílicas aerogel são geralmente secas sob condições supercríticas, onde a fase líquida é removida sem colapso ou mudança na estrutura, levando à formação de gel com até 99,9% de porosidade.⁷⁶

2.3.1 Impressão molecular no método sol-gel

Além de todas as opções de controle dos materiais formados pela modificação dos parâmetros de síntese, pode-se obter estruturas diferenciadas pelo método sol-gel utilizando *templates* que permitem moldar a morfologia do gel formado. Quando um gel é formado sobre um *template*, que é posteriormente removido, ocorre a impressão molecular deste *template* no material final. Este processo é referenciado por vários nomes na literatura, sendo os mais conhecidos *nanocasting*, *molecular imprinting* ou ainda *lost-wax method*.^{74,77-79}

Duas abordagens principais para a produção de materiais sol-gel impressos tridimensionalmente podem ser destacados:

(1) Abordagem não-covalente, onde a formação do complexo é resultado de interações físicas ou da coordenação iônica de um metal. O *template* pode ser adicionado diretamente à solução sol-gel antes da hidrólise ácida e da condensação. Pelo uso de um solvente polar, como o etanol, e de um precursor sol-gel apolar, regiões impressas são geradas por interações entre o *template* e a rede sol-gel como van der Waals, π -stacking e forças eletrostáticas. Como ocorre a evaporação do solvente formando um material sólido poroso, as regiões impressas podem ser formadas pela afinidade do *template* com a matriz sol-gel. O precursor deve ser cuidadosamente selecionado para fornecer a porosidade necessária para facilitar a difusão e a retirada do *template* posterior à etapa de secagem (**Fig. 7**).

(2) Abordagem pré-organizada ou covalente, que emprega ligações covalentes reversíveis, normalmente envolvendo uma etapa prévia de síntese para ligar o precursor ao *template* ou a uma molécula estruturalmente similar para criar um “espaçador de sacrifício”. Este conjugado é então polimerizado usando um excesso do precursor siloxano. Após a formação da rede sol-gel, o espaçador ou o *template* é removido quimicamente, deixando um espaçamento que tem a habilidade de aprisionar moléculas de tamanho e forma apropriados (**Fig. 7**).⁷⁴

A aplicação da impressão molecular pelo método sol-gel usando *templates* oferece uma gama de formas de processo que possibilitam a obtenção de matrizes tridimensionais em

diferentes configurações (filmes finos, materiais porosos, *bulk structures*) para usos como materiais adsorventes, de separação, catalisadores, sensores, entre outros. Um número incontável de técnicas de modelamento destes materiais é relatado na literatura, sendo aplicados como *template* desde solventes e surfactantes diversos até variados tipos de produtos naturais (Fig. 8).

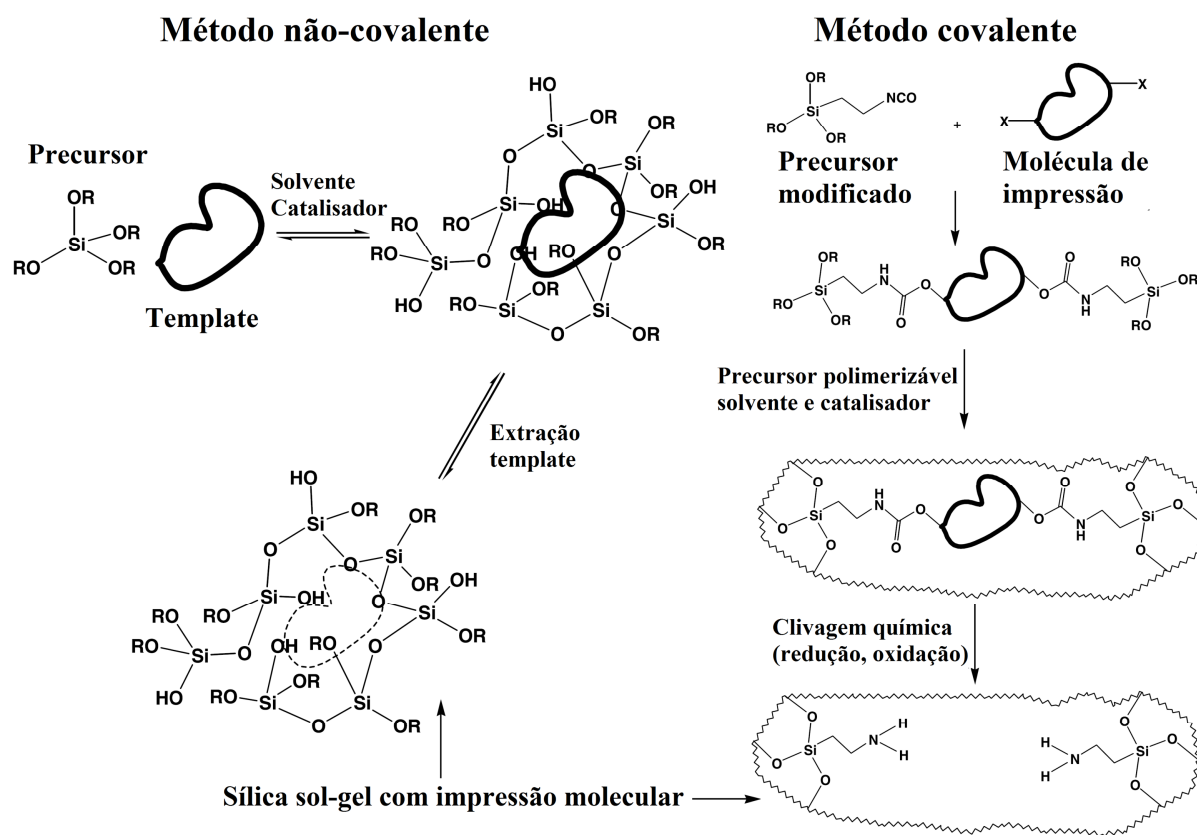


Fig. 7. Métodos de Impressão molecular de templates em sílica sol-gel. Adaptado da ref. 74.

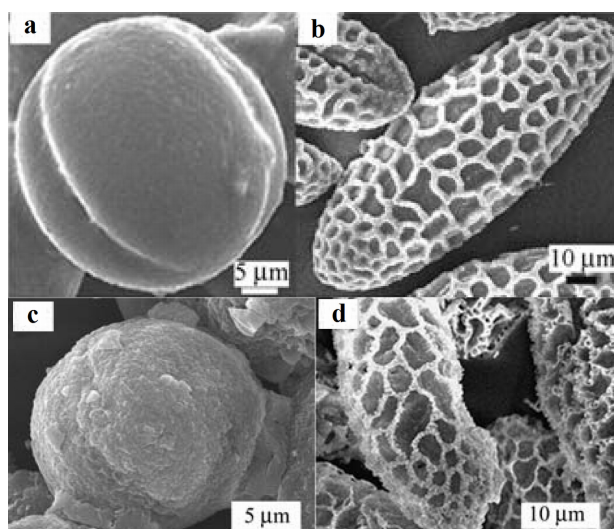


Fig. 8 Imagens de SEM de pólenes de camélia (a) e colza (b); e suas respectivas impressões moleculares obtidas pelo método sol-gel (c e d). Adaptado da ref. 80.

2.3.2 Líquidos iônicos aplicados ao método sol-gel

Devido às suas características não-usuais, como organização estrutural e estabilidade térmica e química elevadas, LIs tem demonstrado grande potencial como *templates* para a síntese de materiais inorgânicos. Alguns LIs demonstraram agir não apenas como *templates*, mas também estabilizam as estruturas formadas, sendo eficientes solventes-*templates* e em alguns casos solventes-*templates*-reagentes.⁸¹ Simulações computacionais mostraram que LIs do grupo 1-alkil-3-metilimidazol apresentam estruturação de suas fases líquidas de maneira análoga à separação em microfases entre domínios polares e apolares.⁸² Foi observado que o domínio polar tem a estrutura de uma rede tridimensional de canais iônicos, enquanto o domínio apolar pode ser arranjado como uma microfase dispersa (para 1-etil-3-metilimidazol) ou contínua (para LIs com cadeias laterais mais longas como, hexil, octil ou dodecil). Estudos evidenciaram que a dissolução de alguns surfactantes em LIs imidazolicos reduz a tensão superficial de maneira similar à de soluções aquosas.⁸³ Este fenômeno indica que há interações solvofóbicas com a parte hidrocarbônica dos surfactantes.⁸⁴ Portanto, LIs ajudam na auto-organização do surfactante devido a sua densidade de energia coesiva.⁸⁵

Além disso, atualmente há um grande interesse na pesquisa das características físico-químicas de LIs em misturas com solventes, pois é conhecido que em sua forma pura possuem estruturas supramoleculares poliméricas formadas por ligações hidrogênio entre os cátions imidazolicos e seus respectivos ânions. Já em misturas com solventes, os LIs apresentam estruturas altamente complexas e dependentes do grau de diluição (**Fig. 9**).^{22,86} A elucidação destas estruturas e suas condições de formação são de grande interesse para aplicação em sistemas mistos como, por exemplo, em processos sol-gel, onde o produto final é altamente dependente das estruturas presentes.

Os LIs começaram a ser utilizados como *templates* em síntese de sílicas sol-gel e ciência dos materiais apenas recentemente.⁸⁷ Suas propriedades e estruturas similares a de um surfactante também fazem deles candidatos ideais para atuarem como substitutos dos surfactantes tradicionalmente utilizados para a produção de redes porosas periódicas.^{88,89} Os LIs possuem a capacidade de produzir materiais com grande área superficial específica, alta porosidade, poros com tamanhos controláveis e com estreita distribuição de tamanhos. Estes materiais apresentam sistemas de poros interconectados tridimensionalmente e já mostram atuação como catalisadores, suportes para catalisadores, material para colunas cromatográficas, meios de imobilização, hospedeiros para varias espécies em aplicações óticas e eletrônicas, além de *templates* para a formação de nanoestruturas avançadas.⁹⁰

Esta capacidade de atuação dos LIs como template se deve ao regime de interação com a superfície do material formado. Baseado nas estruturas moleculares especiais de alguns destes LIs derivados do metilimidazol, foi proposto um mecanismo chamado “*hydrogen bond-co- π - π stack*” (Fig. 10), que seria responsável pela formação do sistema de poros tridimensional quando o LI é aplicado na formação de sílicas pelo método sol-gel.^{21,89}

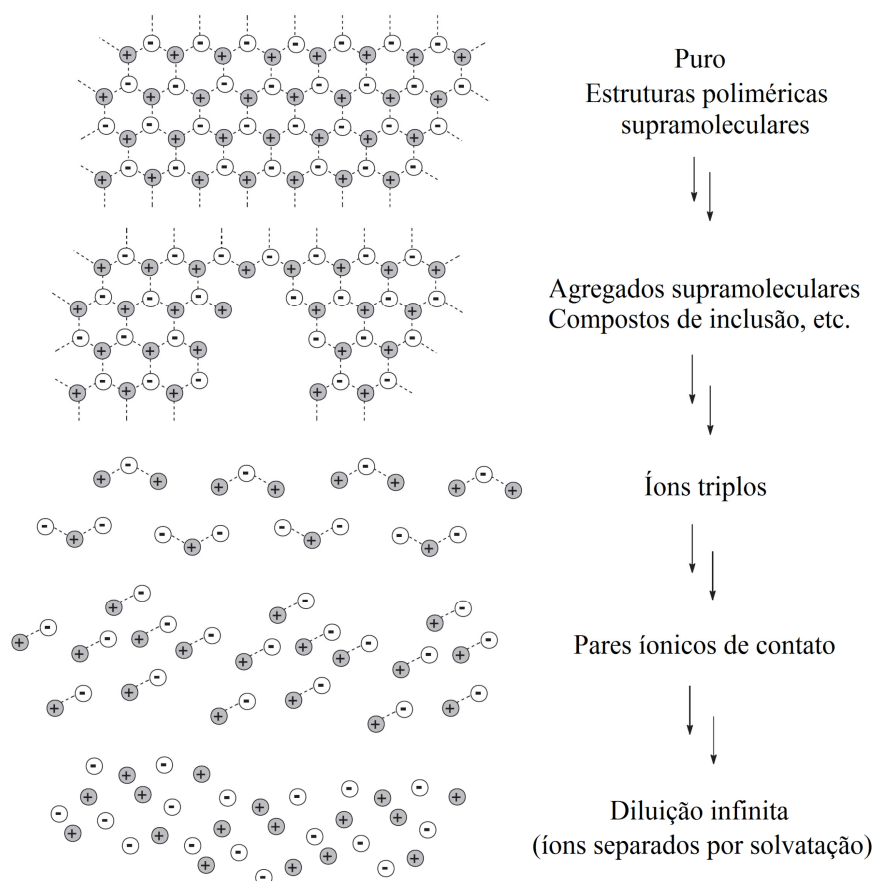


Fig. 9 Modelo das características estruturais de LIs 1,3-dialquilimidazol, de estruturas poliméricas supramoleculares (forma pura) a íons separados por solvatação (diluição infinita). Adaptado da ref. 22.

Considerando a utilização de LIs nestes sistemas, durante o processo sol-gel os ânions interagem com os grupos silanol gerados na hidrólise e formam ligações hidrogênio, induzindo o arranjo orientado dos ânions. Sendo assim, os cátions também tendem a ficar alinhados ao longo da sílica sol-gel, dirigidos pela força de acoplamento de Coulomb com os ânions e estabilizados pelos empilhamentos- π (π -stack) em uma organização paralela. Como os LIs encontram-se no estado fluido, a relocação das moléculas é facilitada para a formação das ligações hidrogênio e interações entre os orbitais π dos anéis imidazolicos.^{22,89}

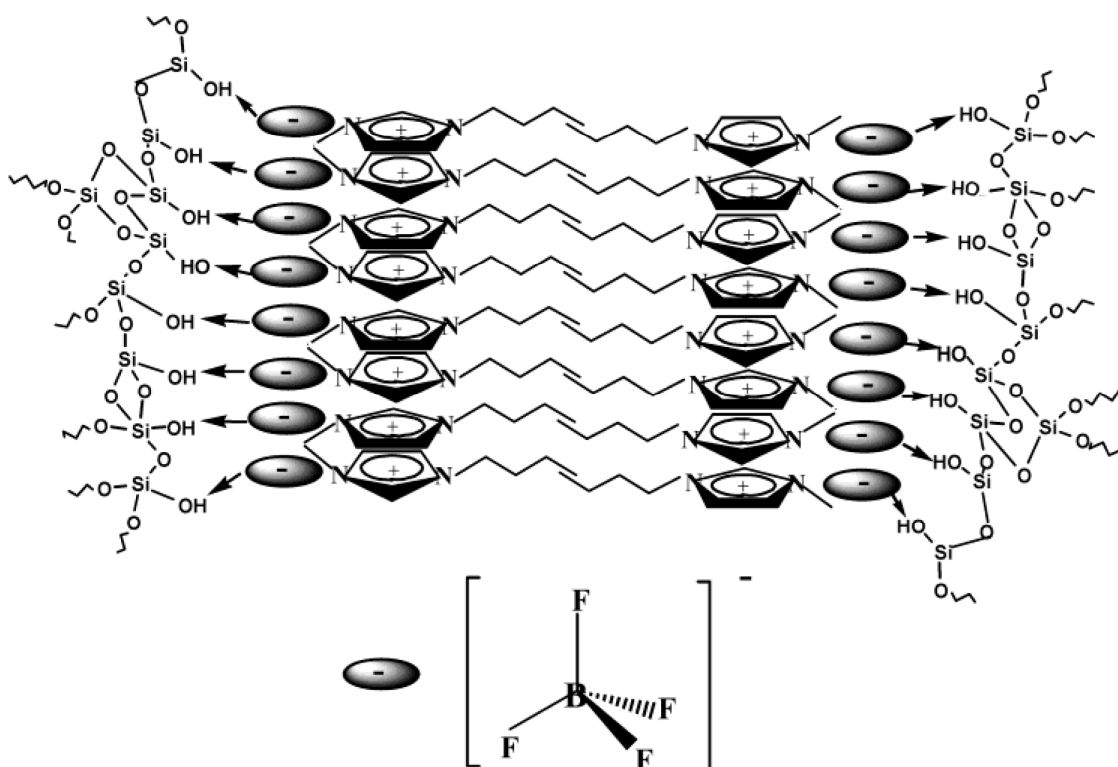


Fig. 10 Ilustração esquemática do mecanismo de interação “*hydrogen bond-co- π - π stack*” proposto para a interação entre o LI C₄MImBF₄ e a superfície da sílica.²¹

2.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos poliméricos representam uma classe de materiais alternativa a dos polímeros com cargas convencionais micrométricas. Nestes materiais as cargas têm ao menos uma dimensão em escala nanométrica (< 100 nm) que se encontram dispersas na matriz polimérica. Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades distintas dos compósitos poliméricos tradicionais, e podem proporcionar mudanças consideráveis no desempenho do polímero.⁹¹ Além disso, os teores de carga aplicada para se obter os efeitos desejados na matriz são muito menores em relação aos compósitos tradicionais.

As melhorias proporcionadas por estes materiais não são limitadas às propriedades mecânicas. Uma característica importante dos nanocompósitos poliméricos é a capacidade de transferir propriedades da carga não presentes na matriz pura sem sacrificar as propriedades originais da matriz.⁹² O interesse nas pesquisas sobre nanocompósitos poliméricos aumentou significativamente devido ao prospecto de uma nova tecnologia para a obtenção de materiais com propriedades únicas, atuando como uma alternativa de baixo custo para a obtenção de materiais de alto desempenho, possibilitando melhorias físicas, térmicas e consideráveis aumentos de durabilidade.⁹³⁻⁹⁸

2.4.1 Formação de nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos orgânico-inorgânicos podem ser preparados a partir de cargas e matrizes poliméricas previamente prontas (**Fig. 11a**). Neste caso, ocorre a formação de compósitos *ex situ* que pode ser realizada via mistura por fusão ou solubilização da matriz na presença da carga. Compósitos híbridos também podem ser formados a partir de rotas *in situ*. Precursores inorgânicos podem realizar a polimerização da carga na presença de uma matriz polimérica pré-formada (**Fig. 11b**), por exemplo, pelo método sol-gel. Outra possibilidade é a realização de uma polimerização orgânica da matriz na presença de uma carga pré-formada e dispersa ainda no estágio monomérico do precursor orgânico (**Fig. 11c**). Um dos métodos mais recentes e menos explorados envolve a polimerização *in situ* simultânea de carga inorgânica e matriz polimérica orgânica (**Fig. 11d**).^{93,98,99}

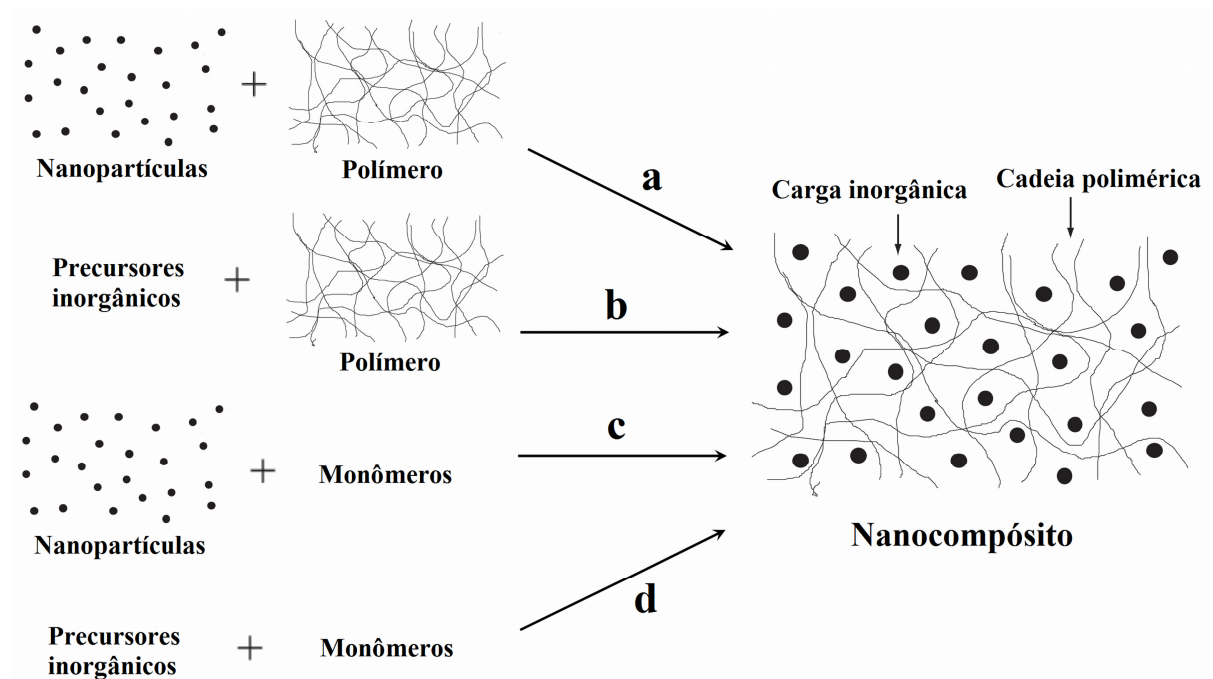


Fig. 11 Rotas sintéticas de nanocompósitos poliméricos: (a) mistura dos componentes pré-formados (*ex situ*); (b) formação de nanopartículas *in situ* na presença de matriz pré-formada; (c) formação da matriz *in situ* na presença da carga pré-formada e (d) formação *in situ* simultânea de carga e matriz.

A obtenção de compósitos por fusão da matriz é uma rota efetiva para a produção de nanocompósitos com efetividade de custo, já que pode ser aplicado direto em extrusora. Entretanto, uma dispersão homogênea das nanopartículas é mais difícil de ser obtida, porque estas tendem a se aglomerar devido à maior compatibilidade superficial entre si. O controle

apropriado dos parâmetros de processo e tratamento superficial das nanopartículas e/ou da matriz (funcionalização ou aplicação direta de compatibilizante) é necessário para a obtenção de uma boa dispersão.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Processos de obtenção de compósitos por solubilização da matriz polimérica são mais comumente utilizados para produtos farmacêuticos. Por este método, é possível obter dispersões mais homogêneas, formando produtos de alta uniformidade. Com esta tecnologia, foi possível desenvolver uma série de características diferenciadas, por exemplo, compósitos seletivos, sensíveis ao pH, fluorescentes e bioluminescentes, permitindo uma diversidade de aplicações, como entrega controlada e rastreamento de drogas, detecção de doenças por imagem *in vivo*, detecção, concentração e quantificação de espécies específicas.¹⁰³⁻¹⁰⁵ A desvantagem deste método é a inviabilidade de produção em grande escala para formação de materiais de consumo, devido ao alto valor agregado pela utilização e posterior retirada do solvente.

A rota sol-gel tem sido largamente utilizada para a preparação de partículas inorgânicas e compósitos híbridos orgânicos-inorgânicos. Esta rota permite a formação de nanopartículas inorgânicas modificadas com materiais orgânicos que podem ser utilizadas como cargas para o processo *ex situ* de formação de nanocompósitos poliméricos. O método sol-gel também pode ser utilizado para a formação da carga inorgânica nos interstícios de uma matriz polimérica previamente formada (formação *in situ* de carga). Entre as vantagens da utilização deste método estão; baixa temperatura de síntese, facilidade de obtenção de alta pureza devido às reações químicas agirem a nível molecular, versatilidade e controle sobre a natureza da interface orgânica–inorgânica.^{72,100-102}

A formação de compósitos via polimerização da matriz *in situ* gera produtos com alto grau de dispersão de cargas, sendo uma das poucas técnicas capazes de formar compósitos com alto grau de delaminação em silicatos lamelares. Este é um método usualmente aplicado para síntese de nanocompósitos de poliolefinas com silicatos lamelares. Nestes métodos a carga, muitas vezes funcionalizada com o catalisador do processo, é “inchada” pela intercalação dos monômeros a serem polimerizados, facilitando a esfoliação da carga durante a polimerização.^{92,106,107}

O método de formação *in situ* simultânea de matriz e carga é o que apresenta os melhores resultados, permitindo a formação de cargas extremamente pequenas e homogeneamente dispersas em matrizes poliméricas. Isto ocorre pelo fato dos componentes de processo serem dispersos entre si ainda no estado monomérico (escala molecular) e geralmente líquido. Desta forma, a difusão dos componentes é facilitada, formando emulsões

em que as reações de obtenção de carga e matriz ocorrem nas diferentes fases ou na interface. A possibilidade de formar produtos a partir de microemulsões estabilizadas por surfactante, onde as diferentes fases são nanoreatores, permite que o meio reacional seja muitas vezes tratado como uma solução coloidal. Isto possibilita o controle reacional apenas alterando parâmetros de processo; como concentração de reagentes, pH, temperatura, uso de diferentes templates, entre outros.^{8,9,23-25,99}

2.4.2 Nanocargas

Nanocargas com as mais diversas características e origens são utilizadas para a obtenção de compósitos poliméricos, desde minerais ou resíduos de mineração, materiais sintéticos e até fibras vegetais de frutas e plantas. Desenvolvimentos recentes na nanotecnologia proporcionaram também várias rotas de preparação de nanocargas sintéticas; isto inclui técnicas como sol-gel, *flame spraying*, condensação por gás inerte e deposição de vapor químico.¹⁰⁸

Apenas recentemente, a partir do desenvolvimento das pesquisas sobre cargas sintéticas, pode-se ter uma melhor idéia de como elas influenciam a matriz em que são aplicadas.^{109,110} Estas observações foram facilitadas a partir do desenvolvimento de técnicas como o método sol-gel, que permite uma modelagem da carga a ser formada. Nanocompósitos poliméricos com sílicas nanoestruturadas mostram ser ideais para o desenvolvimento destes materiais avançados, pois possuem o potencial de agregar melhorias em características como: resistência, rigidez, resistência à fratura, resistência ao impacto, durabilidade, decréscimo na inflamabilidade e permeabilidade de gases, entre outras; com um aumento mínimo da massa total do material. A presença destas cargas com grandes áreas superficiais altera o estado das tensões locais da matriz que a circunda. Assim, a dinâmica das cadeias do polímero na vizinhança das partículas fica substancialmente diferente da encontrada em outras regiões devido à interação específica entre polímero e nanopartícula.^{111,112} Compósitos de termoplásticos e elastômeros com sílica geralmente apresentam melhorias na rigidez e resistência em relação ao polímero original.¹¹³⁻¹¹⁷

2.4.3 Efeitos das cargas nas propriedades mecânicas

Cargas inorgânicas são aplicadas tanto como agente de reforço, influenciando tanto a rigidez como a resistência de matrizes poliméricas. Como geralmente cargas inorgânicas são

materiais rígidos e de densidade superior à da matriz polimérica, sua incorporação acarreta no aumento da rigidez na estrutura da matriz original. Desta forma, o aumento da rigidez é diretamente proporcional ao teor de carga aplicada, à sua dispersão na matriz, e à área e qualidade das interações interfaciais entre carga e matriz. Já a resistência é dependente de fenômenos mais indiretos e muitas vezes até opostos ao reforço da rigidez, por isso muitos materiais rígidos acabam sendo também frágeis devido a baixa extensibilidade.^{94,108,118,119}

Para que cargas inorgânicas rígidas ajam com efetividade no aumento da resistência de matrizes poliméricas, a carga precisa se dissociar da matriz e criar um volume livre entre carga e matriz em uma escala nanométrica. O mecanismo de reforço compreende as seguintes etapas: (1) Concentração de tensão: A partícula age como um concentrador de tensão, devido à grande diferença nas propriedades elásticas entre carga e matriz (**Fig. 12a**). (2) Dissociação: A concentração de tensão dá início à formação de tensão triaxial em torno da carga e leva à dissociação da interface partícula-polímero (**Fig. 12b**). (3) Cisalhamento: O volume livre causado pela dissociação modifica o estado de tensão na matriz. Isto reduz a tendência à formação de fissuras já que a tensão do volume é liberada (**Fig. 12c**).¹²⁰

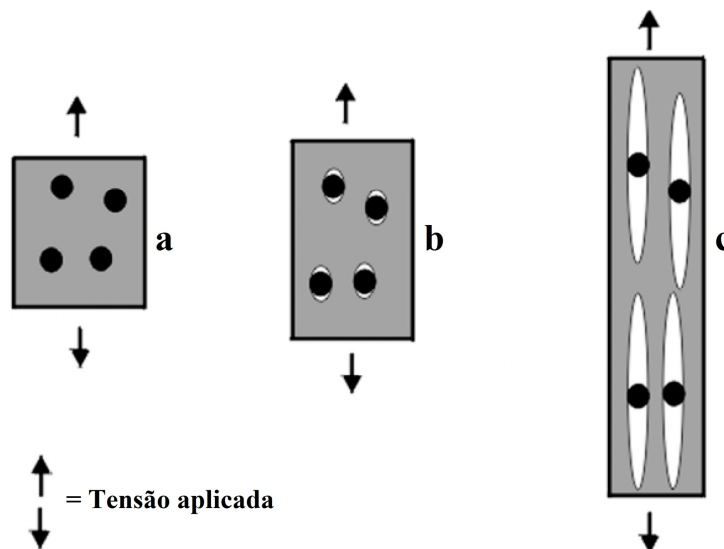


Fig. 12 Efeito de resistência de cargas rígidas particuladas em nanocompósitos; etapas de (a) concentração de tensão, (b) dissociação e (c) cisalhamento. Adaptado da ref. 120.

Certos requisitos são exigidos das partículas aplicadas como cargas para que o mecanismo descrito ocorra de forma a aumentar a resistência da matriz. Alguns deles são: (1) As partículas devem ser pequenas (menores que 5 μm), caso contrário os espaços livres criados na vizinhança da carga agem como sítios iniciadores de fissuras; a criação de um volume livre estável é o desejável. (2) A razão de aspecto deve ser próxima de um para evitar

altas concentrações de tensão regional. (3) A partícula deve estar dissociada antes do limite de escoamento da matriz polimérica para possibilitar a liberação da tensão formada. (4) As partículas devem estar homoganeamente distribuídas na matriz polimérica.¹¹⁸

Devido às características descritas, nanocompósitos poliméricos com matriz orgânica carregada com espécies inorgânicas, com tamanhos entre 1 – 100 nm, são considerados uma categoria especial de nanomateriais. Sob condições convenientes, estes nanocompósitos apresentam um efeito sinérgico entre as fases, agregando características da carga inorgânica (rigidez, resistência térmica, resistência à queima) e da matriz orgânica (resistência).⁹⁹

2.4.4 Agentes de compatibilização

O comportamento dos compósitos está diretamente relacionado às suas microestruturas hierárquicas. Portanto, as propriedades mecânicas dos compósitos são controladas por vários parâmetros microestruturais: como as propriedades da matriz, propriedades e distribuição das cargas, ligações interfaciais e pelo método de síntese e processamento. As interfaces podem afetar a efetividade da transferência de carga do polímero para as nanocargas, por isso, a modificação da nanocarga, da matriz ou a aplicação de um agente de compatibilização é necessária.¹²¹⁻¹²³

Agentes compatibilizantes são compostos que normalmente possuem duas partes com funcionalidades diferenciadas, para cada parte poder interagir com diferentes polímeros ou cargas a serem compatibilizadas. Compatibilizantes podem ser divididos em duas classes. (1) Compatibilizantes reativos: são os que formam ligações covalentes. Os mais usuais são siloxanos modificados, como glicidoxipropiltrimetoxisilano (GTMS), para aplicação em nanocompositos de epóxi-silica, e poliolefinas modificadas com anidrido maleico, ácido esteárico, glicidil metacrilato, silano e isocianato, normalmente aplicadas para formação de compósitos com cargas ou fibras naturais.^{124,125} (2) Compatibilizantes não reativos: não formam ligações covalentes, mas são miscíveis ou possuem algum tipo de interação com algum dos componentes do compósito. Alguns exemplos destes compatibilizantes são copolímeros de etilmetacrilato (EMA), etiletacrilato (EEA) e etilbutacrilato (EBA), e mesmo surfactantes como sais de sulfonato.¹²⁴

2.4.5 Compósitos de polipropileno

Polipropileno (PP) é um dos mais leves polímeros termoplásticos, com uma densidade

de aproximadamente $0,90 \text{ g/cm}^3$. O PP é produzido principalmente nas formas isotática (iPP) e atática (aPP). Porém, com o avanço proporcionado pelos catalisadores metalocênicos, são variadas as possibilidades de sua microestrutura, cada uma com suas características de densidade e cristalinidade. Ele possui excelentes propriedades elétricas e é quimicamente inerte, porém é menos resistente à temperatura, à luz e a ataques oxidativos, quando comparado a outras poliolefinas como o polietileno, por esse motivo é geralmente estabilizado com antioxidantes e absorvedores de ultravioleta.¹²⁶

A dispersão de cargas polares em uma matriz de PP é dificultada pela incompatibilidade de polaridades. Tentativas iniciais de criar híbridos de PP com cargas polares foram baseadas na introdução de PP modificado com grupos polares.^{127,128} Por exemplo, polipropileno modificado por anidrido maléico (PP-g-MA) é frequentemente utilizado como compatibilizante entre polipropileno e nanopartículas de sílica.¹²⁹ Um mecanismo é proposto para esse aumento de compatibilidade, onde se supõe que o grupo anidrido maleico pode interagir com a superfície da sílica (**Fig. 13**).¹³⁰ Entretanto, apenas uma dispersão limitada de carga é obtida por esse método. Posteriormente, um grupo de pesquisa da Toyota desenvolveu um processo onde carga organicamente modificada, PP-g-MA e PP são utilizados, obtendo um compósito com alta dispersão e com melhorias consideráveis em suas propriedades.^{131,132}

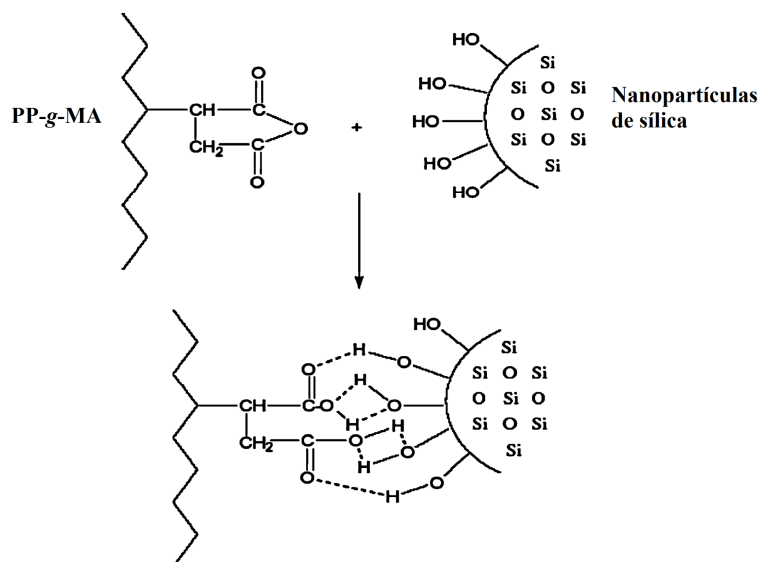


Fig. 13 Interação entre o anidrido maléico do PP-g-MA e os grupos silanois das nanopartículas de sílica. Adaptado da ref. 130

2.4.6 Nanocompósitos de resinas epoxídicas

Matrizes epóxicas reticuladas com diaminas, anidridos e dicianodiamidas estão entre os termorrígidos mais produzidos e utilizados em um grande número de aplicações; como revestimentos, adesivos, materiais isolantes elétricos, materiais para aviação e indústria automotiva, além de materiais para engenharia civil. Isto principalmente devido às suas boas características mecânicas, de adesão, além de boa resistência química.

Os principais fatores que determinam a estrutura destas resinas e afetam suas propriedades físicas e mecânicas são: (1) Mecanismo de cura, baseado no tipo de grupo funcional do agente reticulante (agente de cura). (2) Número de grupos funcionais no precursor epóxi (ou prepolímero) e agente de cura, afetando a densidade de reticulação. (3) Estrutura molecular das cadeias ligando os grupos funcionais em prepolímeros e agentes de cura. (4) Razão molar entre prepolímero e agente de cura, também afetando a densidade de reticulação. (5) Grau e condições de cura.^{133,134}

Os prepolímeros mais utilizados industrialmente são diglicidiléteres com dois grupos funcionais por molécula, principalmente o diglicidileter de bisfenol A (DGEBA). O DGEBA é formado pela reação de bisfenol A com um excesso de epícloridrina e NaOH (**Fig. 14**). Resinas epóxicas comerciais são preparadas usando diferentes razões molares de epícloridrina em bisfenol A, formando produtos de diferentes massas molares.¹³⁵

Como as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas das redes epóxicas são governadas por sua estrutura, o tipo de grupo funcional do agente de cura aplicado é um fator determinante nas propriedades da rede polimérica obtida. Entre os vários agentes de cura disponíveis, comercialmente as aminas são as mais versáteis, apresentando diferentes propriedades aplicáveis (**Fig. 15**). Por esta razão, os mecanismos de cura com aminas e as estruturas de redes epóxi-amina foram amplamente estudadas, sendo estas as mais extensivamente usadas na indústria.¹³³

O mecanismo de cura de redes epóxi-amina ocorre com a abertura dos grupos epóxi pelo ataque nucleofílico das aminas primárias (**Fig. 16a**). Nesta reação, a presença de compostos com hidrogênio ativado, como água, alcoois e grupos hidroxila formados na abertura do anel epoxídico aceleram a reação de cura.^{136,137} A segunda etapa da cura (pós-cura) é constituída da abertura dos grupos epoxídicos restantes pelo ataque nucleofílico dos grupos hidroxila da estrutura formada na primeira etapa de reação (**Fig. 16b**). Esta etapa ocorre apenas em alta temperatura e dificilmente com alto rendimento, quando considerados sistemas com equivalentes estequiométricos ou com excesso de amina.¹³⁸

à ruptura de resinas epóxi é a adição de uma segunda fase, que pode ser formada durante o período da cura e produz uma morfologia multifase, capaz de iniciar uma variedade de mecanismos de resistência ao crescimento de trinca. Muitos tipos diferentes de aditivos têm sido utilizados para a criação desta morfologia multifase, incluindo elastômeros, cargas inorgânicas, poliuretanas, acrilatos e termoplásticos dúcteis.^{23-25,141-143} Enquanto muitos destes aditivos aumentam a tenacidade de resinas epoxídicas efetivamente, sua incorporação na matriz também resulta na deterioração de outras propriedades mecânicas desejáveis, como módulo e resistência à tração.

A aplicação de nanocargas inorgânicas em matrizes epoxídicas tem se mostrado capaz de fornecer uma combinação sinérgica das propriedades individuais de componentes orgânicos e inorgânicos, principalmente devido à grande área interfacial entre carga e matriz. Esta relação entre área interfacial e mecanismo de resistência pode ser expressa pelo número de partículas interagindo com a matriz quando o mesmo volume de carga micrométrica ou nanométrica é aplicado. Considerando um compósito com 3 vol% de carga homogeneamente distribuída (volume referência de nanocompósito = $50.000 \mu\text{m}^3$), se as cargas possuírem um tamanho de 10 μm este compósito vai conter apenas 3 partículas, enquanto para cargas de 10 nm o número de partículas sobe para 3×10^6 . Isto fornece uma área interfacial muito maior, e uma fratura em propagação encontraria um número muito maior de partículas para interagir comparado a um microcompósito, fornecendo maior resistência à propagação da mesma. Além disso, a distribuição de carga em nanoescala produz uma distribuição homogênea de morfologia pelo nanocompósito, aumentando a reprodutibilidade de propriedades.^{134,144-146} Nanopartículas causam menos constrição na deformação da matriz que micropartículas, isto por estarem mais integradas em sua microestrutura devido à sua escala quase molecular. Dependendo do tamanho de carga e seu grau de interação com a matriz, estas nanopartículas podem promover a formação de um grande número de microfissuras ou microvazios, dissipando a tensão acumulada e evitando o colapso em uma fratura crítica por coalescência.¹⁴⁷

Apesar de todos os benefícios da aplicação de nanopartículas inorgânicas no reforço de redes epóxi, a utilização de processos com adição de cargas sólidas apresenta algumas dificuldades técnicas principalmente na obtenção de dispersões homogêneas. Esta dificuldade se agrava quando considerada a obtenção de homogeneidade associada a heterogeneidades locais em escala nanométrica, já que ambas as características são necessárias para a formação dos mecanismos de melhoria de tenacidade da matriz sem perda de rigidez e resistência a tração. Esta dificuldade pode ser resolvida pela aplicação de um processo de formação de

carga diretamente na matriz em formação (processo *in situ*). A formação e crescimento simultâneo de carga e matrix a partir de um nível molecular (*bottom-up*) permite a obtenção de uma dispersão fina e controlável de carga. Isto ocorre devido às dispersões a nível molecular dos reagentes no estágio inicial de processo, período em que as forças atrativas entre as cargas podem formar aglomerados e grandes heterogeneidades na matriz. Como o processo de formação de resinas epoxídicas reticuladas por aminas não é afetado pela presença de alcoóis e água, o processo sol-gel se torna altamente compatível para formação *in situ* de nanopartículas inorgânicas neste sistema.^{72,99,147}

O processo sol-gel permite dois tipos de mecanismos de crescimento dos silicatos, um por agregação entre domínios (*cluster-cluster*) e outro entre domínio e monômero (*monomer-cluster*).¹⁴⁸ A formação do mecanismo *cluster-cluster* é possível para sistemas sol-gel sob catálise ácida. Neste caso, a etapa de hidrólise é extremamente rápida, formando um grande número de núcleos de crescimento de domínios de sílica e uma formação lenta de agregados de baixa compactação. O mecanismo *monomer-cluster* é obtido para catálise básica e tem sua etapa de condensação como etapa rápida de reação. Como a etapa de hidrólise é mais lenta, o número de núcleos de crescimento é menor e todo precursor hidrolizado tende a se associar ao agregado previamente formado. Este mecanismo forma poucos domínios grandes de alta compactação.⁹⁹

Para o uso do processo sol-gel simultaneamente a formação da cadeia polimérica o processo *cluster-cluster* é o mais favorável devido à tendência a formar domínios menores de sílica. Mas sistemas sol-gel sob catálise ácida podem ter períodos de condensação extremamente longos, por isso a etapa de hidrólise deve ser acelerada para que a condensação da sílica esteja completa ao final da formação de matriz polimérica. Uma estratégia utilizada para se obter uma aceleração da cinética de condensação para estes sistemas é a separação da reação em duas etapas. Na primeira, o precursor siloxano é colocado para hidrolizar em meio ácido, induzindo uma etapa rápida de hidrólise (mecanismo *cluster-cluster*) (**Fig. 17a**). Em seguida, o precursor hidrolizado é colocado na presença dos precursores da matriz epóxida. No caso de sistemas epóxi-amina, a amina age como um catalizador básico de Lewis, acelerando o processo de condensação (mecanismo *monomer-cluster*) (**Fig. 17b**). Desta forma, ambas as etapas são rápidas e não levam a perda da dispersão e organização do sistema.^{25,99}

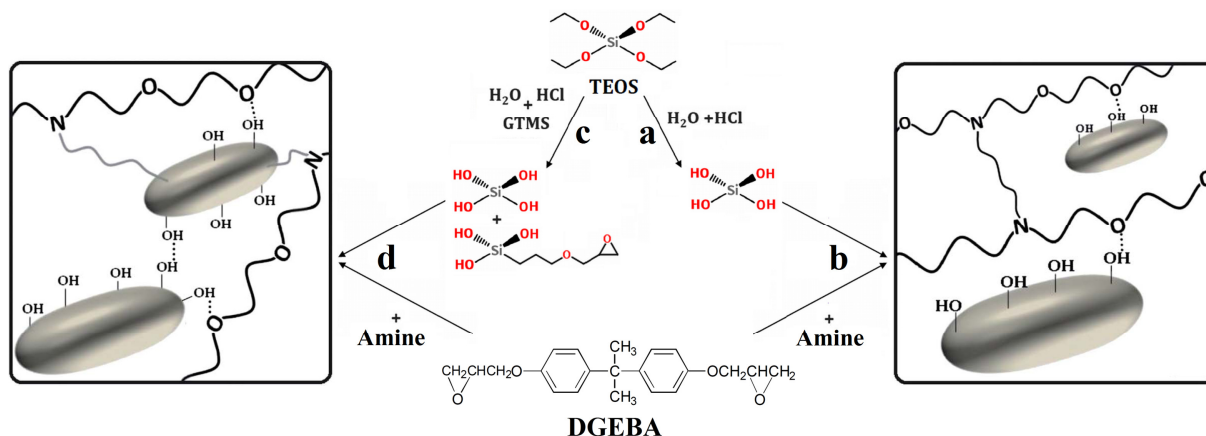


Fig. 17 Processo *in situ* simultâneo de formação de nanocompósitos em duas etapas; pré-hidrólise de precursor siloxano sem (a) e com GTMS (c), e mistura dos componentes orgânico e inorgânico sem (b) e com GTMS (d).

Dois outros processos são aplicados para a formação destes nanocompósitos: (1) Processo simultâneo em uma etapa, onde todos os componentes da reação são misturados simultaneamente, sem a etapa de pré-hidrólise do precursor sol-gel. Neste caso, os grupos amina vão promover catálise básica desde o início do processo, fazendo com que o mecanismo de crescimento *monomer-cluster* atue desde o princípio da formação da sílica. Isto vai promover a formação de cargas compactas e agregadas. (2) Processo sequencial em duas etapas, onde uma rede epóxi-amina pura é previamente preparada em forma de filme e posteriormente “inchada” com a solução dos componentes do sistema sol-gel sob catálise ácida. O filme inchado é então colocado sob aquecimento em ambiente fechado até a formação das redes de sílica. Nesta, ocorre a formação de domínios de sílica extremamente pequenos, devido tanto à promoção do mecanismo *cluster-cluster* de crescimento da sílica, como a limitação espacial promovida pela rede epoxídica previamente formada. Infelizmente, dois fatores são extremamente desfavoráveis neste processo. Como já destacado anteriormente, processos sol-gel sob catálise ácida possuem uma etapa de condensação lenta; por esta razão a cura deste material, mesmo sob aquecimento, só é finalizada após dias de processo. Outro fator é a necessidade da preformação de filme epóxi, impedindo o uso deste processo para aplicações de revestimento e moldagem.^{23-25,99}

Outra estratégia empregada para melhoria da resistência das redes epoxídicas neste processo é a aplicação de um agente de compatibilização covalente, como um precursor siloxano modificado com uma funcionalidade da matriz, por exemplo, (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GTMS). Isto promove a ligação covalente dos domínios de sílica formados, além de ajudar a compatibilizar as fases formadas no sistema inicial (**Fig. 17c** e **d**). A aplicação de GTMS aumenta a resistência das redes epóxi pela maior adesão

interfacial entre carga e matriz. Mas como GTMS possui apenas um grupo epóxi, age como um grupo terminador de cadeia, formando ramificações e diminuindo a densidade de reticulação, conseqüentemente, diminuindo a rigidez do nanocompósito formado. Por isso, GTMS pode ser utilizado como um agente de ajuste das propriedades mecânicas do nanocompósito, sendo possível controlar estas propriedades pela proporção de GTMS adicionado ao sistema.⁹⁹

Reações de formação de nanocompósitos epóxi-silica utilizando GTMS como aditivo apresentam outra característica, formação de agregados silsesquioxano ou poliedros oligoméricos de silsesquioxano (POSS) constituídos por estruturas em forma de celas que podem variar de 8 a 12 átomos de silício (**Fig. 18**).¹⁴⁹⁻¹⁵¹ Estas estruturas formam cargas que também servem de pontos de reticulação. A contribuição destas estruturas nas propriedades mecânicas do nanocompósito é dependente do número de funcionalizações epoxídicas presentes na estrutura do POSS. Estruturas com muitas funcionalidades acabam não contribuindo no incremento mecânico. Com a formação dos agregados de POSS, o impedimento espacial não permite o acesso às moléculas do agente reticulante, levando a uma alta fração de substrato não reagido e à queda na densidade de reticulação. As estruturas epóxi-POSS incorporadas na rede polimérica agem como junções flexíveis, aumentando a mobilidade de cadeia da rede em relação à rígida estrutura das espécies DGEBA.⁹⁹ Um vasto número de processos de formação de nanocompósitos com POSS em suas estruturas é relatado na literatura.¹⁵²

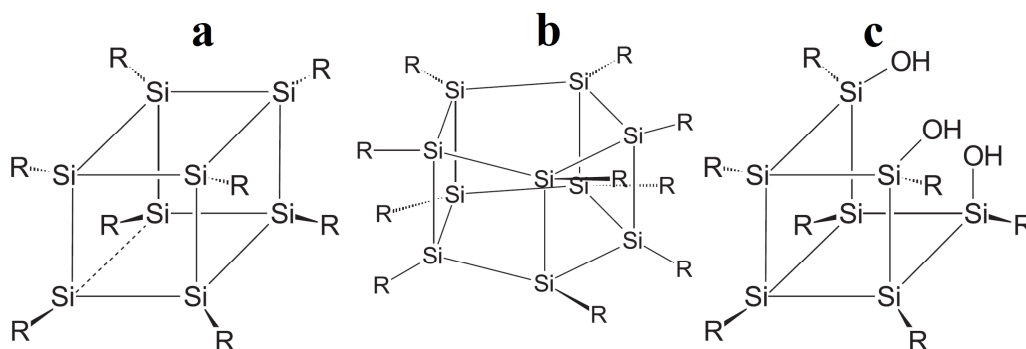


Fig. 18 Exemplos de estruturas possíveis para POSS: (a) octâmero, (b) decâmero e (c) estruturas parcialmente condensadas. Adaptado da ref. 151.

2.4.7 Líquidos iônicos como aditivos em nanocompósitos

Até recentemente, LIs eram utilizados em ciência de polímeros apenas como meios

reacionais para diversos tipos de polimerização. Quando polimerizações radiculares são conduzidas em LI, um significativo aumento na eficiência das reações é normalmente observado em comparação àquelas realizadas em outros solventes polares/coordenantes. Como solventes para polimerizações radiculares controladas por transferência de átomos (ATRP) e transferência de cadeia via adição/fragmentação reversível (RAFT), LIs facilitam a separação entre polímero e catalisador residual além de reduzir o número de reações laterais.¹⁵³⁻¹⁵⁷

Devido à capacidade de manter elevada condutividade iônica até o ponto de decomposição, LIs também atraíram interesse para a formação de matrizes eletrólitos. Para isso, LIs são gelificados física ou quimicamente com a aplicação de compostos de baixa massa molar, nanopartículas inorgânicas, nanotubos de carbono, formando eletrólitos iônicos condutores *quasi-sólidos*.¹⁵⁸⁻¹⁶⁰

Recentemente, solidificação de LIs por polímeros também tem sido foco de muitos estudos, onde o objetivo é a formação de géis poliméricos altamente condutivos que podem ser classificados em três tipos: (1) Polímeros dopados com LIs, onde, por exemplo, um copolímero em tribloco ABA pode ser dopado com um LI capaz de solubilizar o bloco B a baixas temperaturas enquanto os blocos A se agregam por separação de fase por serem insolúveis, formando um ionogel. Supondo-se um bloco A solúvel em altas temperaturas o sistema apresentará gelificação termorreversível (**Fig. 19**).¹⁶¹ (2) Polimerização *in situ* de monômeros vinílicos em LIs. Devido à alta solubilidade de um grande número de monômeros vinílicos em LIs, a formação direta de géis iônicos por polimerização *in situ* destes monômeros em LIs permite o controle empírico sobre a natureza física e química destes géis.¹⁶² (3) Polimerização de LIs, onde um grupo “polimerizável” é covalentemente introduzido na estrutura do cátion ou ânion de um LI. Desta forma, a polimerização deste LI funcionalizado leva à formação de um gel iônico polimerizado ou reticulado (**Fig. 20**). Uma grande variedade de sistemas de LIs polimerizáveis foram relatados na literatura, entre eles, LIs tipo policátion, poliânion, copolímero e poli(zwitterion).¹⁶³⁻¹⁶⁵

Outras metodologias interessantes de uso de LIs em matrizes poliméricas relatadas na literatura são: Formação de compósitos LI-polímero e posterior remoção do LI para formar polímeros porosos. Isto permite a formação de polímeros com porosidade permanente e com controle de diâmetro de poros pelo uso de diferentes LIs.¹⁶⁶ Além disso, LIs também podem ser usados como meio para produção de partículas poliméricas usando polimerização em suspensão. Devido as suas propriedades tensoativas, LIs podem ser usados como agentes estabilizantes na síntese de partículas poliméricas permitindo o controle do tamanho médio

das partículas pelo ajuste da concentração e comprimento da cadeia lateral do cátion do LI na fase aquosa da suspensão. A área superficial das partículas também pode ser ajustada pela combinação de LIs agindo com formadores de poros e agentes de estabilização durante a síntese, onde a solução aquosa de LI usada pode ser recuperada e reusada para a execução de novas reações.¹⁶⁷

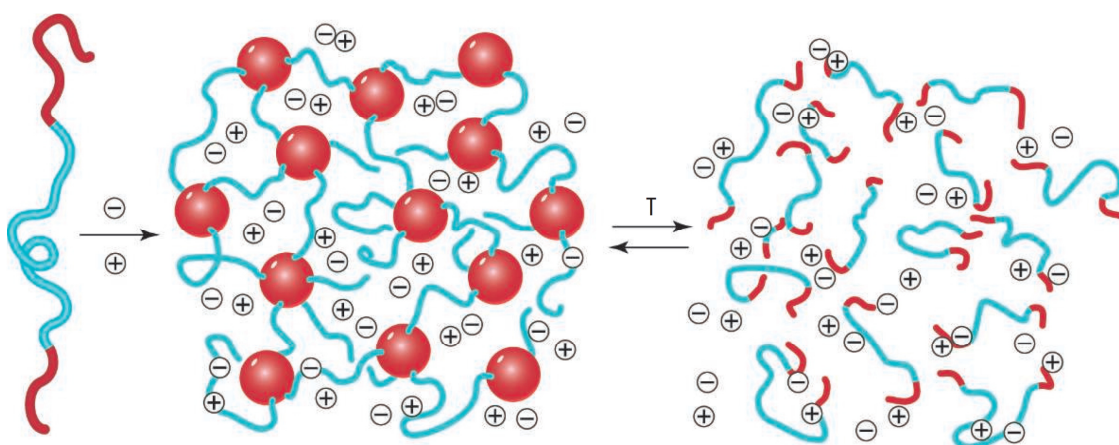


Fig. 19 Representação esquemática de um copolímero tribloco ABA (esquerda); com bloco B “azul” solubilizado e A “vermelho” insolúvel em LI (centro); e com ambos os blocos solubilizados em LI pelo aumento de temperatura (direita).¹⁶¹

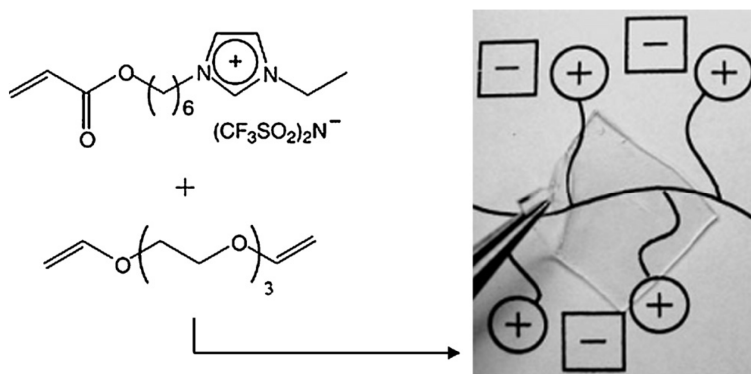


Fig. 20 Estrutura de monômero LI e agente reticulante (esquerda); e imagem fotográfica de um filme reticulado de poli(líquido iônico) (direita).¹⁶⁵

Na área de formação de nanocompósitos poliméricos com LIs, a maior parte dos esforços em pesquisa realizados são na área de síntese de polímeros condutivos com nanopartículas de metais nobres. Nestes processos, sais, como cloreto de ouro e nitrato de prata, são dissolvidos em LIs onde os íons metálicos agem na polimerização oxidativas de monômeros, como pirrol e tertiofeno, formando nanocompósitos com nanocargas de tamanho médio entre 5-15 nm.^{168,169} Apenas muito recentemente alguns estudos foram publicados sobre a aplicação de LIs e nanotubos de carbono (CNT) para formação de nanocompósitos

poliméricos. LIs mostraram ser excelentes agentes dispersantes e compatibilizantes de CNTs, tanto para processos *ex situ* de mistura por fusão da matriz quanto para processos *in situ* de formação da matriz na presença dos CNTs estabilizados por LIs.¹⁷⁰⁻¹⁷²

Processos de formação de nanocompósitos poliméricos de sílica utilizando LIs como aditivos ainda são muito pouco explorados, apesar de suas potencialidades. Como discutido anteriormente, a aplicação de LIs no processo sol-gel proporciona a formação de sílicas com interações diferenciadas com estes LIs. Após a formação das sílicas, os LIs permanecem presentes na superfície das mesmas. Considerando a aplicação destas sílicas na preparação de nanocompósitos poliméricos, o LI presente pode agir como um compatibilizante seletivo que pode variar o tipo de funcionalidade disponível para interagir com a matriz pela simples troca da funcionalidade da cadeia lateral do LI a ser aplicado. Considerando a aplicação em uma poliolefina apolar, como PP, um LI anfifílico é o mais compatível para o processo. Neste caso, a parte iônica do LI orienta-se com o silanol da sílica enquanto a cadeia alifática do cátion do LI interage com a matriz de PP (**Fig. 21**).

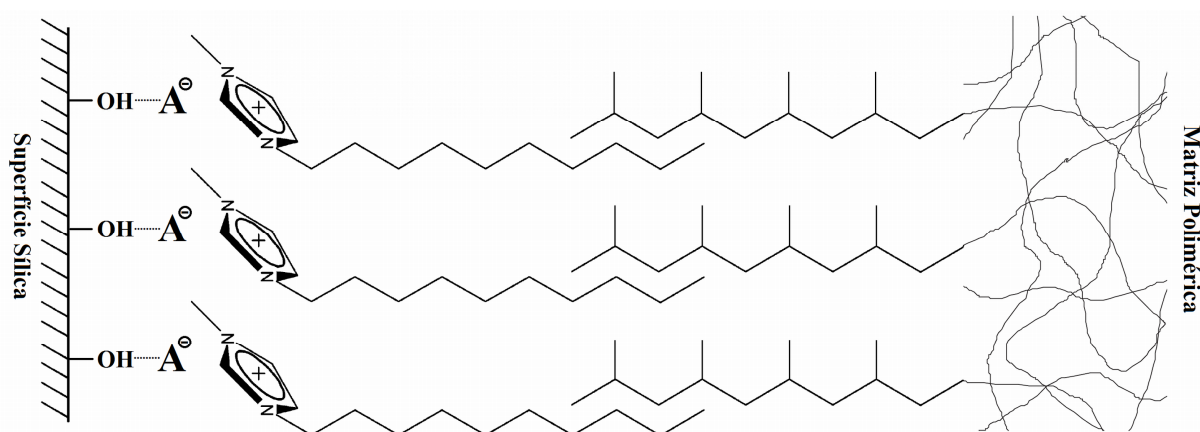


Fig. 21 Efeito compatibilizante do LI de cadeia lateral apolar (1-álquil) na preparação de nanocompósitos de sílica e polímeros apolares.

Considerando a aplicação de LIs na formação *in situ* de cargas de sílica em matrizes epóxi, a amplitude de possibilidades é ainda maior. Além de controlar a interação interfacial carga-matriz pela troca da cadeia lateral do LI, conforme a matriz de interesse, as propriedades tensoativas dos LIs também possibilitam o controle da solução coloidal que originará a sílica diretamente na matriz em formação.

Como LIs afetam a formação tanto da carga quanto da matriz, possibilitam obter uma gama de diferentes produtos variando pequenos parâmetros de processo, como concentração de solução, tipo de cátion e ânion dos LIs aplicados ou uso sinérgico de outro

compatibilizante. Por exemplo, na aplicação de um LI com cadeia lateral poliéter em um sistema epoxídico reticulado por uma diamina com uma cadeia polioxipropileno (POP) entre as funcionalidades, o LI vai agir na interface carga-mariz formando ligações hidrogênio entre a parte iônica do LI e silanol na superfície da sílica e, ao mesmo tempo, por forças de London entre a cadeia lateral do LI e as cadeias POP da matriz (**Fig. 22a**). Considerando o mesmo sistema com a aplicação de um agente compatibilizante covalente, como GTMS; este tende a reduzir a densidade de reticulação da matriz por possuir apenas uma funcionalidade epóxi. Neste caso as interações carga-LI-matriz podem parcialmente compensar a perda das ligações covalente pela formação de reticulações físicas, permitindo o aumento na resistência proporcionado pelo GTMS, mas evitando a perda drástica de rigidez causada pela redução do número de ligações covalentes (**Fig. 22b**).

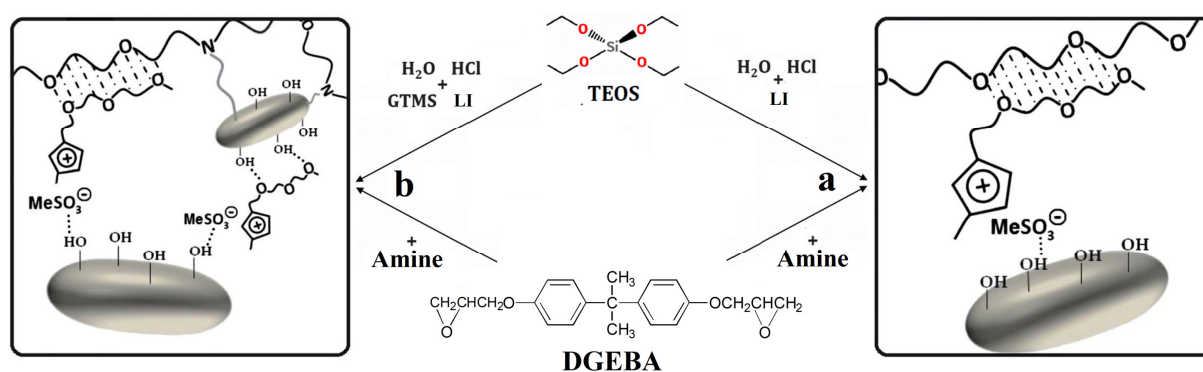


Fig. 22 Processo *in situ* simultâneo de formação de nanocompósitos na presença de LI, (a) sem e (b) com aplicação de GTMS.

Como os LIs são aplicados no início do processo onde todos os reagentes ainda se encontram em escala molecular, uma pequena quantidade de LI pode causar efeitos significativos. Desta forma, não só se perde a necessidade da retirada do LI ao final do processo, mas ele permanece na estrutura como agente compatibilizante, dispersante, lubrificante, ou seja, como uma agente multifuncional do processo.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de materiais de alto desempenho, através de novas tecnologias para a preparação de nanocompósitos poliméricos com carga de sílica sol-gel e líquidos iônicos como agentes multifuncionais.

4. ARTIGOS INTEGRADOS (EM INGLÊS)

4.1 SYNTHESIS OF SILICA XEROGELS WITH HIGHLY DISTINCT MORPHOLOGIES IN THE PRESENCE OF IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS

Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids

R. K. Donato · M. V. Migliorini · M. A. Benvegnú · M. P. Stracke ·
M. A. Gelesky · F. A. Pavan · C. M. L. Schrekker · E. V. Benvenuti ·
J. Dupont · H. S. Schrekker

Received: 5 June 2008 / Accepted: 20 August 2008 / Published online: 2 September 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract This article describes the preparation of silica xerogels by the sol–gel technique, using tetraethoxysilane as precursor and hydrofluoric acid as catalyst, in the presence of imidazolium ionic liquids (ILs). The applied ILs **1–3** contained the 1-monoethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium cation in combination with the methanesulfonate (**1**), tetrafluoroborate (**2**) and hexafluorophosphate (**3**) anions, respectively. Characterization of these materials was performed by photography, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and nitrogen adsorption-

desorption isotherms. The IL anion was identified as a powerful morphology controller. The methanesulfonate anion of IL **1** induced the formation of a compact lamellar monolith with an interlamellar distance of 1.5 nm and a flat surface. A free flowing powder of aggregated spherical particles was obtained in the presence of tetrafluoroborate IL **2**, and the hexafluorophosphate anion of IL **3** induced the formation of porcelain like aggregates with honeycomb shapes.

Keywords Imidazolium ionic liquid · Silica xerogel · Morphology · Sol–gel · Anion

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10971-008-1829-6) contains supplementary material, which is available to authorized users.

R. K. Donato · M. V. Migliorini · M. A. Benvegnú ·
H. S. Schrekker (✉)
Laboratory of Technological Processes and Catalysis, Institute of
Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av.
Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, CEP: 91501-970 Porto
Alegre, RS, Brazil
e-mail: schrekker@iq.ufrgs.br

M. P. Stracke · M. A. Gelesky · F. A. Pavan ·
C. M. L. Schrekker · J. Dupont
Laboratory of Molecular Catalysis, Institute of Chemistry,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento
Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, CEP: 91501-970 Porto
Alegre, RS, Brazil

F. A. Pavan
Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa s/n,
Getúlio Vargas, CEP: 96412-420 Bage, RS, Brazil

E. V. Benvenuti
Laboratory of Solid State Chemistry and Surfaces, Institute of
Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av.
Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, CEP: 91501-970 Porto
Alegre, RS, Brazil

1 Introduction

Ionic liquids (ILs), salts that are liquid below 100 °C, typically comprise of a large organic cation together with an organic or inorganic anion [1, 2]. The class of imidazolium cation based ILs has proven to be highly attractive and versatile. Frequently encountered favorable characteristics of imidazolium ILs are for instance high thermal stability, being liquid over a wide temperature range, air and moisture stability, very low vapor pressure, wide electrochemical window, high conductivity and ionic mobility, easy recycling, and being a good solvent for a wide variety of organic and inorganic chemical compounds. Besides, imidazolium ILs are “designable” as structural modifications in both the cation (especially the 1 and 3 positions of the imidazolium ring) and anion permit the tuning of properties like, e.g., miscibility with water and organic solvents, melting point and viscosity. As a result, applications of imidazolium ILs are numerous and found in the fields of extraction and separation processes [3], synthetic chemistry [2], catalysis (organometallic [2, 4]/transition-metal nanoparticle [5, 6]/bio [7]) and electrochemistry [8].

Imidazolium ILs exist as hydrogen-bonded networks in both solid and liquid phases [9]. Each imidazolium cation is surrounded by anions and each anion is surrounded by imidazolium cations in an extended network due to the formation of hydrogen bonds between the imidazolium ring protons and anions. This induces structural directionality and, as a consequence, imidazolium ILs exist as pre-organized structures. It is especially this feature what distinguishes the imidazolium ILs from other types of ILs that form neutral ion pairs. These imidazolium IL structures can adapt their organization to the properties of many species as they contain hydrophobic and hydrophilic regions, and a high directional polarizability [10, 11]. This structural organization of ILs can be used as “entropic driver” for spontaneous, well-defined and extended ordering of nano-scale structures. Indeed, the unique combination of adaptability towards other molecules and phases associated to the strong hydrogen-bond-driven structure makes ILs potential key tools in the preparation of a new generation of chemical nanostructures [12, 13]. As a consequence, imidazolium ILs have a huge potential for applications in the field of materials science [14]. Imidazolium ILs provided new strategies for the preparation of metal nanoparticles with small diameter and narrow size distribution [5, 6]. Furthermore, imidazolium ILs are excellent “templates” for the preparation of nanoporous inorganic materials like, e.g., silica and titanium oxide, by the sol–gel process [14, 15].

Unique silica xerogels and aerogels have been synthesized by the sol–gel process with ILs, including highly organized nanostructures [16]. Furthermore, this technology furnished access to materials with large specific surface areas, high porosities and controllable pore sizes with a narrow size distribution [14]. These silicas have found application as, for instance, catalyst, catalyst support, chromatographic material, immobilizer, optics and electronics, and “template” for the formation of advanced nanostructures. However, these studies were almost exclusively performed with the class of 1-alkyl-3-methylimidazolium ILs and halogen counter-ions. Lately, we reported about the preparation and characterization of ether-functionalized imidazolium ILs [17–20]. Gold(0) nanoparticles were successfully prepared in the 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate IL, which allowed studying the coordination and stabilization mode of the imidazolium cation by surface-enhanced Raman spectroscopy [21]. In this study, three ether-functionalized imidazolium ILs (Fig. 1) were applied in the preparation of silica xerogels by the sol–gel technique. These 1-monoethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium cation based ILs allowed to study the effect of the IL anion, which showed to play a predominant role as silica xerogels with highly distinct morphologies were obtained.

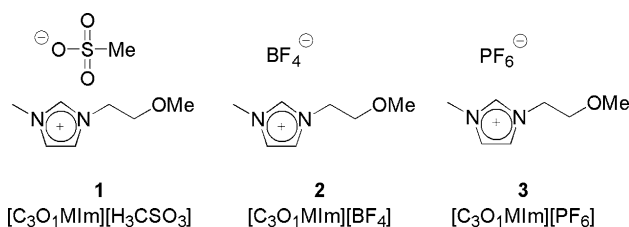


Fig. 1 Imidazolium ionic liquids applied in this work

2 Experimental

2.1 Materials

The solvents acetone and ethanol were purchased from VETEC Química Fina LTDA and used without further purification. Tetraethoxysilane (TEOS) was used as purchased from Sigma-Aldrich and aqueous HF was used as purchased from SYNTH. Deionized water was used from Easy pure LF. CDCl_3 and D_2O were purchased from Cambridge Isotope Laboratories. A procedure reported previously in the literature was used for the synthesis of ILs **1–3** and the spectral data were in accordance with the literature data [17, 22, 23].

2.2 Silica xerogel

A modification of a literature procedure was used for the preparation of the silica xerogels [24]. TEOS (10 mL) was heated in a beaker to 60 °C. A solution of IL **1–3** (1.0 mL) in EtOH (5.0 mL) was added under stirring at 60 °C, followed by the HF catalyst (deionized water (2.0 mL) and aqueous HF (2.2×10^{-3} M, 0.5 mL)). The beaker was covered with a watch glass and the reaction mixture was stirred for 10 min at 60 °C. The reaction mixture was left at 60 °C without stirring, until dryness of the formed silica xerogels **S1–3** (between 24 and 48 h). Photographs were taken at this stage. The silicas **S1–3** were grinded into fine powders and dried under vacuum (5 h at 80 °C). TGA and SEM analysis were performed at this stage. Soxhlet extractions with acetone for 24 h were performed to remove the respective ILs. The extracted xerogels were dried under vacuum (5 h at 80 °C) and characterized by TGA, nitrogen adsorption-desorption isotherms, AFM, XRD and SEM. ^1H NMR analysis was performed to study the identity of the recovered ILs after acetone removal under vacuum.

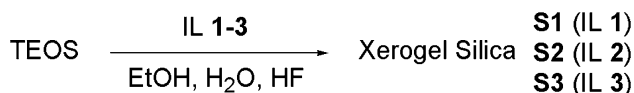
2.3 Characterization

TGA measurements were performed on a TA Instruments Q50 thermogravimetric analyzer. The TGA instrument was calibrated using nickel. An average sample weight of 8–12 mg was placed in a platinum pan and heated at 20 °C/

min from ca. 30–800 °C under a flow of nitrogen. The silica xerogels were analyzed by SEM using a JEOL model JSM 5800 with 20 kV. A powder of each sample was placed on a sample holder covered with a carbon tab and metallized with gold during 2.5 min. under a cathodic atomizer blazer. Atomic force microscopy (AFM) images of silica surfaces were obtained using an Atomic Force Microscope, Nanoscope IIIa[®], manufactured by Digital Instruments Co., using the contact mode technique with probes of silicon nitride. Samples were compressed in the form of tablets and fragments of roughly 16 mm² were employed for the analysis. WS M 4.0 software from Nanotec Electronic S.L. was used for the image treatments. The phase structures of silica xerogels were characterized by X-ray diffraction (XRD). Silica powders were placed in the sample holder. The XRD experiments were carried out on a SIEMENS D500 diffractometer equipped with a curved graphite crystal as monochromator using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The diffraction data were collected at room temperature in a Bragg-Brentano θ - 2θ geometry. The equipment was operated at 40 kV and 17.5 mA with a scan range between 1° and 45°. The diffractograms were obtained with a constant step, $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$. The N₂ adsorption-desorption isotherms of previously degassed silica xerogels (120 °C for 2 h) were determined at nitrogen boiling point temperature, using a homemade volumetric apparatus, connected to a turbo molecular Edwards vacuum line system. The pressure measurements were made employing a capillary Hg barometer and a Pirani gauge. The specific surface areas and the pore size distributions were determined using the BET (4-point evaluation) and BJH (performed on the desorption branch) methods, respectively. ¹H NMR spectra of the ILs were recorded on a Varian Inova 300 MHz spectrometer in CDCl₃ or D₂O.

3 Results and discussion

The three silica xerogels **S1–3** were prepared by the sol–gel technique (Scheme 1), using tetraethoxysilane as precursor and hydrofluoric acid as catalyst, in the presence of the imidazolium ILs **1–3**. The reactions were performed under identical conditions, which allowed to study the influence of the IL anions: methanesulfonate (IL **1**); tetrafluoroborate (IL **2**) and hexafluorophosphate (IL **3**), respectively (Fig. 1).



Scheme 1 Silica xerogels prepared in this work

These sol–gel reactions yielded 4.4 g (**S1**), 3.7 g (**S2**) and 3.3 g (**S3**), respectively. Fractions of same weight demonstrated large differences in occupied volumes, where **S1** showed the highest density and **S2** the lowest density. The reaction with IL **1** presented a gelation time of 24 h and ageing/drying time of 24 h. In contrast, the xerogels **S2** and **S3** showed a gelation time of 12 h and ageing/drying time of 12 h. Interestingly, these three xerogels were obtained with highly distinct visual appearances. The different gelation times were most likely due to the different structural organizations induced by the ionic liquids. Photographs of these xerogels are presented in Fig. 2. A translucent and compact monolith was obtained in the presence of methanesulfonate IL **1**. In strong contrast, tetrafluoroborate IL **2** resulted in the formation of a free flowing white powder. Hexafluorophosphate IL **3** induced the formation of silica with porcelain like appearance. Apparently, the IL anion exerts a strong influence on the outcome of these sol–gel reactions.

A scanning electron microscopy study provided insight into the role of the ILs **1–3** as morphology controllers in the formation of the silicas **S1–3**. The SEM micrographs of **S1–3** before extraction of the ILs are presented in Fig. 3. A xerogel with a flat surface was obtained in the presence of methanesulfonate IL **1** (Fig. 3a). Besides, this micrograph shows various layers, which could indicate that **S1** was a lamellar silica xerogel. However, these layers could also be produced due to drying stress by wrinkling. Figure 3b shows that the tetrafluoroborate anion of IL **2** induced the formation of a xerogel with a totally different morphology. In this case, a xerogel (**S2**) that consisted of aggregated spherical particles was obtained. **S3** was prepared in the presence of hexafluorophosphate IL **3** and its micrograph (Fig. 3c) shows that its surface has a high roughness.

The silica xerogels **S1–3** were submitted to a Soxhlet extraction with acetone for 24 h. Thermogravimetric analyses (TGA: Supplementary Material, Fig. S1–3) were performed to determine the IL content before and after extraction of the silica xerogels **S1–3** (Table 1). IL recovery from **S1** was thwarted and resulted in a poor recovery of 15% IL **1**. This was most likely related to the compact nature of **S1** (Fig. 2a), which resulted in a strong confinement of the methanesulfonate IL within the silica network. The high IL content of **S1** after extraction is in agreement with its low specific surface area and low average pore volume (Table 1, entry 1). In contrast, removal of the tetrafluoroborate IL **2** and hexafluorophosphate IL **3** was much more efficient (83% and 97%, respectively), which explains their higher specific surface areas and higher average pore volumes (Table 1, entries 2–3). IL recovery could be an important issue to obtain an economically viable process. ¹H NMR analyses did not indicate significant decomposition of the recovered ILs **1**

Fig. 2 Photographs of silica xerogels (a) **S1** (IL = 1 $[\text{C}_3\text{O}_1\text{Mim}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$); (b) **S2** (IL = 2 $[\text{C}_3\text{O}_1\text{Mim}][\text{BF}_4]$) and (c) **S3** (IL = 3 $[\text{C}_3\text{O}_1\text{Mim}][\text{PF}_6]$); before grinding

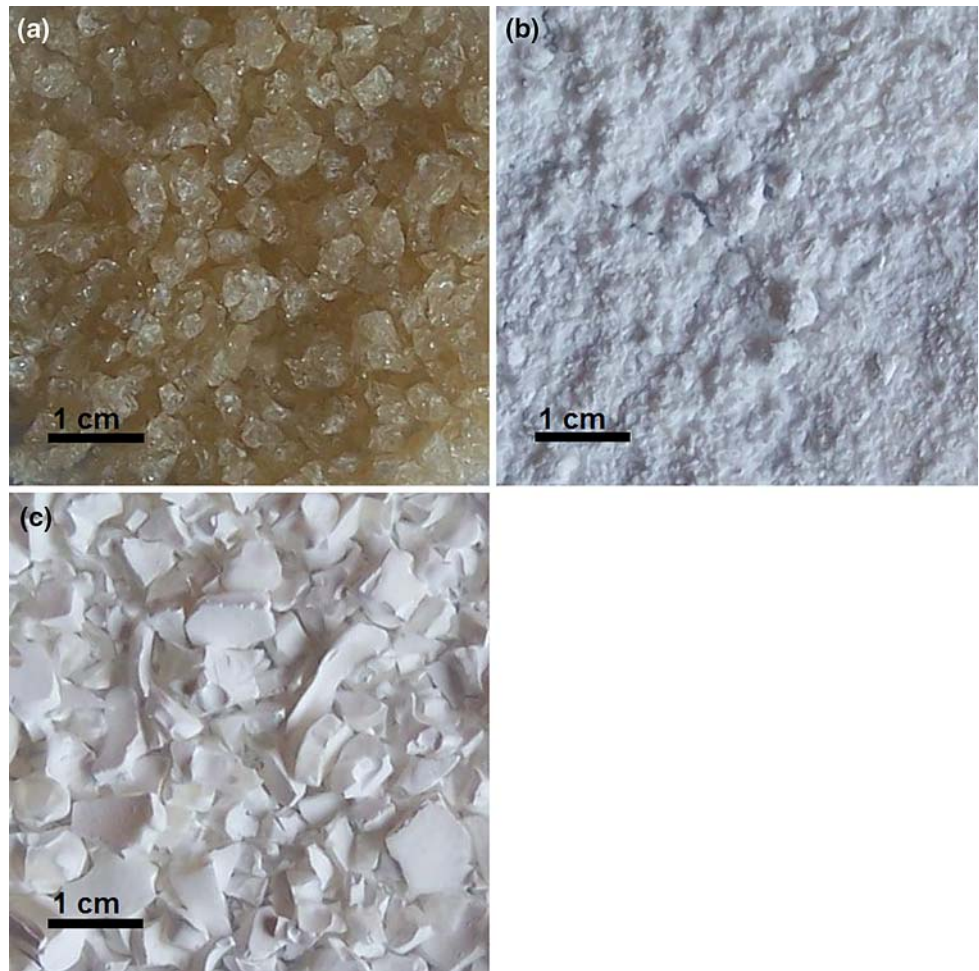


Fig. 3 SEM micrographs of silica xerogels (a) **S1** (IL = 1 $[\text{C}_3\text{O}_1\text{Mim}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$); (b) **S2** (IL = 2 $[\text{C}_3\text{O}_1\text{Mim}][\text{BF}_4]$) and (c) **S3** (IL = 3 $[\text{C}_3\text{O}_1\text{Mim}][\text{PF}_6]$); before extraction (5,000 magnification, scale bar = 5 μm)

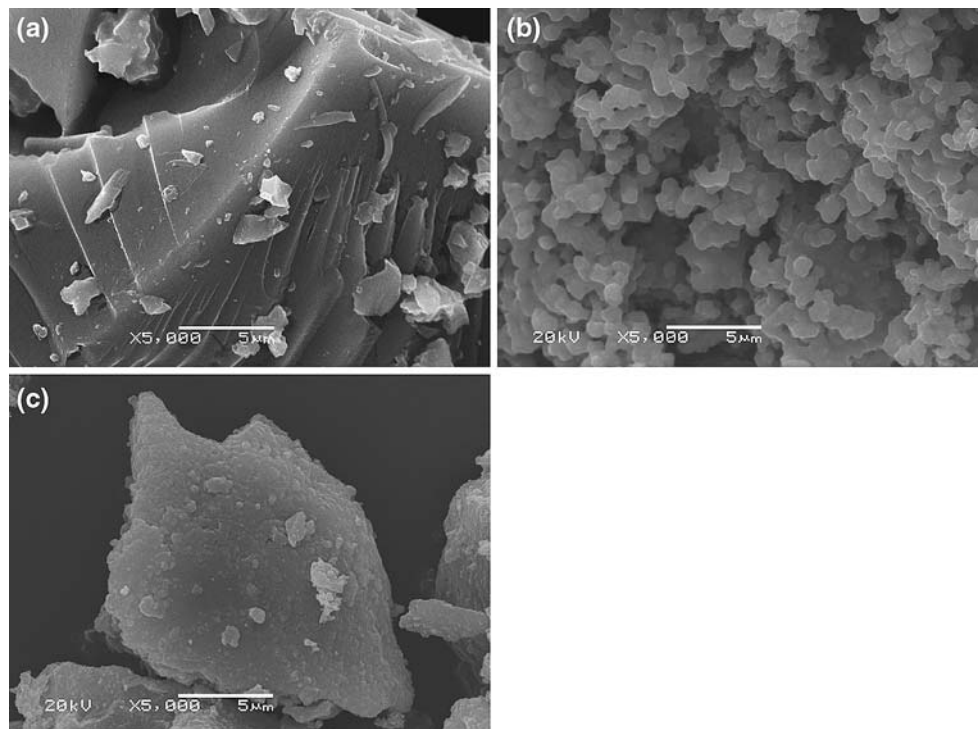


Table 1 Ionic liquid content and textural properties of the xerogels **S1–3**

Entry	Silica	Before extraction % IL	After extraction		
			% IL	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V_{p} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b
1	S1	27	23	33	0,02
2	S2	40	7	102	0,11
3	S3	66	2	97	0,12

^a S_{BET} = specific surface area determined by BET method

^b V_{p} = average pore volume determined by BJH method

and **2**, which suggests the possibility of their reutilization in multiple sol–gel preparations (Supplementary Material, Fig. S4–5). However, hexafluorophosphate IL **3** suffered from serious decomposition after its confinement in xerogel **S3**. The TGA trace of **S3** before extraction shows that IL **3** decomposes at much lower temperatures (160 °C) in comparison to its unsupported form (Supplementary Material, Fig. S3). This is due to the instability of the hexafluorophosphate anion and its tendency to form HF [25].

In general, no pores were visible/detected before extraction. In case of xerogel **S3**, this situation changed dramatically after extraction. Its surface was completely modified and many pores were detected by SEM (Fig. 4). Isolated regions with honeycomb shapes were identified. These shapes appeared at fractured locations, which suggest the presence of many macropores below the compact top layer. The formation of these macropores could be the result of IL microdroplets/spherical organized IL [26]. The honeycomb morphology of **S3** also explains the easy removal of hexafluorophosphate IL **3** by extraction.

Atomic force microscopy after extraction allowed obtaining a more detailed picture of the silica xerogel surfaces (Fig. 5). The roughness values were 49, 894 and

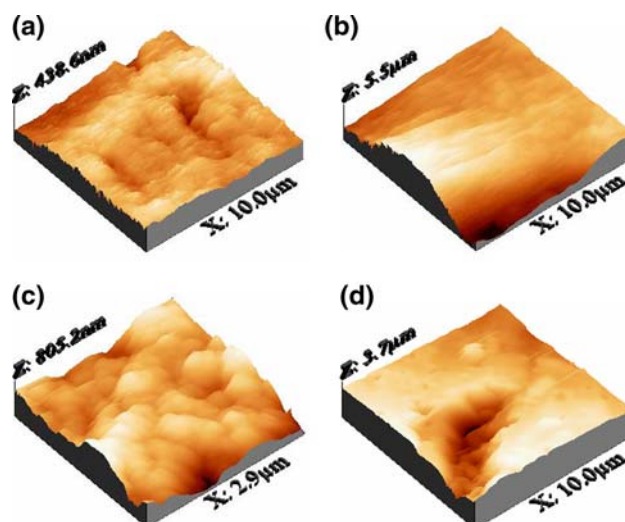
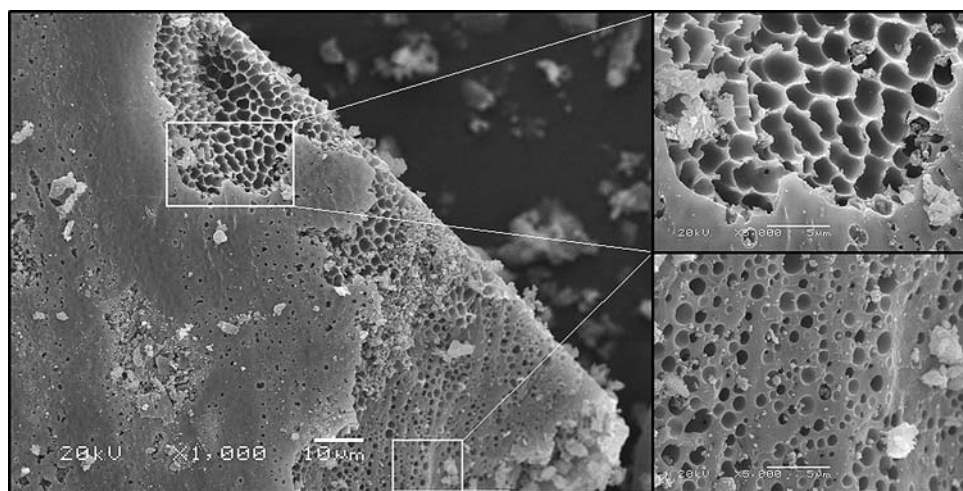


Fig. 5 AFM images of (a) **S1** (IL = 1 [$\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}$][H_3CSO_3]); (b, c) **S2** (IL = 2 [$\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}$][BF_4]) and (d) **S3** (IL = 3 [$\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}$][PF_6]); after extraction

521 nm for **S1**, **S2** and **S3**, respectively. These considerable differences and the AFM images are in agreement with the SEM micrographs (Fig. 3). Figure 5a shows the flat surface of **S1**, and its lamellar organization (XZ direction) [27]. The less uniform surface and spherical morphology of **S2** is clearly observed in its AFM images (Fig. 5b, c), which explains the high roughness of this material. Xerogel **S3** presented large surface irregularities, which was due to the hexafluorophosphate IL **3** induced macropores and fractured regions (Fig. 5d).

An XRD study was performed to investigate the structural organization of the silica xerogels **S1–3**. Figure 6 shows the XRD diffractograms of the silica xerogels **S1–3** after extraction. The extracted silicas **S2** and **S3**, synthesized in the presence of ILs with tetrafluoroborate and hexafluorophosphate anions, showed only a broad peak at 23°, which is characteristic for completely amorphous

Fig. 4 SEM micrographs of silica xerogel **S3** (IL = 3 [$\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}$][PF_6]) after extraction (1,000 magnification (scale bar = 10 μm) and 5,000 magnification (scale bar = 5 μm))



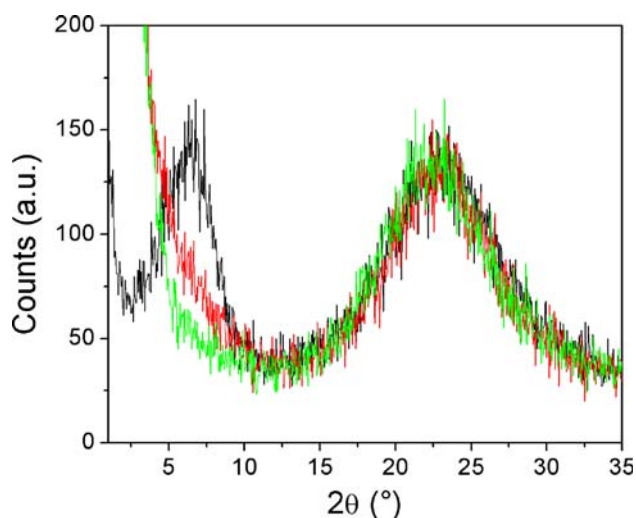


Fig. 6 XRD diffractograms of **S1** (black line, IL = **1** [C₃O₁MIm][H₃CSO₃]); **S2** (red line, IL = **2** [C₃O₁MIm][BF₄]) and **S3** (green line, IL = **3** [C₃O₁MIm][PF₆]); after extraction

materials [28, 29]. In contrast, extracted silica **S1** showed an additional peak at 6°, which could be due to long range periodic ordering of IL **1** that was still present in a high content after extraction. However, there are no significant differences in the XRD diffractograms of the silicas **S1–3** before (Supplementary Material, Fig. S6) and after (Fig. 6) extraction (Supplementary Material, Fig. S7–9). As a consequence, the absence of the additional reflection in the XRD diffractograms of the silicas **S2** and **S3** after extraction was not due to the efficient removal of the ILs **2** and **3** (Table 1). Furthermore, IL **1** itself does not present a reflection in this range (Supplementary Material, Fig. S10). Based on these results it is possible to ascribe the reflection at 6° to the presence of crystalline regions in the silica network of **S1**. This reflection is characteristic for a lamellar silica [30, 31], which provided further evidence for the lamellar nature of xerogel **S1** that was indicated by its SEM micrograph and AFM image. Application of the Bragg equation ($n\lambda = 2d\sin\theta$) allowed to determine the **S1** interlamellar distance of 1.5 nm.

Although speculative, the presented results suggest that the IL anions interact directly with the growing silica networks, which would be in agreement with the previously reported hydrogen bond-*co-π-π*-stack mechanism [13]. A possible reason for the IL anion dependent xerogel morphologies could be the hydrogen bond strength between the anion and the silanol groups of the silica surface. Another explanation could be found in the molecular structure of the IL anions, where the geometry of the anion could induce structural directionality in the forming silica network. The geometry of the methanesulfonate, tetrafluoroborate and hexafluorophosphate anions are square planar, tetrahedral and octahedral, respectively.

Furthermore, the number of positions where hydrogen bonding formation could take place is different for each anion. IL solubility in the reaction mixture could be another explanation. The solubility of ILs is strongly affected by the nature of the anion [2, 11], which determines if the ILs are present as solvent separated ions, contact ion pairs, triple ions or supramolecular aggregates. Most likely, hexafluorophosphate IL **3** formed supramolecular aggregates (microdroplets), which induced the formation of the honeycomb structures of **S3**.

4 Conclusions

In summary, the 1-monoethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium cation based ILs **1–3** allowed to study the influence of their anions in the sol-gel preparation of silica xerogels. Each IL induced the formation of xerogels with highly distinct structures. The methanesulfonate anion of IL **1** induced the formation of a compact lamellar monolith with a flat surface. A free flowing powder of aggregated spherical particles was obtained in the presence of tetrafluoroborate IL **2**. The hexafluorophosphate anion of IL **3** induced the formation of porcelain like aggregates with honeycomb shapes. This shows that the imidazolium IL anion offers a powerful tool for the preparation of differentiated xerogels, which could furnish access to innovative applications in a wide variety of sciences. A more detailed study about the role of the IL cation and anion in this simple sol-gel procedure is part of our ongoing research.

Acknowledgements The authors thank the CNPq for financial support. M. A. Benvegnú thanks the CNPq for a PIBIC/UFRGS fellowship.

References

1. Wasserscheid P, Welton T (2002) Ionic liquids in synthesis. VCH-Wiley, Weinheim
2. Dupont J, de Souza RF, Suarez PAZ (2002) Chem Rev 102:3667
3. Abraham MH, Zissimos AM, Huddleston JG, Willauer HD, Rogers RD, Acree WE Jr (2003) Ind Eng Chem Res 42:413
4. Părvulescu VI, Hardacre C (2007) Chem Rev 107:2615
5. Migowski P, Dupont J (2007) Chem Eur J 13:32
6. Ott LS, Finke RG (2007) Coord Chem Rev 251:1075
7. Yang Z, Pan W (2005) Enzyme Microb Technol 37:19
8. de Souza RF, Padilha JC, Gonçalves RS, de Souza MO, Rault-Berthelot J (2007) J Power Sources 164:792
9. Dupont J, Suarez PAZ (2006) Phys Chem Chem Phys 8:2441
10. Consorti CS, Suarez PAZ, de Souza RF, Burrow RA, Farrar DH, Lough AJ, Loh W, da Silva LHM, Dupont J (2005) J Phys Chem B 109:4341
11. Dupont J (2004) J Brazil Chem Soc 15:341
12. Antonietti M, Kuang DB, Smarsly B, Yong Z (2004) Angew Chem Int Edit 43:4988

13. Zhou Y, Schattka JH, Antonietti M (2004) *Nano Lett* 4:477
14. Taubert A (2005) *Acta Chim Slov* 52:183
15. Wang T, Kaper H, Antonietti M, Smarsly B (2007) *Langmuir* 23:1489
16. Karout A, Pierre AC (2007) *J. Non-Cryst Sol* 353:2900
17. Schrekker HS, Silva DO, Gelesky MA, Stracke MP, Schrekker CML, Gonçalves RS, Dupont J (2008) *J Brazil Chem Soc* 19:426
18. Donato RK, Migliorini MV, Benvegnú MA, Dupont J, Gonçalves RS, Schrekker HS (2007) *J Solid State Electrochem* 11:1481
19. Migliorini MV, Donato RK, Benvegnú MA, Dupont J, Gonçalves RS, Schrekker HS (2008) *Catal Commun* 9:971
20. Schrekker HS, Stracke MP, Schrekker CML, Dupont J (2007) *Ind Eng Chem Res* 46:7389
21. Schrekker HS, Gelesky MA, Stracke MP, Schrekker CML, Machado G, Teixeira SR, Rubim JC, Dupont J (2007) *J Colloid Interface Sci* 316:189
22. Branco LC, Rosa JN, Ramos JJM, Afonso CAM (2002) *Chem Eur J* 8:3671
23. Cassol CC, Ebeling G, Ferrera B, Dupont J (2006) *Adv Synth Catal* 348:243
24. Gelesky MA, Chiaro SSX, Pavan FA, dos Santos JMZ, Dupont J (2007) *Dalton Trans* 47:5549
25. Blake DM, Moens L, Rudnicki D, Pilath H (2006) *J Sol Energy Eng* 128:54
26. Taubert A (2005) *Acta Chim Slov* 52:168
27. Zhou Y (2005) *Curr Nanosci* 1:35
28. Wan Y, Yu SH (2008) *J Phys Chem C* 112:3641
29. Hoffmann HS, Staudt PB, Costa TMH, Moro CC, Benvenuti EV (2002) *Surf Interface Anal* 33:631
30. Arenas LT, Pinheiro AC, Ferreira JD, Livotto PR, Pereira VP, Gallas MR, Gushikem Y, Costa TMH, Benvenuti EV (2008) *J Colloid Interface Sci* 318:96
31. Zhou Y, Antonietti M (2003) *Adv Mater* 15:1452

**4.2 IMIDAZOLIUM SALTS AS LIQUID COUPLING AGENTS FOR
THE PREPARATION OF POLYPROPYLENE-SILICA COMPOSITES**

Imidazolium Salts as Liquid Coupling Agents for the Preparation of Polypropylene-Silica Composites

Ricardo K. Donato,¹ Moisés A. Benvegnú,¹ Luciano G. Furlan,²
Raquel S. Mauler,² Henri S. Schrekker¹

¹Laboratory of Technological Processes and Catalysis, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

²Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

Received 22 June 2009; accepted 1 October 2009

DOI 10.1002/app.31531

Published online 1 December 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: This article describes the application of ionic liquid 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in the preparation of polypropylene-silica composites. The sol-gel technology was used to prepare xerogel silica-ionic liquid hybrid **S1**, which was obtained as a free flowing powder of aggregated spherical particles. Ionic liquid free silica **S2** was obtained by extraction and calcination of **S1**. Melt blending of isotactic polypropylene with **S1** and **S2** afforded the composites **C1** (with ionic liquid) and **C2** (without ionic liquid), respectively. The presence of ionic liquid on the **S1** silica surface promoted significantly improved silica dispersion in the polymer matrix and prevented compression of the

silica particles. Furthermore, the crystallization temperature of composite **C1** was significantly higher, which indicated that silica-ionic liquid filler **S1** acted as nucleating agent. The resistance to thermal decomposition of both composites was increased, but this was higher in the presence of ionic liquid. These results show that liquid salts can function as coupling agents and compatibilizers for the preparation of polymeric composites with differentiated properties. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 116: 304–307, 2010

Key words: compatibilization; additives; thermal properties; polyolefin composites; interfaces

INTRODUCTION

Nanocomposites of organic polymers and inorganic nanoscale building blocks have attracted intensive academic and industrial interest.¹ The small size of the inorganic filler of polymeric nanocomposites results in a dramatic increase in interfacial area, which distinguishes this class of materials from traditional composites. This property allows the preparation of polymeric nanocomposites with advanced properties using lower contents of inorganic filler. However, one of the most important criteria to achieve these properties is a high degree of filler dispersion in the polymer matrix. In general, this is difficult to obtain with inorganic fillers due to the presence of hydrogen bonds between the filler particles, which promotes aggregation. When these inorganic fillers are applied in apolar polymer matrices this problem is even more severe as a result of the weak interaction between the apolar matrix and the polar filler. Principally three strategies are applied to increase this interaction: (1) Functionalization of the polymer surface with polar groups, (2) modification of the polar filler surface with apolar groups,

and (3) application of an interfacial modifier or compatibilizer.

Nanoscale inorganic fillers are classified in three principal classes by their geometry, including particulated, lamellar, and fibrous materials.² Various reasons make silicas an attractive source as inorganic nanofillers for the preparation of polymeric nanocomposites.³ It is a cheap source, which can improve the physicochemical properties of the polymer matrices. However, a drawback is its strong tendency to aggregate into larger silica agglomerates. Lately, we reported about the preparation of xerogel silica's with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids (ILs).^{4,5} Herein we report about the preparation of an *in situ* modified xerogel silica with IL 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate as morphology controller. The IL supported on the silica surface functioned as coupling agent in the melt blending process with polypropylene (Fig. 1) and promoted a higher degree of silica dispersion in the corresponding polymeric composite.

EXPERIMENTAL

A highly isotactic polypropylene (iPP) (trade name H-503, MFI = 3.5 g/10 min, M_w = 470.000 g/mol) provided by Braskem S.A. (Triunfo, Brazil) was used

Correspondence to: H. S. Schrekker (henri.schrekker@urgs.br).

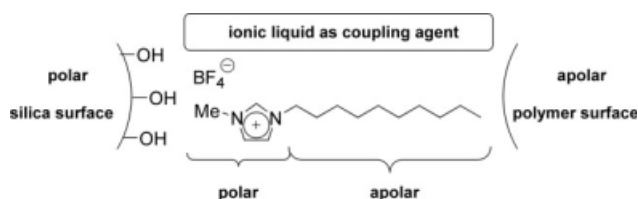


Figure 1 Generalized representation of the IL function as coupling agent in the formation of polymeric composites.

in this study. A procedure reported previously in the literature was used for the synthesis of 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and the spectral data were in accordance with the literature data.⁶ Tetraethoxysilane (TEOS) was used as purchased from Sigma-Aldrich and aqueous HF was used as purchased from SYNTH. Deionized water was used from Easy pure LF. The solvents acetone and ethanol (EtOH) were purchased from VETEC Química Fina LTDA and used without further purification.

A literature procedure was used for the preparation of xerogel silica.^{4,5} The xerogel preparation in the presence of IL was performed under ambient conditions. TEOS (30 mL) was heated in a beaker to 60°C. A solution of IL (3.0 mL) in EtOH (15.0 mL) was added under stirring at 60°C, followed by aqueous HF (4.4×10^{-4} M, 7.5 mL). The beaker was covered with a watch glass and the reaction mixture was stirred for 10 min at 60°C. The reaction mixture was left at 60°C without stirring until dryness. The xerogel was obtained as a fine white powder and dried under vacuum for 5 h at 80°C (xerogel silica-ionic liquid hybrid **S1**). A Soxhlet extraction with acetone for 24 h was performed. The extracted xerogel was dried under vacuum for 5 h at 80°C and calcined at 700°C for 2 h (silica **S2**).

The iPP and dried xerogel were melt blended using a preheated (180°C) twin rollers mill (Haake Rheomix 600) at 60 rpm. The rollers were activated, iPP (45 g) was added and molten during 5 min, and silica (3 wt %, not including the IL mass) was added. The mixture was mixed and heated for another 5 min at 180°C.

Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed on a TA Instruments Q50 thermogravimetric analyzer. The TGA instrument was calibrated using nickel. An average sample weight of 8–12 mg was placed in a platinum pan and heated at 20°C/min from ~30 to 800°C under a flow of nitrogen or air.

The xerogels were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL model JSM 5800 with 20 kV.

The polymer/composite phase transitions were determined using a TA Instruments DSC 2010 differential scanning calorimeter. The DSC instrument was calibrated using indium. An average sample weight of 5–10 mg was sealed in an aluminum pan. The samples were heated from 30 to 200°C at a heating and cooling rate of 10°C/min under a flow of nitrogen. The crystallization temperature (T_c , determined at the maximum of the exothermic peak) was determined in the first cooling run after removal of the thermal memory in the first heating run. The melting point (T_m , determined at the maximum of the endothermic peak) was determined in the second heating run.

Films for transmission electron microscopy (TEM) were obtained by compression molding of the polymer/composite to 190°C for 5 min at a pressure of 70 lbs. The samples were removed from the mold and cooled to room temperature. Ultra thin sections (50 nm thickness) of the specimens were obtained by cryoultramicrotomy with a diamond knife. TEM was carried out on a JEOL JEM-120 EXII TEM microscope operating at an accelerating voltage of 80 kV. The cuts were placed on 300 mesh Cu grids.

RESULTS AND DISCUSSION

Xerogel silica **S1** was prepared by the sol-gel technique, using TEOS as precursor and hydrofluoric acid as catalyst, in the presence of IL 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. This sol-gel reaction yielded 4.0 g silica-IL hybrid after a gelation time of 12 h and ageing/drying time of 12 h. Its

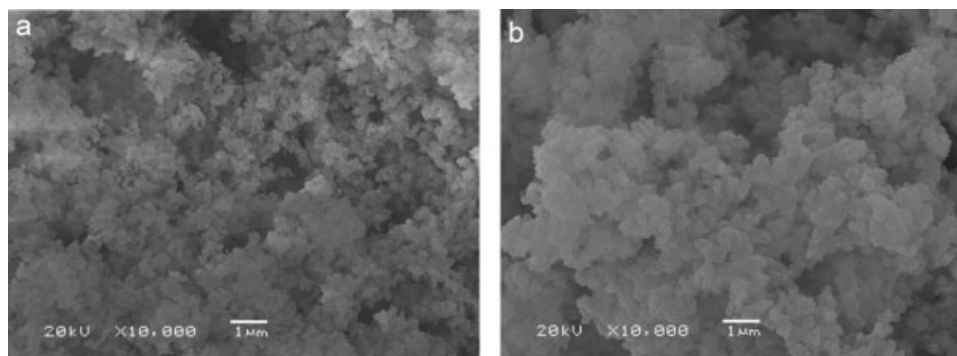


Figure 2 SEM micrographs of (a) **S1** and (b) **S2** at a magnification of $\times 10,000$ (scale bar = 1 μm).

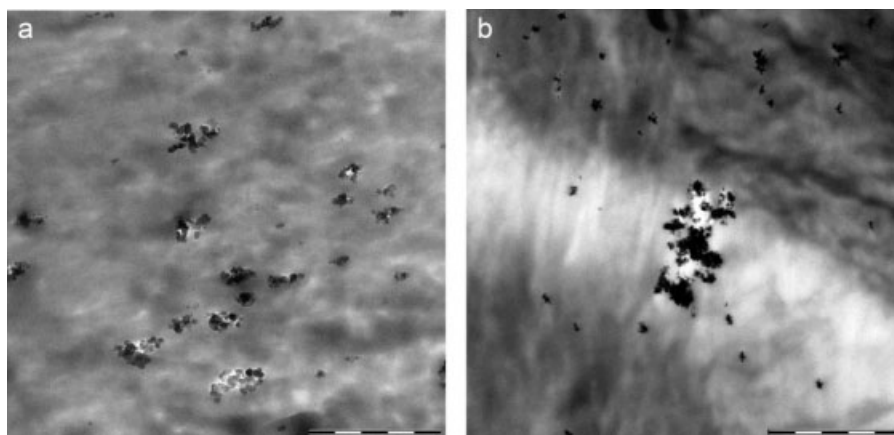


Figure 3 TEM micrographs of (a) **C1** and (b) **C2** at a magnification of $\times 13,500$ (scale bar = 2 μm).

visual appearance was the same as previously obtained in the presence of IL 1-monoethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.⁴ Silica **S1** was obtained as a free flowing white powder. A SEM study provided insight into the role of the IL as morphology controller [Fig. 2(a)]. 1-Decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate induced the formation of a xerogel that consisted of aggregated spherical particles. Silica **S1** was subjected to an acetone extraction and calcination for a complete removal of the IL (silica **S2**). Comparison of the SEM micrographs (Fig. 2) shows that the silica **S1** surface was coated with an IL layer. TGA was performed to determine the IL content of hybrid **S1**, which was 30 wt %.

iPP was melt blended with the silica's **S1-2** to obtain the composites **C1** (**S1**) and **C2** (**S2**). This allowed studying the role of the IL in the formation of iPP composites. A TEM study was performed and Figure 3 shows representative TEM micrographs of the composites **C1-2**. The silica particles of composite **C2** were less dispersed in the polymer matrix in the absence of IL [Fig. 3(b)]. Besides, larger agglomerates were observed with a higher compactness (higher contrast of the silica particles in the TEM micrograph). In contrast, a higher degree of silica

dispersion was achieved in composite **C1** [Fig. 3(a)]. Now, mainly smaller and less compact (lower contrast of the silica particles in the TEM micrograph) agglomerates were identified in the polymer matrix. This lower compactness of the silica particles indicates that IL 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate played an important role in the formation of composite **C1** and reduced the silica-iPP interfacial repulsion. Altogether, the observed effects of the IL could be due to a combination of factors. The combination of the tetrafluoroborate anion and imidazolium heterocycle hydrogen's are known to interact with silica surfaces via hydrogen bonding.⁷ As a consequence; the decyl side-chain is most likely directed away from the silica surface. This apolar IL part is ready to interact with the apolar iPP and, as such, the IL could act as coupling agent, reducing the silica-iPP interfacial repulsion (Fig. 1). Furthermore, the IL coating on the silica surface could serve as protective layer for further silica aggregation. This is a benefit of the applied *in situ* technology for the hybrid preparation.

The thermal properties (Table I) of the composites **C1-2** and iPP were studied by DSC and TGA. Figure 4(a) represents the exothermic events of the crystallization temperature. The calcined silica of composite

TABLE I
Polymeric Composites of iPP and Silica

Entry	S ^a	% IL ^b	Composite	% SiO ₂ ^c	T _m (°C) ^d	T _c (°C) ^e	T _d (°C) ^f
1	S1	30	C1	3.5	167	120	388
2	S2	0	C2	2.7	158	113	362
3	–	–	–	–	167 ^g	112 ^g	334 ^g

^a Silica.

^b IL content in wt % determined by TGA.

^c Composite silica content determined by TGA.

^d Melting point determined by DSC.

^e Crystallization temperature determined by DSC.

^f Decomposition temperature determined at loss of 5 wt % by TGA.

^g Values for processed iPP.

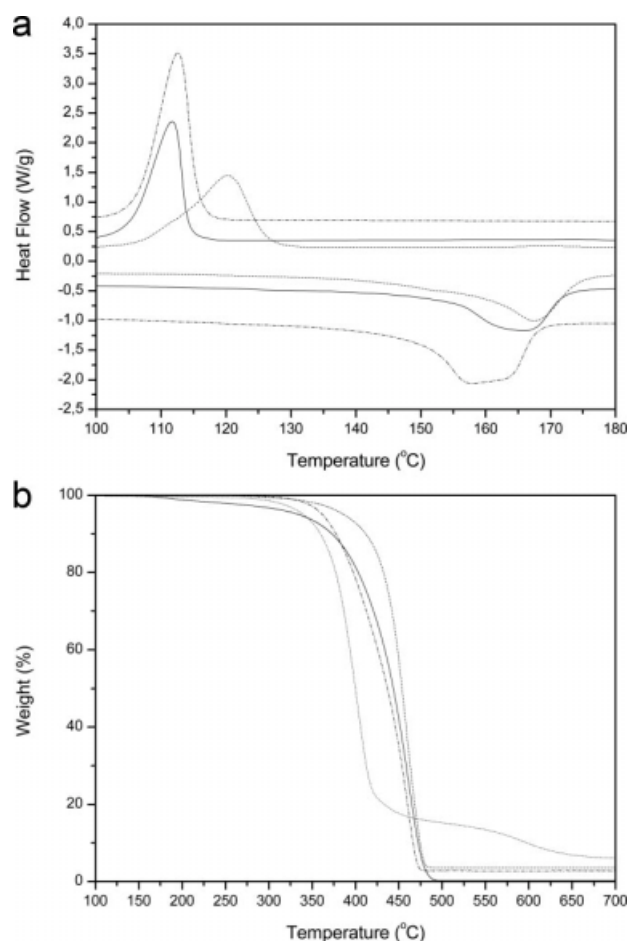


Figure 4 (a) DSC: Crystallization exotherms and melting endotherms of iPP (—), C1 (---) and C2 (- ·-); and (b) TGA: Thermal decomposition profiles of iPP (—), C1 (---) and C2 (- ·-); and thermooxidative decomposition profile of C1 (····).

C2 did not affect the crystallization temperature. Interestingly, the crystallization temperature of composite C1 increased $\sim 8^{\circ}\text{C}$. This fact could be related to the increased number of nucleation points within the polymer matrix, facilitating the formation of oriented polymer chains, which is another indication that the ionic liquid enhanced the interaction between the silica filler and polypropylene.⁸ The endothermic events of the melting temperature are presented in Figure 4(a). No significant difference was observed between composite C1 and iPP. However, composite C2 showed a bimodal event, which could be due to the heterogeneous silica distribution in the polymer matrix. The resistance to thermal decomposition was dramatically affected by the

silica incorporation [Fig. 4(b)]. Pure iPP started losing weight at relatively low temperatures and lost 5 wt % at 334°C . The composites C1-2 showed improved performances and the initial decomposition temperature profiles of the composites C1-2 were similar until 340°C . After this temperature the resistance to thermal decomposition of composite C1 was superior. Furthermore, the thermooxidative profile of composite C1 was determined and is shown in Figure 4(b). Importantly, weight loss due to thermooxidation was insignificant at the processing temperature of 180°C . This shows that all components of composite C1 are sufficiently stable for melt blending with iPP, including the applied ionic liquid.

CONCLUSIONS

1-Decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate salt was identified as liquid coupling agent for the preparation of iPP-silica composites. Application of the IL coated silica hybrid S1 in the melt blending procedure with polypropylene was responsible for a higher degree of dispersion in composite C1 and a lower compactness of the silica particles. This composite was characterized by an increased crystallization temperature and an increased resistance towards thermal decomposition. As such, it is possible to obtain polymeric composites with differentiated properties with the presented technology. Altogether, this further expands the application scope of ILs in material science.

M.A.B. thank CNPq for a PIBIC/UFRGS fellowship.

References

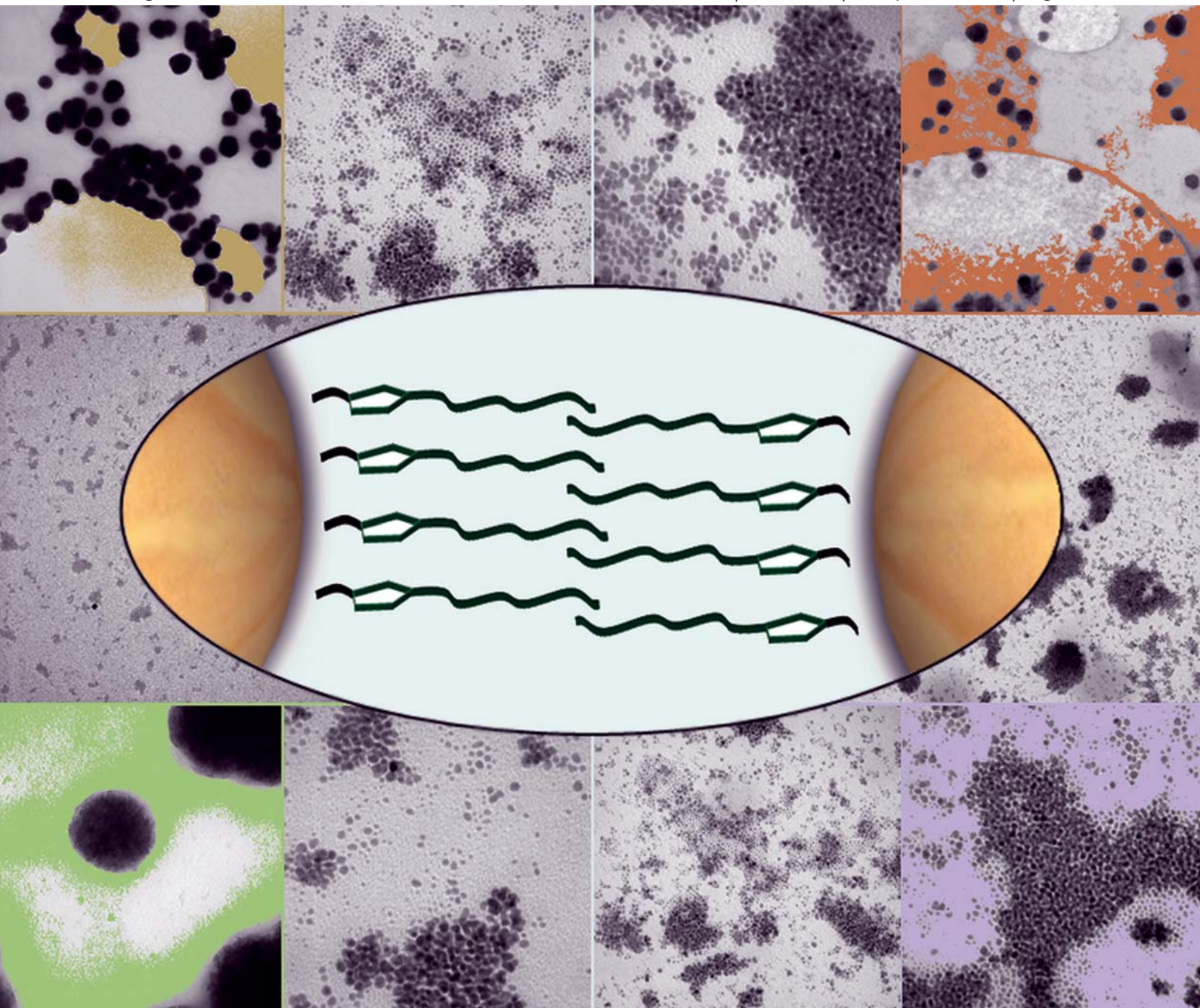
1. Tjong, T. S. *Mater Sci Eng* 2006, R53, 73.
2. Thostenson, E.; Li, C.; Chou, T. *J Compos Sci Tech* 2005, 65, 491.
3. Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. *Chem Rev* 2008, 108, 3893.
4. Donato, R. K.; Migliorini, M. V.; Benvegnú, M. A.; Stracke, M. P.; Gelesky, M. A.; Pavan, F. A.; Schrekker, C. M. L.; Benevenuti, E. V.; Dupont, J.; Schrekker, H. S. *J Sol-Gel Sci Technol* 2009, 49, 71.
5. Migliorini, M. V.; Donato, R. K.; Benvegnú, M. A.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. *J Sol-Gel Sci Technol* 2008, 48, 272.
6. Schrekker, H. S.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *J Braz Chem Soc* 2008, 19, 426.
7. Zhou, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M. *Nano Lett* 2004, 4, 477.
8. Huang, L.; Zhan, R.; Lu, Y. *J Rein Plast Comp* 2006, 25, 1001.

4.3 THE MULTIFUNCTIONAL ROLE OF IONIC LIQUIDS IN THE FORMATION OF EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITES

Journal of Materials Chemistry

www.rsc.org/materials

Volume 21 | Number 36 | 28 September 2011 | Pages 13685–14080



ISSN 0959-9428

RSC Publishing

PAPER

Donato *et al.*

The multifunctional role of ionic liquids in the formation of epoxy-silica nanocomposites

Cite this: *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 13801

www.rsc.org/materials

PAPER

The multifunctional role of ionic liquids in the formation of epoxy-silica nanocomposites†

Ricardo Keitel Donato,^{ab} Libor Matějka,^{*a} Henri S. Schrekker,^b Josef Pleštil,^a Alexander Jigounov,^a Jiří Brus^a and Miroslav Šlouf^a

Received 21st April 2011, Accepted 27th May 2011

DOI: 10.1039/c1jm11752a

This work addresses the use of ionic liquids (ILs) as additives for formation of epoxy-silica nanocomposites, *via* the simultaneous sol–gel process and epoxy network build-up. The application of different methylimidazolium based ILs allows controlling the silica structure and modifying interphase interaction, thus producing hybrids with diverse morphologies and improved mechanical properties. Both the anionic and cationic components of the ILs affected the hybrid formation and the final properties. The application of 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid together with HCl as an acid catalyst promotes both hydrolysis and condensation in the sol–gel process as well as the self-assembly ordering of the IL. This system produces a very fine hybrid morphology with well dispersed silica nanodomains and a significantly increased rubbery modulus due to physical crosslinking by the ordered domains of decyl-substituents.

Introduction

Polymer nanocomposites as a class of prospective materials generally involve nanofillers of different geometries; particulate materials (carbon black, silica), layered materials (clays) and fibrous materials (nanofibers, carbon nanotubes).¹ The typical particulate nanofiller is represented by a nanostructured silica often used for polymer nanocomposites to provide an improvement in material characteristics such as stiffness, impact resistance, thermal stability, non-flammability and permeability to gases, among others. The improvement is achieved generally with a minimum increase in the total mass of a material.

The properties of the silica containing polymer nanocomposites are mainly governed by the silica structure and the nanocomposite morphology. Therefore, the structure control is the crucial factor in a nanomaterial synthesis. The sol–gel process is often an applied way to prepare a silica nanofiller with a controlled structure. It is one of the most versatile methods used for generating inorganic fillers *in situ* in a polymer matrix, thus being applicable for a synthesis of polymer nanocomposites. It is based on hydrolytic polycondensation of the alkoxy silane precursors, *e.g.* tetraethoxysilane (TEOS). This process allows

silica structure control based on the adjustment of the reaction conditions, *e.g.* type of catalyst (acidic or basic), water content, type of solvent, use of a template, *etc.* Recently the control of the silica structure by the application of ionic liquids (ILs) was reported.^{2–4}

Room temperature ILs are organic salts that stay in the liquid state at temperatures below 100 °C. Several types of ILs are reported in the literature; among them imidazolium, ammonium, phosphonium, pyridinium, morpholinium, piperidinium and pyrrolidinium salt derivatives. These examples represent only a small fraction of the immense diversity of ILs that have been developed and due to its growing demand hundreds of these ILs are already commercially available.^{5–7} Most of the ILs show ionic–covalent crystalline structures and are widely known for their differentiated characteristics such as; insignificant flammability and volatility, high thermal and chemical stability, wide electrochemical windows, good thermal conductivity, high ionic mobility, stability in the presence of air and moisture, among others.^{7–10} Due to these characteristics, ILs were initially used mainly as a substituent of organic volatile solvents for industrial processes, and lately in a countless number of technological applications, *e.g.*, in electrochemistry, metal nanoparticles, the production of conductive materials and polymer science in a broad sense.^{11–14}

The synthesis of inorganic materials is another area showing promising results in the ILs application. ILs were used as templates in the synthesis of sol–gel silica.^{2–4,15,16} The structure of silica systems formed in the sol–gel process is highly dependent on the structure of the reaction media.¹⁷ Therefore, it can be influenced by special molecular arrangements of ILs. Moreover, the ability of ILs to act as templates comes from their interaction

^aInstitute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovský Sq. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic. E-mail: matejka@imc.cas.cz; Fax: +420296809410

^bLaboratory of Technological Processes and Catalysis, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available: ¹H and ¹³C NMR spectra of the ionic liquids prepared and studied in this work. See DOI: 10.1039/c1jm11752a

with the surface of the formed material. Methylimidazole (MIm) type ILs show a special polymer supramolecular structure due to a mechanism called “hydrogen bond-co- π - π stack”. It is proposed that during the sol-gel process the ILs’ anions interact with the silanol groups of silica through hydrogen bonding, which could induce the orientation of the anions along the pore walls in the silica. As a consequence, the cation would also tend to align along the sol-gel silica, driven by the Coulomb coupling force with the anions. As the system is in a fluid state during the formation of these interactions, it would facilitate the relocation of molecules which are stabilized by the additional interaction among the π orbitals from the imidazolium rings.^{2,18} Moreover, ILs were reported in the literature as latent initiators for the polymerization of epoxy resins.¹⁹

Recently our group has investigated epoxy-silica nanocomposites based on the rubbery epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)-poly(oxypropylene)diamine (Jeffamine D2000). The silica nanostructures were generated by the sol-gel process *in situ* within the epoxy matrix.²⁰⁻²² We have controlled the structure and hybrid morphology by using different synthesis procedures. In addition to the one-step simultaneous formation of the epoxy network and silica structures, we have applied the two-step procedure as well as the sequential polymerization. These latter methods were found to provide a more homogeneous and finer morphology leading to a stronger organic-inorganic interfacial interaction and to a more efficient reinforcement of the epoxy network. Such epoxy-silica nanocomposites showed a significant improvement of thermo-mechanical properties.

In this paper we have applied a new approach to control the nanocomposite structure and morphology by using ILs. A set of three ILs were used, 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($C_{10}\text{MImBF}_4$), 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($C_7\text{O}_3\text{MImBF}_4$) and 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate ($C_7\text{O}_3\text{MImMeS}$). These ILs involve a combination of two different cation side chains and two different anions, making it possible to evaluate the individual contributions of cations and anions on the formation of both the sol-gel silica and the silica confined by an epoxy network within the epoxy/silica nanocomposites. We have studied the epoxy/silica hybrids prepared by different synthesis procedures in the presence of the ILs. Due to their unusual characteristics the ILs could act as (i) a catalyst for the sol-gel silica formation inside the epoxy matrix, (ii) a template for enhancing the silica ordering from the molecular stage through the hydrogen bonding of the IL anions with the silanol groups formed during hydrolysis, (iii) a liquid coupling agent reducing the interfacial tension between the silica filler and the epoxy matrix²³ and (iv) a physical cross-linker contributing to the mechanical reinforcement of the nanocomposites.

This paper describes the application of ILs as multifunctional components in the synthesis of *in situ* formed nanocomposites and their effects on the nanocomposites structure, morphology and mechanical properties. In the next publication we will show other specific characteristics influenced by ILs; like thermal stability, surface properties and structure ordering; as well as the particular effects of different ILs with diverse cation-anion combinations.

Experimental part

Materials

Organic system components. The epoxide network was prepared by curing diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) based resin, Epilox A 19-03 (Leuna-Harze GmbH - Germany) with poly(oxypropylene)-diamine, Jeffamine® D2000 ($M = 1970$) (Huntsman Inc.). The equivalent weights of the epoxide group in DGEBA and NH group in Jeffamine® D2000 were, respectively, $E_E = 187 \text{ g mol}^{-1}$ epoxy groups and $E_{\text{NH}} = 492 \text{ g mol}^{-1}$ NH groups.

Inorganic system components. Tetraethoxysilane (TEOS) was used as received (Fluka). Catalyst: Hydrochloric acid (HCl).

IL synthesis

Three types of ILs were synthesized as demonstrated in the literature:^{24,25} 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($C_{10}\text{MImBF}_4$), 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($C_7\text{O}_3\text{MImBF}_4$) and 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate ($C_7\text{O}_3\text{MImMeS}$) (Scheme 1).

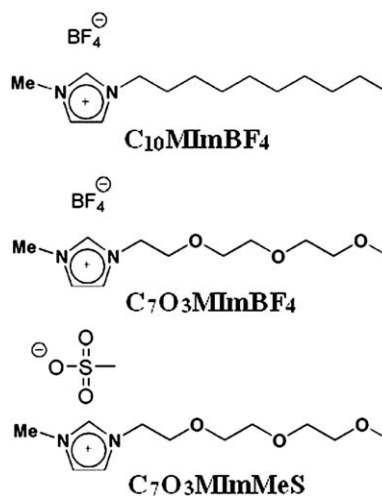
The purity of the synthesized ILs was checked by ^1H and ^{13}C NMR (see supplementary information†).

Synthesis of sol-gel systems

Hydrolysis and condensation of TEOS was performed in isopropyl alcohol (IP) solutions using HCl (2 mol.% relative to the content of TEOS) and/or ILs (2.5 wt.% relative to the content of TEOS) as a catalyst. The volume ratio TEOS:IP = 45 : 55 and molar ratio TEOS:H₂O = 1 : 3 were used in most experiments.

Synthesis of the hybrid systems

The hybrids were prepared from a stoichiometric mixture of the organic components, DGEBA and D2000 (the ratio of functionalities $C_{\text{NH}}:C_{\text{epoxy}} = 1 : 1$) and the inorganic phase components—TEOS and H₂O. HCl and/or ILs were used as a catalyst



Scheme 1 Structure of the ILs prepared and studied in this work.

in some of the samples. The hybrid composition corresponded to ratios of functionalities DGEBA:D2000:TEOS = 1 : 1 : 6. TEOS is a tetrafunctional reagent with respect to the sol-gel process. Two different synthesis procedures were employed.²⁰⁻²²

One-step procedure. The reaction components, both organic and inorganic, were mixed and reacted. The system was kept for 2 h at 60 °C, heated to 130 °C for 2 days and post cured and dried in vacuum at 150 °C for 2 h.

Two-step procedure with pre-hydrolyzed TEOS. (1) TEOS was pre-hydrolyzed in the presence of HCl and/or IL at room temperature for 1 h. (2) The hydrolyzed TEOS was mixed with the organic phase components DGEBA and D2000. The system involved 0.6 wt.% of IL. The subsequent curing procedure was the same as in the case of the one-stage process.

The systems were mechanically stirred during the whole synthesis process, up to the curing stage when they were transferred to a Teflon wafer mold and cured to form 2 mm thick samples.

The nanocomposite prepared in the one-step procedure without the addition of ILs was used as the reference.

Methods

Small-angle X-ray scattering (SAXS). The experiments were performed using a pinhole camera (Molecular Metrology SAXS System) attached to a microfocussed X-ray beam generator (Osmic MicroMax 002) operating at 45 kV and 0.66 mA (30 W). The camera was equipped with a multiwire, gas-filled area detector with an active area diameter of 20 cm (Gabriel design). Two experimental setups were used to cover the q range of 0.004–1.1 Å⁻¹ where $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ (λ is the wavelength and 2θ is the scattering angle). The scattering intensities were put on an absolute scale using a glassy carbon standard. The wet silica gels and dry xerogels were measured in a 1.5 mm diameter sealed capillary and the nanocomposites as thin films.

Transmission electron microscopy (TEM). Transmission electron microscopy was realized with a standard TEM microscope (Tecnai G2 Spirit Twin 12; FEI). Two kinds of samples were studied: (i) neat silica particles and (ii) epoxy/silica nanocomposites. As for neat silica particles, a 2 µL droplet of the suspension containing silica particles was transferred to a microscopic carbon-coated copper grid, the excess of the liquid was gently removed with a filtration paper and the grid was left to equilibrate at room temperature. As for nanocomposites containing silica particles dispersed in the epoxy matrix, the specimens were ultramicrotomed (an ultramicrotome Leica Ultracut UCT; Leica) in order to obtain 50 nm, ultrathin sections; the sections were transferred to the TEM carbon-coated copper grids as in the previous case and covered with a ~5 nm carbon layer (Vacuum evaporation device JEE-4C; Jeol) in order to eliminate sample damage under the electron beam. Both kinds of specimens were observed in the TEM microscope in bright field at accelerating voltage 120 kV.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). Solid-state NMR spectra were measured using a Bruker Avance 500 NMR

spectrometer. The magic angle spinning (MAS) frequency was 7 kHz. In all cases the samples were dried, placed in ZrO₂ rotors, and stored under silica gel prior to NMR measurement, in order to prevent rehydration. The amplitude modulated cross-polarization (CP) of 1 ms duration was used to obtain ²⁹Si and ¹³C CP/MAS NMR spectra. To obtain quantitative ²⁹Si NMR data the direct-polarization experiments with a high-power dipolar decoupling (TPPM—Two Pulse Phase Modulated) and a sufficiently long recycle delay (RD) were performed. The ²⁹Si MAS NMR spectra were acquired at 99.325 MHz, with spinning frequency $\omega_r/2\pi$ of 7 kHz; 90° pulse width of 4 µs; recycle delay of 60 s; and the number of scans of 1200. The total experimental time was about 20 h. Although a nearly one-day acquisition was run to record ²⁹Si MAS NMR spectra, the resulting signal-to-noise ratio was still relatively low to obtain highly accurate data. This fact results from the low amount of silica component in the investigated systems. The ¹³C NMR scale was calibrated with glycine as an external standard (176.03 ppm—low-field carbonyl signal). The ²⁹Si scale was calibrated with M8Q8 (109.8 ppm—the highest-field shifted signal).

The NMR spectroscopy (²⁹Si-NMR and ¹³C-NMR) was used to determine the chemical silica structure characterized by content of Si-OH and Si-OC₂H₅ groups as well as fractional distribution of units Si-(O-Si)_{*i*} issuing *i* siloxane bonds from the central Si atom (*i* = 0, 1, 2, 3 or 4).

The degree of condensation (α_{Si}) in the sol-gel formed silica structure was evaluated by ²⁹Si-NMR as

$$\alpha_{\text{Si}} = 1/4 \sum_i Q_i$$

where Q_i are fractions of units with *i* siloxane bonds. The NMR peaks assignment of the corresponding Q_i units is as follows: $Q_1 = 90$ ppm, $Q_2 = 92-94$ ppm, $Q_3 = 95-106$ ppm, $Q_4 = 108-114$ ppm.

The fraction of unhydrolyzed bonds Si-OCH₂CH₃ ($X_{\text{OC}_2\text{H}_5}$) was determined by ¹³C NMR as

$$X_{\text{OC}_2\text{H}_5} = I_{60}/(Y \cdot I_{128}),$$

where I_{60} and I_{128} are integrated intensities of the ¹³C NMR peaks at 60 and 128 ppm, respectively, corresponding to -OCH₂CH₃ (I_{60}) and reference aromatic CH peak from DGEBA (I_{128}).

$$Y = [\text{TEOS}]/[\text{DGEBA}]$$

The fraction of SiOH groups (X_{OH}) in the silica structure was determined by combination of ²⁹Si and ¹³C NMR spectra.

$$X_{\text{OH}} = (1 - \alpha_{\text{Si}}) - X_{\text{OC}_2\text{H}_5}$$

The term $(1 - \alpha_{\text{Si}})$ is the fraction of the uncondensed bonds from TEOS (hydrolyzed or unhydrolyzed) and $X_{\text{OC}_2\text{H}_5}$ is the fraction of the unhydrolyzed bonds.

Dynamic mechanical analysis (DMA). Rheometer ARES (Rheometric Scientific) was used to follow the dynamic mechanical behavior of the networks. The temperature dependence of the complex shear modulus of rectangular samples was measured by oscillatory shear deformation at a frequency of 1 Hz.

Results and discussion

Formation of the ionic liquid modified silica

The hydrolytic polycondensation of TEOS to form silica was strongly affected by the IL used. It is known that ILs can show different acidity profiles^{3,4,24} and the sol-gel process is highly sensitive to acids and bases, especially in the border of neutral pH where the type of catalysis involved changes and, as a consequence, affects the final product. We have determined that kinetics of the reaction is dependent on the IL anion. In the presence of the IL with the tetrafluoroborate (BF₄) anion a fast precipitation occurred and a very heterogeneous system was formed. In contrast, the IL with the methanesulfonate (MeS) anion promoted a slow gelation and a build-up of a homogeneous transparent gel. These results correspond, respectively, to base and acid catalyzed sol-gel systems, showing the acidity profiles of the mentioned ILs. The IL C₇O₃MImMeS generates in the presence of water an acidic species,^{3,4,24} thus acting as an acidic catalyst. No considerable change was detected in the system with this IL after addition of another acid, HCl, in the reaction mixture. Contrary to that, the aspects of the systems containing BF₄ anions changed completely in the presence of HCl, producing a homogeneous mixture.

In general, both the IL cation and anion could act as a catalyst in chemical transformations. The catalytic action of imidazole based ILs in the sol-gel process could be explained by the following properties: (1) The hydrogens attached to the imidazolium ring have a characteristic acidic nature. This acidity converts to the cation the role of a Brønsted acid catalyst. Protonation of the silica precursor by the imidazolium cation under the formation of an *N*-heterocyclic carbene could accelerate the hydrolysis of the silica precursor. This property is anion dependent and is especially pronounced for the imidazolium ILs with the methanesulfonate anion. (2) The IL anions are potential Lewis base catalysts that could deprotonate the intermediate silanols and accelerate the condensation process. (3) It is of minor significance, however the decomposition of the anion could generate other catalytic species. For example, hydrolysis of the hexafluorophosphate and tetrafluorophosphate anions forms the typical HF sol-gel catalyst.^{4,25}

In order to roughly determine a structure evolution during the sol-gel process, a SAXS study was realized following the silica structure at the two reaction stages, corresponding to low and high condensation conversions. The early stage of the reaction was characterized by measuring the swollen silica gels just after gelation at room temperature. The systems cured to a high conversion were prepared as xerogels by postcuring at $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and drying.

Fig. 1a shows dramatic effects of the ILs applied in a catalytic amount (2.5 wt.%) on the structure of the swollen gels compared to the structure of the uncatalyzed system. The sol-gel process of TEOS without any catalyst proceeds through formation of small siloxane/silica particles. In the early postgel stage the radius of gyration of the particles was determined by Guinier analysis to be $R_g = 14\text{ nm}$ (curve 1). The silica structure formed in the early stage in the presence of the IL with MeS anion, C₇O₃MImMeS, is characterized by a linear profile of the scattered intensity with a small slope and a small intensity value plateau at low q (curve 2).

Such a profile corresponds to loose siloxane/silica domains of the size $R_g = 7\text{ nm}$. The linear part of the log-log profile points to the fractal character of the structure with a low fractal dimension (corresponding to the slope of the linear part) $D_m = 1.8$. In contrast, the presence of the BF₄ anion containing IL (C₁₀MImBF₄) promotes formation of large compact aggregates, which is in agreement with the observed silica precipitation. The low q intensity is higher by several orders of magnitude (curve 3) meaning much larger heterogeneities. The high fractal dimension $D_m = 3.7$ reveals a compact structure with a rough surface unlike the loose one in the case of the MeS anion. The results prove that the type of the IL anion is crucial in affecting the reaction mechanism and structure development. The IL cation is not important in this respect as similar results were achieved both with C₁₀MImBF₄ and C₇O₃MImBF₄ as well as in the case with C₇O₃MImMeS and 1-ethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate (C₃OMImMeS), used for a comparison. The cluster-cluster polymerization kinetic growth resulting in loose structures operates in the case of MeS anion alike to acid catalyzed systems, while the BF₄ anion favors the

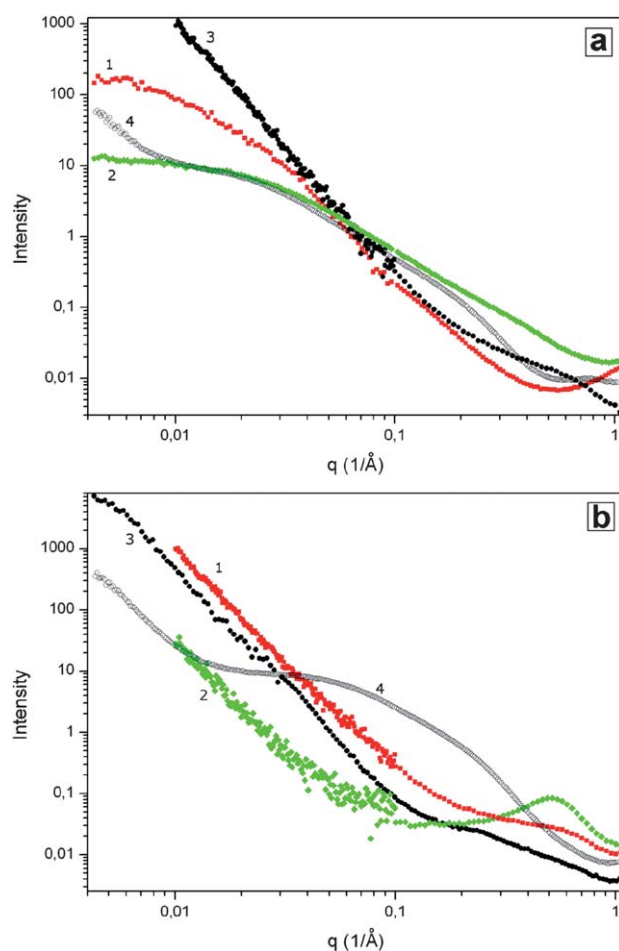


Fig. 1 SAXS profiles of the silica gels formed in the presence of different ILs. a) Early postgel swollen gels (1) without catalyst, (2) with C₇O₃MImMeS, (3) C₁₀MImBF₄, (4) C₁₀MImBF₄ + HCl. b) Xerogels (1) without catalyst, (2) with C₇O₃MImMeS, (3) C₁₀MImBF₄, (4) C₁₀MImBF₄ + HCl.

monomer–cluster reaction leading to compact domains²⁶ typical of basic catalysis.

Presence of HCl in the reaction mixture containing MeS based IL does not affect the structure evolution during the sol–gel process as already mentioned. Fig. 1a shows, however, a significant homogenization of the system catalyzed with C₁₀MImBF₄ (curve 3) by addition of HCl (curve 4). The complex profile of the curve 4, with the linear part in middle-*q* region, the low scattered intensity plateau and the upturn in intensity at low *q*, was interpreted by the two-scale size structure of the plate-like aggregates. The presence of planar objects is in agreement with the middle-*q* region curve slope corresponding to $D_m = 2.0$. The structure corresponds to aggregates of radius of gyration $R_g \sim 50$ nm, composed of small ~ 0.7 nm thin disc-like particles ($D_m = 2.0$) with a broad distribution of sizes being in average ~ 5 nm in diameter.

From the early postgel stage of the swollen gels the sol–gel process proceeds by intra- and intermolecular condensation to form more compact and larger silica structures. The highly cured powdered xerogels show SAXS profiles, displayed in Fig. 1b, with high scattered intensities and fractal dimensions $D_m \sim 3.5$. The low intensity plateau observed in low conversion gels from Fig. 1a disappeared thus revealing that the xerogels contain homogeneously compact large aggregates. The figure indicates, however, the quite different profiles of the xerogel prepared in the presence of C₁₀MImBF₄ and HCl (curve 4). In this case the intensity profile character discloses that the internal structure of the silica aggregates formed at a low conversion during the sol–gel process is kept even in the xerogel. The SAXS analysis discloses that the disc-like particles ($D_m \sim 2.0$) of the thickness of about 0.9 nm and the average size of ~ 3 nm in diameter are packed in aggregates of the size $R_g \sim 70$ nm. The results prove that in the case of the hybrid with C₁₀MImBF₄ and HCl the final curing and drying to form xerogels leads to a growth of the aggregates, however, the internal plate-like aggregates structure does not change much.

Fig. 1b displays an interference maximum at $q_{\max} = 0.45\text{--}0.6 \text{ \AA}^{-1}$ in the hybrid prepared in the presence of C₇O₃MImMeS. This maximum corresponds to a correlation distance $\sim 1.0\text{--}1.2$ nm assigned to a polyhedral cyclic species formed by intramolecular condensation at a high system conversion after postcuring and drying of the gel. Catalysis with C₁₀MImBF₄ or a reaction without a catalyst does not lead to such structures. In these cases the maximum is missing or it is much less pronounced.

According to SAXS analysis the combination of HCl and the BF₄ anion containing IL is the efficient medium to control the silica structure. In order to evaluate the driving force effect of the ILs on the silica structure at a larger dimension scale we have used TEM to determine the morphology of the silica xerogel prepared under acidic catalysis in the presence of different ILs. The TEM micrograph in Fig. 2a proves small silica aggregates (40–100 nm in diameter) composed of particles (≤ 5 nm) formed by using IL C₁₀MImBF₄ with HCl is in a rough agreement with the SAXS results. The relatively high value of R_g determined by SAXS is given by the presence of a small amount of larger domains. The application of C₇O₃MImMeS resulted in the formation of bigger particles (~ 10 nm) of a narrow size distribution which produced larger clusters (~ 200 nm) (Fig. 2b). The formation of large dense particles with a relatively narrow size

distribution (~ 200 nm) was determined in the case of IL C₇O₃MImBF₄ and HCl (Fig. 2c). The significant structure difference between xerogels prepared using C₁₀MImBF₄ with HCl and C₇O₃MImBF₄ with HCl is given by the effect of the IL cation as explained below.

All the discussed silica xerogels presented diverse structures when compared to a reference acid catalyzed sol–gel system without the presence of IL (Fig. 2d) revealing an effect of the ILs.

Formation of epoxy-silica hybrids

Formation of the epoxy-silica hybrids depends on the IL applied in the synthesis in the same way as the neat silica system. Moreover, the sol–gel process and the hybrid structure evolution were controlled by applying different synthesis procedures; the one-step and two-step. It is known^{20,21} that the two-step acid–base polymerization promotes an extremely fast gelation of the epoxy-silica system in the second step after the acidic prehydrolysis of TEOS. The IL with the MeS anion showed it was capable of substituting an acidic catalyst to prehydrolyze TEOS and significantly accelerate a hybrid polymerization in the two-step procedure even in the absence of HCl. The solution of TEOS hydrolyzed in the presence of the IL C₇O₃MImMeS underwent gelation only a few seconds after admixing with the DGEBA-D2000 system. This means that TEOS was efficiently hydrolyzed by using C₇O₃MImMeS and the contact with the basic media (D2000) promoted a fast polycondensation and gelation.

The chemical structure of silica/siloxane cluster domains formed by the sol–gel process in the epoxy matrix and the extent of hydrolysis and condensation were followed by solid state NMR spectroscopy. The analysis showed the effect of the polymerization procedure and different ILs on the local structure governed by the reaction mechanism and relative rates of hydrolysis and condensation during the sol–gel process. The results given in Table 1 reveal a very low fraction ($X_{\text{OCH}_2\text{CH}_3}$) of the unhydrolyzed groups $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ in the systems catalyzed with HCl. This is in agreement with the known high efficiency of acidic catalysts to promote a hydrolysis. The IL with MeS anion is slightly less effective while the efficiency of the BF₄ based ILs in catalyzing the hydrolysis is rather low. However, with respect to the acidic HCl catalysts the applied ILs are more efficient in promoting condensation. The table shows that only 80% of the hydrolyzed groups are finally condensed ($= \alpha_{\text{Si}}/(1 - X_{\text{OC}_2\text{H}_5})$) in the case of HCl catalysis, while more than 90% of the formed SiOH have condensed in the presence of the ILs. As a result, the silica structures growing under catalysis of the ILs, when compared to acid catalysis, display a higher degree of condensation (α_{Si}) corresponding to a higher extent of structure branching and crosslinking.

Structure and morphology of epoxy-silica hybrids

The TEM micrographs presented in Fig. 3 show the morphology of the epoxy–silica hybrids prepared under various conditions involving the one- and two-step procedures, different ILs, as well as presence and absence of catalytic HCl.

The typical heterogeneous morphology of the reference hybrid DGEBA-D2000-silica with the silica aggregates of the size $\sim 100\text{--}200$ nm is displayed in Fig. 3a. The polymerization proceeded in

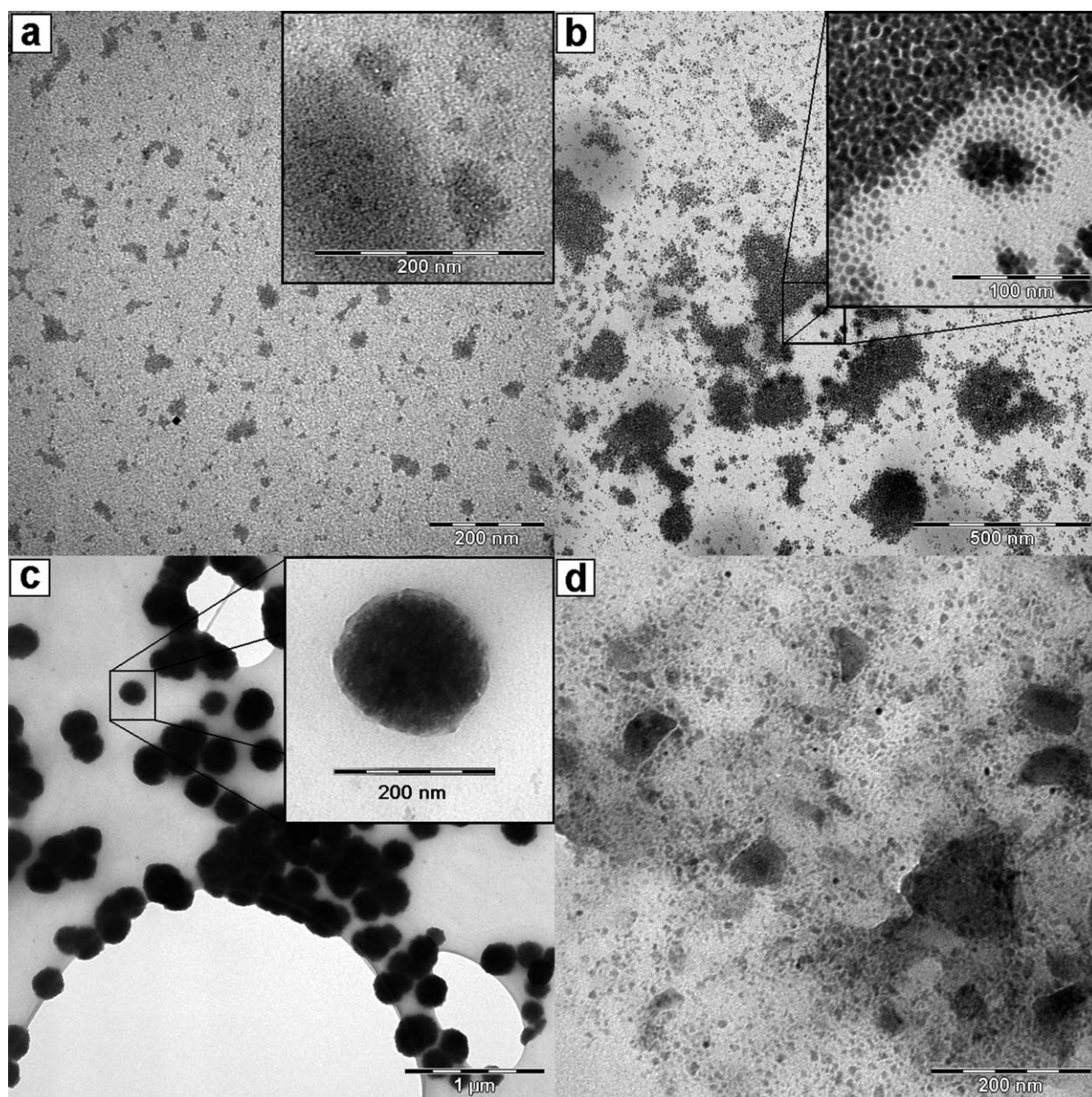


Fig. 2 TEM micrographs of sol-gel silica formed under acid catalysis (HCl) in the presence of ILs (a) $C_{10}MImBF_4$, (b) $C_7O_3MImMeS$ and (c) $C_7O_3MImBF_4$, respectively; and (d) sol-gel (HCl) system without IL.

Table 1 NMR analysis of the nanocomposites formed in the presence of different ILs and/or HCl

IL	Catalyst	α_{Si}^a	X_{OH}^b	$X_{OCH_2CH_3}^c$
$C_{10}MImBF_4$	—	0.81	0.076	0.114
$C_{10}MImBF_4$	HCl	0.84	0.093	0.067
$C_7O_3MImMeS$	—	0.84	0.06	0.10
$C_7O_3MImBF_4$	—	0.81	0.02	0.17
—	HCl	0.78	0.20	0.02

^a Degree of condensation (fraction of Si–O–Si groups). ^b Fraction of SiOH groups. ^c Fraction of Si–OCH₂CH₃ groups.

one-step and the sol-gel process was base catalyzed with the amine D2000. The two-step synthesis involving TEOS prehydrolysis in the presence of $C_7O_3MImMeS$ results in a finer

morphology containing about 20–50 nm large silica nanodomains well dispersed in the epoxy matrix (Fig. 3b). For this system, in agreement with the results presented for the neat silica, the presence of HCl does not change the morphology. Application of $C_{10}MImBF_4$ leads to a sample of a turbid visual appearance with a very heterogeneous morphology resembling that of basic catalysis. The TEM micrograph in Fig. 3c shows big agglomerates (>200 nm) of dense particles poorly dispersed in the matrix. The best silica dispersion was achieved in the hybrid prepared by the two-step synthesis procedure using HCl and $C_{10}MImBF_4$ for prehydrolysis. The micrograph in Fig. 3d reveals that the silica nanodomains in this case are smaller than 10 nm.

The SAXS profile of the hybrid network formed in the presence of $C_7O_3MImMeS$ in Fig. 4 (curve 1) shows two linear

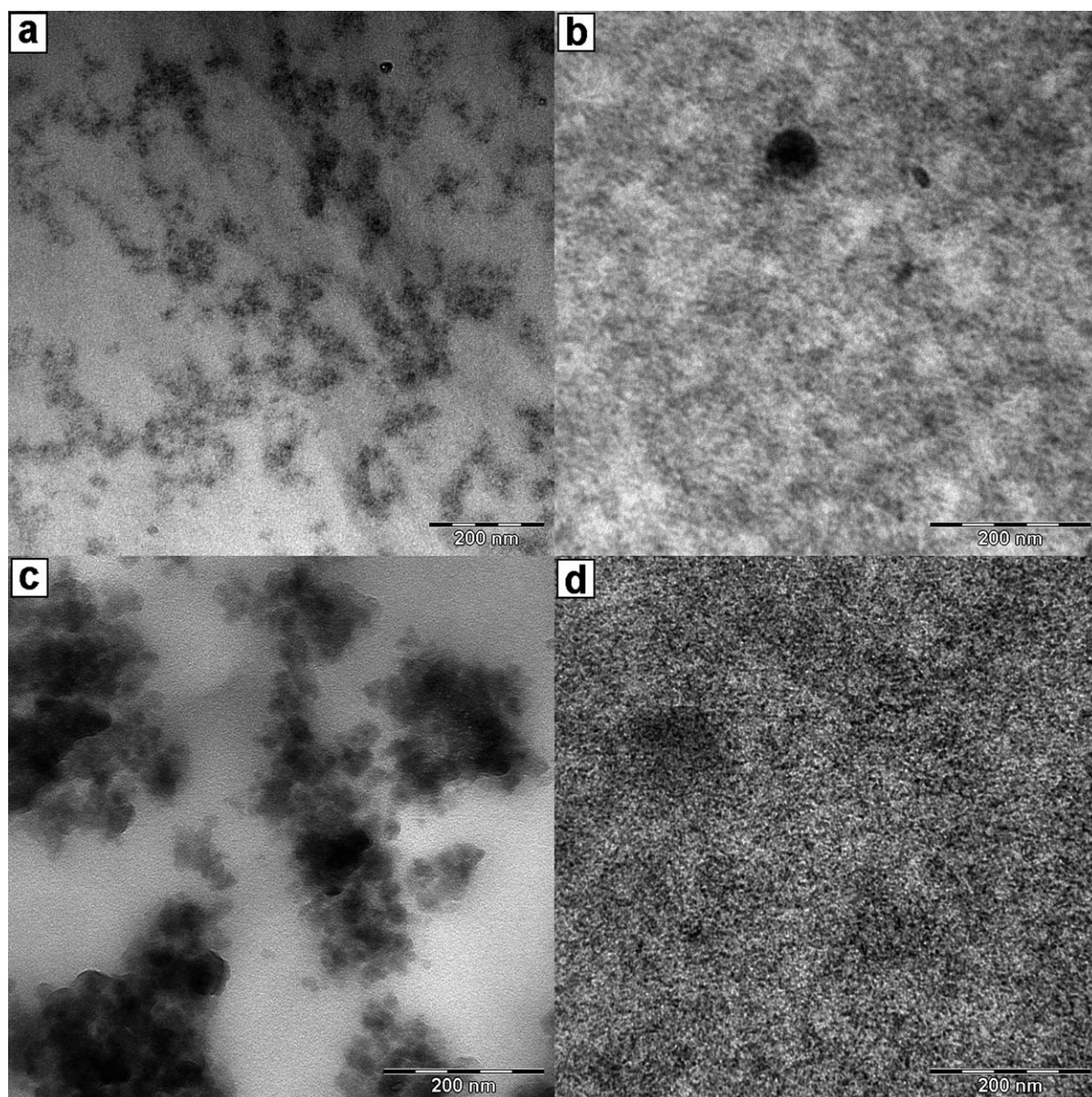


Fig. 3 TEM micrographs of epoxy-silica hybrids: (a) reference DGEBA-D2000-silica network and those formed in the presence of (b) $C_7O_3MImMeS$, (c) $C_{10}MImBF_4$ and (d) $C_{10}MImBF_4 + HCl$.

regions corresponding to the two-scale fractal structure of large loose aggregates with $D_m = 1.7$ composed of the small, more compact particles. On the contrary, the nanocomposite prepared by using $C_{10}MImBF_4$ exhibits large compact silica structures with $D_m \sim 3$ characterized by the steep slope of the profile and a high scattered intensity at low q values (curve 2). A similar structure was observed in the hybrid catalyzed with $C_7O_3MImBF_4$ (curve 3) proving once more the role of the anion BF_4 as a basic catalyst for the sol-gel process.

The SAXS analysis of the most homogeneous hybrid prepared under $C_{10}MImBF_4$ and HCl catalysis is displayed as curve 4. This profile shows a slight decrease in intensity at low q possibly indicating an interaction between scattering objects. Average diameter of the silica domains was evaluated to be 3 nm. The analysis, however, points to a broad polydispersity of sizes

indicating that most of the domains reach the size in the range of 2–10 nm in diameter. No large clusters were detected by SAXS, which is in agreement with TEM results. The silica domains interaction through the ILs is discussed below. The SAXS profile corresponding to the hybrid formed under $C_7O_3MImBF_4$ and HCl catalysis (curve 5) differs from the curve 4 just by the absence of the spheres interaction, reflected by the absence of the decrease in low q intensity. This effect of cation of the IL is also explained below.

Thermomechanical properties

The influence of ILs on reinforcement of epoxy-silica hybrids was followed by DMA. Fig. 5 shows the shear storage modulus and loss factor $\tan \delta$ as functions of temperature. One can see the

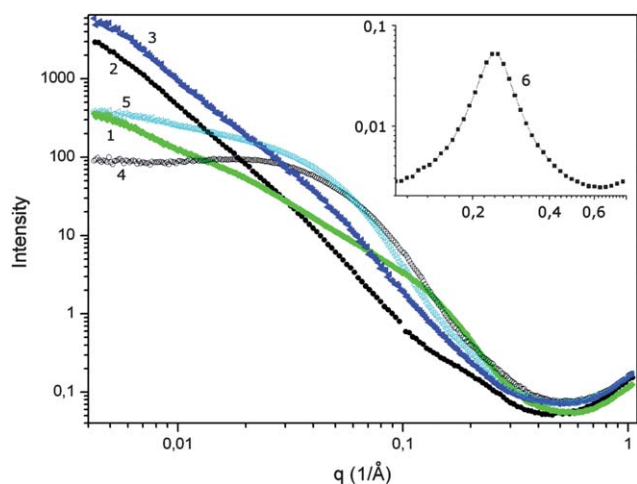


Fig. 4 SAXS profiles of the epoxy-silica nanocomposites prepared in the presence of different ILs with or without HCl. (1) C₇O₃MImMeS, (2) C₁₀MImBF₄, (3) C₇O₃MImBF₄, (4) C₁₀MImBF₄ + HCl, (5) C₇O₃MImBF₄ + HCl. (6) Neat IL C₁₀MImBF₄.

effect of the IL and the above discussed resulting morphology on mechanical properties. The relationship between the hybrid structure and reinforcement is very close. The heterogeneous nanocomposite prepared under presence of C₁₀MImBF₄ does not show any reinforcement with respect to the reference network DGEBA-D2000-silica prepared without IL. On the contrary, C₁₀MImBF₄ acts as a plasticizer and the rubbery modulus decreases with increasing IL content.

Application of C₇O₃MImMeS, however, leads to a significant increase in rubbery modulus shown in Fig. 5a (curve 3). Fig. 5b, moreover, shows an appearance of a new loss factor maximum (shoulder) at a higher temperature in addition to the main relaxation peak corresponding to the glass transition. The shoulder at ~30 °C is assigned to the relaxation of the network chains immobilized by an interaction with nanosilica filler.

It is known^{21,22} that due to a high content of silanols in the epoxy-silica hybrids formed under acid catalysis (see Table 1) there is a strong hydrogen bond interaction between these silica silanols and an ether grouping -CH(CH₃)-O-CH₂- of the poly (oxypropylene) (POP) chain of the epoxy network. This interfacial interaction results in the immobilization of this part of the network chains, which is manifested by a maximum (shoulder) on the loss factor curve as one can see in Fig. 5b in case of the HCl catalyzed system (curve 4). Table 1 shows that C₇O₃MImMeS also promotes hydrolysis (low fraction of unhydrolyzed -OCH₂CH₃ groups) but the content of SiOH in the final stage is relatively low because of a high extent of a subsequent condensation. The interaction, however, is governed also by a process of hybrid formation and by morphology. The nanocomposite was prepared by the two-step synthesis. During the first step the TEOS is efficiently hydrolyzed by using C₇O₃MImMeS and the initial mixture (DGEBA-D2000-hydrolyzed TEOS-C₇O₃MImMeS) is very homogeneous due to a temporarily large SiOH content.

Moreover, C₇O₃MImMeS serves as a compatibilizing agent because it is miscible both with POP of the network and with the siloxane species. The polycondensation and gelation of the

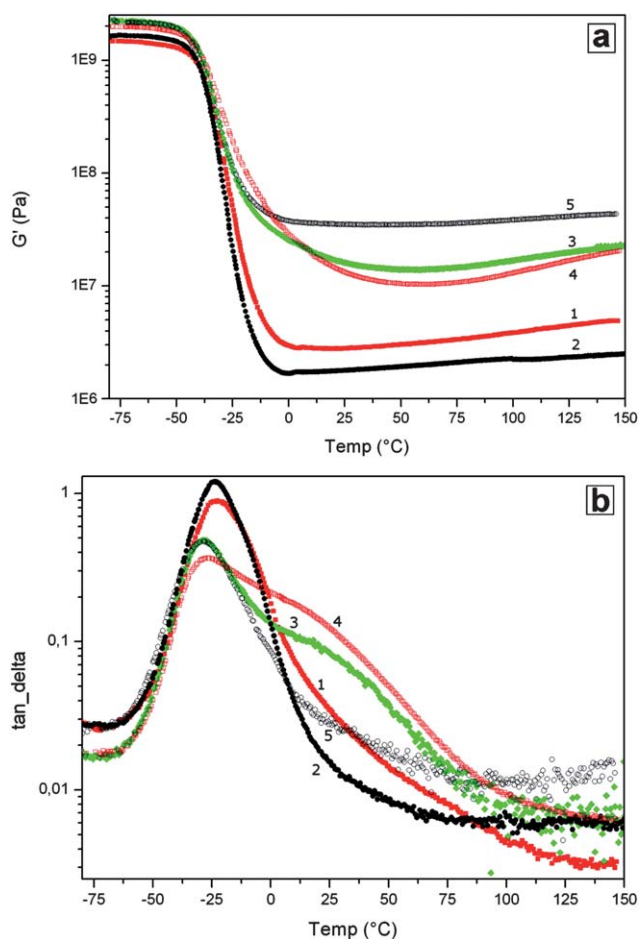
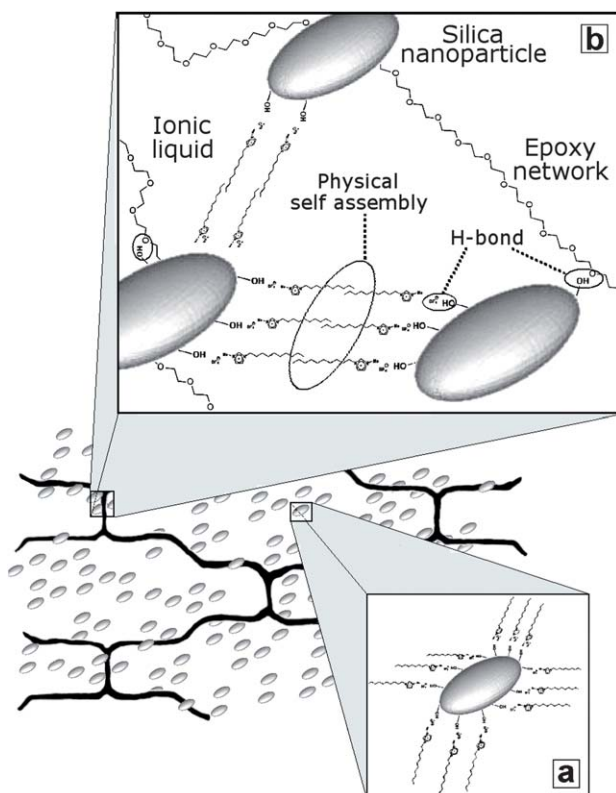


Fig. 5 Shear storage modulus (a) and loss factor $\tan \delta$ (b) as functions of temperature of the epoxy-silica nanocomposites; (1) reference hybrid without IL, (2) hybrid with C₁₀MImBF₄, (3) hybrid with C₇O₃MImMeS, (4) acid catalyzed reference hybrid without IL and (5) hybrid with C₁₀MImBF₄ + HCl.

hybrid in the second step are very fast thus making the system freeze-up and preventing a microphase separation. Because of the resulting fine morphology and the compatibilizing effect of C₇O₃MImMeS, there is a large interfacial surface facilitating a strong interphase interaction even with a relatively small final SiOH content. In contrast, the interaction is weak in the case of C₁₀MImBF₄ despite a similar or even higher SiOH final amount (see Table 1) due to a very heterogeneous morphology resulting from the lack of miscibility of C₁₀MImBF₄ and POP. No high-temperature shoulder is observed on $\tan \delta$ of curve 2.

An even higher modulus enhancement was achieved in the hybrid prepared by the application of C₁₀MImBF₄ and acid prehydrolysis with HCl. The rubbery modulus reached the value by more than one order of the magnitude higher compared to the reference DGEBA-D2000-silica network by using only 0.6 wt.% of the IL. This nanocomposite shows a very fine morphology as described above, however, only a weak interfacial interaction. The high temperature loss factor shoulder in Fig. 5b (curve 5) is quite small compared to that in the case of C₇O₃MImMeS containing nanocomposite. This efficient reinforcement without a strong epoxy/silica interfacial interaction can be interpreted by

the effect of the IL's cation providing physical crosslinking. Scheme 2 shows interactions occurring in the nanocomposite. The C_{10} alkyl substituent of $C_{10}\text{MImBF}_4$ is incompatible with the POP chain of the network; however the BF_4 anion interacts with SiOH of silica. As a result, a micelle-like arrangement is formed within the epoxy matrix with a silica core and an IL shell, as displayed in Scheme 2a. This structuring prevents an interaction between silica and a network, and contributes to formation of a heterogeneous hybrid by using $C_{10}\text{MImBF}_4$ only. The prehydrolysis with HCl leads to a higher content of SiOH (see Table 1) and in addition to a fast gelation and the fine morphology enhancing the SiOH –POP chain interphase interaction. In spite of this the interaction is much weaker compared to the case of $C_7\text{O}_3\text{MImMeS}$. This happens due to the silica shielding by C_{10} alkyl chain of the IL, incompatible with POP, while $C_7\text{O}_3$ is very miscible with POP. A similar effect was presented by our group in our previous publication.²³ The crucial point for the nanocomposite reinforcement consists in the fact that the long alkyl chains of $C_{10}\text{MImBF}_4$ produce a strong nonpolar self-assembly within the epoxy–silica system. Due to these self-assembled alkyl chains of the IL the continuous path of physically interacting species is created in the hybrid; network chain (POP)–(HOSi)silica(SiOH)–(BF_4)MIm(C_{10})–(C_{10})MIm(BF_4)–(HOSi)silica(SiOH)–(POP) network chain (Scheme 2b). This physical crosslinking in the hybrid prepared in the presence of $C_{10}\text{MImBF}_4$ and HCl is responsible for the significant increase



Scheme 2 Physical interactions in the nanocomposite DGEBA-D2000-silica promoted by IL $C_{10}\text{MImBF}_4$. (a) Core-shell structure formed by the interaction of the IL with the silica and (b) the continuous path of physically interacting species in the hybrid in the presence of $C_{10}\text{MImBF}_4$ and HCl ; (epoxy chain)–silica–IL–IL–silica–(epoxy chain).

in modulus. Formation of organized structures in $C_{10}\text{MImBF}_4$ was proved by SAXS. Fig. 4 (curve 6) shows an interference maximum corresponding to the ordered tail-to-tail association of the decyl chains in the neat $C_{10}\text{MImBF}_4$. Due to the low concentration (0.6 wt.%) it cannot be observed in the hybrid. The alkyl chain tail-to-tail association in the organic–inorganic hybrids was reported in the literature.^{27,28}

In addition, these nanocomposites display enhancement in tensile strength and in toughness. The energy to break increases by up to 20 times comparing to the neat brittle DGEBA-D2000 network. The effect of ionic liquids on the tensile mechanical properties of the hybrids will be discussed in the next paper.

Conclusions

The ILs used in this work have been shown to serve as multi-functional agents in synthesis of epoxy-silica nanocomposites. The application of ILs makes it possible to control the silica structure formed by the sol-gel process and the interphase interaction between silica and an epoxy matrix. As a result, the morphology and mechanical properties of the hybrids can be tuned by using different ILs.

Development of the silica structures from TEOS during the sol-gel process under $C_7\text{O}_3\text{MImMeS}$ catalysis follows the trend typical of acid catalysis resulting in small siloxane/silica domains. On the other hand, compact and large clusters are formed in the presence of $C_{10}\text{MImBF}_4$ corresponding to a basic catalysis. The epoxy-silica hybrids formation is governed by the applied IL whereas both the type of the IL's anion and cation influence the morphology and properties. The effect of an anion consists mainly in a catalytic action on the kinetics of the sol-gel process. Both hydrolysis and condensation are promoted by ILs thus leading to the formation of more condensed silica domains in an epoxy matrix. The nanocomposites prepared without a catalyst or in the presence of $C_{10}\text{MImBF}_4$ show a heterogeneous morphology containing large compact silica aggregates, of the size >200 nm, poorly dispersed in the epoxy matrix. The two-step synthesis involving TEOS prehydrolysis in the presence of $C_7\text{O}_3\text{MImMeS}$, however, leads to a fine morphology with well dispersed relatively small (~ 20 – 50 nm) and loose silica aggregates composed of the compact particles. The most efficient hybrid homogenization is achieved by the two-step synthesis using $C_{10}\text{MImBF}_4$ and HCl leading to silica domains of the size ~ 10 nm.

The nanocomposite morphology is crucial for mechanical properties and reinforcement of the epoxy matrix. No reinforcement but plasticization is observed in the case of the heterogeneous nanocomposite prepared under the presence of $C_{10}\text{MImBF}_4$. The more homogeneous hybrid formed by using $C_7\text{O}_3\text{MImMeS}$ shows a very strong interphase interaction between the silica and the epoxy network and a significant increase in rubbery modulus. This is a result of a high SiOH content in the silica structure mainly due to an acid catalytic effect of the MeS anion. On the contrary, the cation effect of the IL $C_{10}\text{MImBF}_4$ is responsible for the significant reinforcement of the hybrid under action of $C_{10}\text{MImBF}_4$ and HCl . The nonpolar interaction between the long C_{10} alkyl chains of the IL results in an ordered structure forming physical crosslinks significantly contributing to an enhancement of the hybrid modulus. All the

morphology control and enhancement of mechanical properties were performed using a very small catalytic amount of IL (0.6 wt.% of the hybrids and 2.5 wt.% of the neat silica system).

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (IAA 400500701), the Academy of Sciences for support in the frame of the Program of international cooperation (M200500903). R. K. D. thanks to the National Council of Scientific and Technological Development (CNPq) of the Brazilian government for the financial support.

Notes and references

- 1 E. Thostenson, C. Li and T. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, 2005, **65**, 491–516.
- 2 Y. Zhou, J. H. Schattka and M. Antonietti, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 477–481.
- 3 R. K. Donato, M. V. Migliorini, M. A. Benvegnú, M. P. Stracke, M. A. Gelesky, F. A. Pavan, C. M. L. Schrekker, E. V. Benvenuti, J. Dupont and H. S. Schrekker, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, **49**, 71–77.
- 4 M. V. Migliorini, R. K. Donato, M. A. Benvegnú, R. S. Gonçalves and H. S. Schrekker, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, **48**, 272–276.
- 5 T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 1015–1060.
- 6 F. Endres and S. Z. Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2101–2116.
- 7 J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667–3692.
- 8 N. H. Kim, S. V. Malhotra and M. Xanthos, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **96**, 29–35.
- 9 T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071–2083.
- 10 J. Dupont and P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2441–2452.
- 11 S. S. Sekhon, J. Park, E. Cho, Y. Yoon, C. Kim and W. Lee, *Macromolecules*, 2009, **42**, 2054–2062.
- 12 J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, **3**, 156–164.
- 13 M. P. Stracke, M. V. Migliorini, E. Lissner, H. S. Schrekker, J. Dupont and R. S. Gonçalves, *Appl. Energy*, 2009, **86**, 1512–1516.
- 14 R. K. Donato, M. V. Migliorini, M. A. Benvegnú, J. Dupont, R. S. Gonçalves and H. S. Schrekker, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, **11**, 1481–1487.
- 15 C. J. Adams, A. E. Bradley and K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.*, 2001, **54**, 679–681.
- 16 Y. Liu, M. Wang, Z. Li, H. Liu, P. He and J. Li, *Langmuir*, 2005, **21**, 1618–1622.
- 17 P. Jiang, J. F. Bertone and V. L. Colvin, *Science*, 2001, **291**, 453–457.
- 18 Y. Zhou, *Curr. Nanosci.*, 2005, **1**, 35–42.
- 19 M. A. M. Rahmathullah, A. Jeyarajasingam, B. Merritt, M. VanLandingham, S. H. McKnight and G. R. Palmese, *Macromolecules*, 2009, **42**, 3219–3221.
- 20 L. Matějka, J. Pleštil and K. Dušek, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **226**, 114–121.
- 21 L. Matějka, K. Dušek, J. Pleštil, J. Kříž and F. Lednický, *Polymer*, 1999, **40**, 171–181.
- 22 L. Matějka, O. Dukh and J. Kolařík, *Polymer*, 2000, **41**, 1449–1459.
- 23 R. K. Donato, M. A. Benvegnú, L. G. Furlan, R. S. Mauler and H. S. Schrekker, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2010, **116**, 304–307.
- 24 C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 243–248.
- 25 H. S. Schrekker, D. O. Silva, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. L. Schrekker, R. S. Gonçalves and J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2008, **19**, 426–433.
- 26 C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press: New York, 1989.
- 27 H. E. Romeo, M. A. Fanovich, R. J. J. Williams, L. Matějka, J. Pleštil and J. Brus, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1435–1443.
- 28 A. Shinjima and K. Kuroda, *Chem. Rec.*, 2006, **6**, 53–63.

4.4 TUNABLE REINFORCEMENT OF EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITES WITH IONIC LIQUIDS

Tunable reinforcement of epoxy-silica nanocomposites with ionic liquids†

Ricardo K. Donato,^{ab} Katarzyna Z. Donato,^a Henri S. Schrekker^b and Libor Matějka^{*a}

Received 10th February 2012, Accepted 19th March 2012

DOI: 10.1039/c2jm30830d

Imidazolium ionic liquids (ILs) have the capacity to exert multiple functions as additives for the formation of epoxy-silica nanocomposites, *via* the simultaneous sol-gel process and epoxy network build-up. This study addresses the effect of ILs on the reinforcement of tensile properties in rubbery epoxy-silica nanocomposites, allowing property tailoring. The use of ILs together with the coupling agent 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GTMS) created a synergic action between physical and chemical interfacial bonding, enabling an increase in toughness without a considerable loss of stiffness. The best tensile property balance was obtained with IL 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate and GTMS. The rubbery nanocomposite produced was remarkably both stiffer and tougher than the unmodified epoxy-silica system, displaying *ca.* 6 times higher modulus and tensile strength as well as more than 10 times higher energy to break.

Introduction

Systems with tailored properties are highlighted in modern materials chemistry. The ability to significantly change polymer properties through small modifications of various parameters is the ideal to be reached. Within this perspective, polymer nanocomposites are advanced materials that meet this requirement. The application of silica nanofillers formed *in situ* by the sol-gel process is a feasible option, where the properties of the silica-containing polymer nanocomposites are mainly governed by the silica structure and the nanocomposite morphology. This process, involving the hydrolysis and polycondensation of alkoxy silane precursors, allows the silica structure control based on the adjustment of reaction conditions, like, for instance: type of catalyst (acidic, basic or nucleophilic), water content, type of solvent and the use of a template. Recently, the application of ionic liquids (ILs) was shown to be a promising strategy for nanocomposite structure control.¹⁻⁴ The ILs also affect the mechanical and thermal properties of polymer nanocomposites by serving as surfactants and improving the dispersion of nanofillers, such as graphene, clay or carbon nanotubes (CNTs), in a polymer matrix. Applications of ILs in polymer electrolyte membranes using protic ionic liquids and graphene;⁵ in polyethylene-clay nanocomposites as a clay modifier instead of quaternary ammonium salts;⁶ and as a dispersant for CNTs in polymer matrices, both using ILs-CNT “bucky gel”⁷ or ILs

covalently attached to the polymer backbone *via* “click chemistry”,⁸ are only a few of the examples.

ILs are organic salts that are in the liquid state at temperatures of 100 °C or below. They present ionic-covalent crystalline structures and differentiated properties such as: insignificant flammability and volatility, high thermal and chemical stability, wide electrochemical windows, good thermal conductivity, and high ionic mobility and stability in the presence of air and moisture.⁹⁻¹² Furthermore, ILs can be used as “molecular templates” in the sol-gel silica process due to their special molecular arrangements. The ILs’ self-organization and selective interaction with substrates and growing particles, provoking their pre-organization, enables silica structure control.^{1,4,13}

Recently, we have prepared epoxy-silica nanocomposites in the presence of ILs as multifunctional agents to control their structure, morphology and thermomechanical properties.⁴ The silica phase was formed *in situ* within the simultaneously built epoxy network by the sol-gel process from tetraethoxysilane (TEOS). Various methylimidazolium based ILs have been shown to serve as catalysts for the sol-gel process, as silica morphology controllers and as surfactants or templates controlling the silica-epoxy interactions. The IL 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate (C₇O₃MImMeS) acts as an acidic catalyst, promoting fine nanocomposite morphology with well dispersed silica nanodomains. This IL promoted reinforcement of the nanocomposite, *i.e.* an increase in the rubbery modulus. The best hybrid system homogenization, however, was achieved by using IL 1-*n*-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C₁₀MImBF₄) in the presence of HCl. This nanocomposite showed the most significant modulus enhancement due to physical crosslinking by the ordered domains of the IL decyl-substituents.⁴

^aInstitute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovský Sq. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic. E-mail: matejka@imc.cas.cz; Fax: +420 296809410

^bLaboratory of Technological Processes and Catalysis, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre-RS, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c2jm30830d

Preliminary results have proven also an effect of ILs on the enhancement of ultimate tensile properties, including the toughness of the rubbery epoxy nanocomposites. The reinforcement of elastomers by *in situ* formed silica and their tensile properties were described by Mark¹⁴ and Bokobza.¹⁵ The *in situ* generation of silica in the poly(dimethylsiloxane) networks and in natural rubber resulted in organic–inorganic hybrids with increased modulus and tensile strength as well as a high finite extensibility. Generally, rubber reinforcement is defined as a simultaneous increase in stiffness (modulus), tensile strength, finite extensibility and toughness. The modulus enhancement is given by (a) the hydrodynamic effect of hard filler particles in a soft matrix,¹⁶ which refers to strain amplification (internal local strain is higher than the external one) due to the presence of inextensible particles and by (b) interphase filler–matrix interactions leading to the immobilization of the interfacial polymer layer, thus increasing the effective filler volume.^{17,18} The modulus increase by hard fillers, however, is often accompanied by a decrease in the material extensibility and toughness. Hence, the challenge of this approach consists in the optimization of the balance between stiffness, strength and toughness.

In the case of composites, the morphology involving size of the inorganic filler phase and homogeneity of its dispersion in a matrix is of high importance. Moreover, the organic–inorganic interface plays a crucial role. The modification of a nanofiller surface to improve its dispersion and strengthen the interphase interactions results in the enhancement of the nanocomposite's mechanical properties. Coupling agents, such as 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GTMS) or amino-propyltrimethoxysilane are often used to increase the interaction in epoxy-silica nanocomposites, leading to system homogenization and improved mechanical properties, mainly in glassy epoxy thermosets.^{19,20}

In this paper we have studied the effect of ILs and GTMS on the tensile properties (Young's rubbery modulus (E), tensile strength (σ_b), elongation at break (ϵ_b), *i.e.* material extensibility, and toughness) of epoxy-silica nanocomposites. The rubbery epoxy network DGEBA-poly(oxypropylene)diamine (Jeffamine D2000) was reinforced with silica formed *in situ* from TEOS and GTMS, used as a coupling agent to strengthen the interface interaction. Within this context, the novelty of this paper consists in applying ILs to enhance and balance the tensile properties of the corresponding elastomer nanocomposites. The ILs $C_7O_3MImMeS$ and $C_{10}MImBF_4$ as well as 1-*n*-hexyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ($C_6MImMeS$) were applied as multifunctional agents.

The unique and efficient way of morphology and interface interaction control by ILs and GTMS afforded nanocomposites with remarkably enhanced tensile mechanical properties. As a result, the nanocomposites involving an optimal GTMS content showed well-balanced tensile behavior, including a significant increase in both modulus and toughness.

Experimental

Materials

Organic system components. The epoxy network was prepared by curing the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)

based resin, Epilox A 19-03 (Leuna–Harze GmbH) with poly(oxypropylene)diamine, Jeffamine® D2000 ($M = 1970$) (Huntsman Inc.). The equivalent weights of the epoxy group in DGEBA and the NH group in Jeffamine® D2000 were, respectively, $E_E = 187 \text{ g mol}^{-1}$ epoxy groups and $E_{NH} = 492 \text{ g mol}^{-1}$ NH groups.

Inorganic system components. Tetraethoxysilane (TEOS) and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GTMS) were used as received (Fluka).

IL synthesis

Three ILs were synthesized through halide-free methodologies, as described in the literature:^{21,22} $C_{10}MImBF_4$, $C_7O_3MImMeS$ and $C_6MImMeS$ (Fig. 1). The purity of the synthesized ILs was checked by ¹H- and ¹³C-NMR (see supplementary information†).

Synthesis of the epoxy-silica nanocomposites

The nanocomposites were prepared from a stoichiometric mixture of the organic components, DGEBA and D2000 (the ratio of functionalities $C_{NH} : C_{epoxy} = 1 : 1$) and the inorganic phase components, TEOS, GTMS and H_2O . HCl and/or IL were used as the catalyst/additive where indicated. The hybrids were synthesized at the ratios of functionalities DGEBA : D2000 : TEOS = 1 : 1 : 6 (TEOS is a tetrafunctional reagent with respect to the sol–gel process). This composition corresponds to ~11 wt% of silica (*i.e.* around 5 vol%) according to the TGA analysis.

The hybrids modified with the coupling agent GTMS were prepared by substituting a fraction of DGEBA by GTMS while keeping the epoxy groups' concentration constant and the total ratio of functionalities stoichiometric. The content of GTMS (x) in the nanocomposite synthesis was characterized by the fraction of epoxy groups of DGEBA replaced by GTMS:

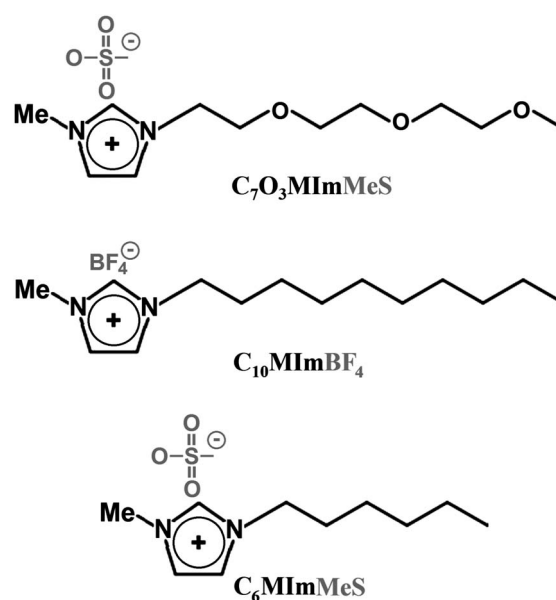


Fig. 1 Structure of the ILs prepared and studied in this work.

$$x = \text{epoxy (GTMS)} / [\text{epoxy (DGEBA)} + \text{epoxy (GTMS)}] \quad (1)$$

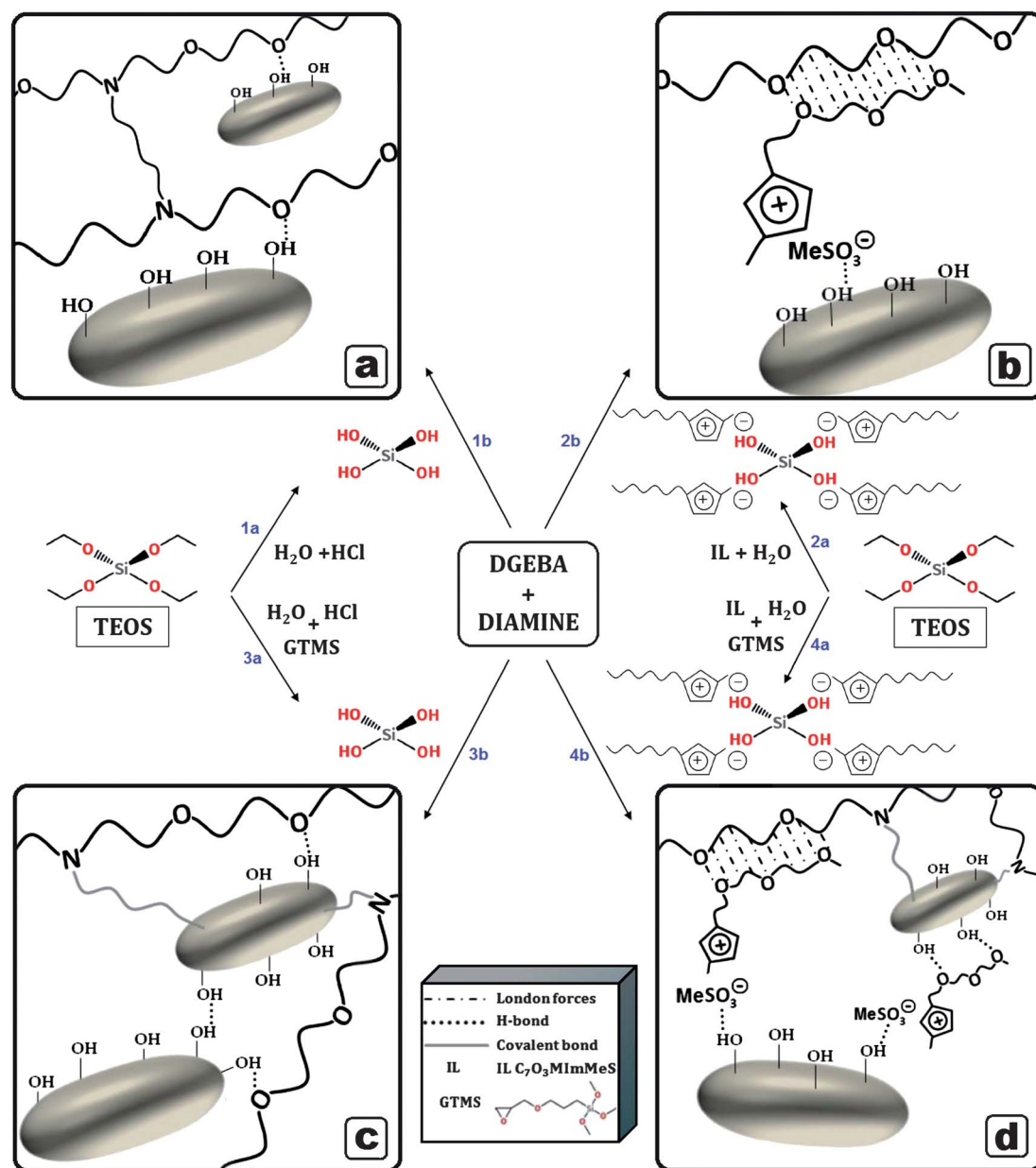
The composition of the nanocomposites involving 10–60 mol % of epoxy groups from GTMS: $x = 0.10\text{--}0.60$, corresponds to 0.5–3.0 wt% of silsesquioxane structures under a complete GTMS hydrolytic condensation.

Two synthetic procedures were employed.^{18,23,24}

One-step procedure. The reaction components, both organic and inorganic, were mixed and reacted. The system was kept for 2 h at 60 °C, heated to 130 °C for 2 days and post-cured and dried under vacuum at 150 °C for 2 h.

Two-step procedure with pre-hydrolyzed TEOS. The different applied approaches of this synthetic strategy are demonstrated in Scheme 1. (1) TEOS was pre-hydrolyzed in the presence of HCl (reaction 1a) and/or IL (reaction 2a) at room temperature for 1 h. (2) The pre-hydrolyzed TEOS with (reaction 2b) or without ILs (reaction 1b) was mixed with the organic phase components DGEBA and D2000 and the subsequent curing procedure was the same as in the case of the one-stage process.

The systems were mechanically stirred during the whole synthesis process, up to the curing stage when they were transferred to a Teflon wafer mold and cured to form 2 mm thick



Scheme 1 Applied synthetic approaches for the preparation of epoxy-silica nanocomposites and generalized representation of the corresponding network interphase interactions: (a) systems without and (b) with IL C₇O₃MImMeS, and (c) with GTMS in the absence and (d) presence of IL C₇O₃MImMeS.

samples. Both nanocomposites prepared in the one-step and two-step procedures without the addition of ILs were used as the references.

Two-step procedure with pre-hydrolyzed TEOS and GTMS. TEOS and GTMS were mixed and subjected to the same procedure as the two-step process without GTMS, with (reactions 4a and 4b) or without IL (reactions 3a and 3b).

The ILs were applied only in the two-step procedure, with and without GTMS, and the final system contained ~0.6 wt% of IL.

Due to the broad range of variables applied in the synthesis of the hybrids, a sample codification was used where necessary. The neat epoxy is referred to as **a**; the one-step and two-step process hybrids without IL as **b** and **c**, respectively; the two-step process in the presence of the ILs $C_7O_3MImMeS$, $C_{10}MImBF_4$ and $C_6MImMeS$ as **d**, **e** and **f**, respectively; the number following the sample code refers to the applied GTMS percentage and the asterisk (*) is used for samples without application of TEOS; e.g., sample **d60*** refers to the nanocomposite prepared by the two-step process in the presence of IL $C_7O_3MImMeS$, addition of 60% of GTMS and with no TEOS applied.

Methods

Small-angle X-ray scattering (SAXS). The experiments were performed using a pinhole camera (Molecular Metrology SAXS System) attached to a microfocussed X-ray beam generator (Osmic MicroMax 002) operating at 45 kV and 0.66 mA (30 W). The camera was equipped with a multiwire, gas-filled area detector with an active area diameter of 20 cm (Gabriel design). Two experimental setups were used to cover the q range of 0.004–1.1 \AA^{-1} , where $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ (λ is the wavelength and 2θ is the scattering angle). The scattering intensities were placed on an absolute scale using a glassy carbon standard. The nanocomposites were measured as thin films.

Dynamic mechanical analysis (DMA). A Rheometer ARES (Rheometric Scientific) was used to follow the dynamic mechanical behavior of the networks. The temperature dependence of the complex shear modulus of rectangular samples was measured by oscillatory shear deformation at a frequency of 1 Hz and a heating rate 2 $^\circ\text{C min}^{-1}$.

Tensile tests. Tensile tests were carried out at 22 $^\circ\text{C}$ using an Instron 5800 apparatus at a crosshead speed of 1 mm min^{-1} . At least five dumb-bell shaped specimens were tested for each sample. The Young's modulus, E , the stress to break, σ_b , and elongation to break, ϵ_b , were evaluated. In addition, the energy to break obtained from the area under the stress–strain curve was determined as a standard measure of the elastomer toughness.

For the Mullins-type experiments a set of extension–retraction cycles was carried out. After each cycle the specimen was kept at rest for ~15–30 min to reach a quasi-equilibrium state. The tension set, however, was not removed before the subsequent extension.

Results and discussion

The tensile properties of the epoxy-silica elastomer nanocomposites strongly depend on the system morphology and interfacial interactions. Therefore, a key point to enhance the mechanical properties consists of the control of the structure and morphology. As it was previously determined, such control can be achieved by the nanocomposite synthesis procedure,^{23,24} applying either the GTMS coupling agent^{19,20} or ILs.⁴

Formation and morphology of epoxy-silica nanocomposites

The epoxy-silica nanocomposites were prepared by the simultaneous build-up of the rubbery epoxy-amine network DGEBA-D2000 and the silica phase formation from TEOS using the sol–gel process. The incorporation of *in situ* produced silica leads to the reinforcement of the epoxy network with dependence on the resulting nanocomposite morphology determined by the sol–gel reaction conditions.^{18,25} The one-step polymerization leads to a relatively heterogeneous system with large silica domains (~100–300 nm in diameter) dispersed in the matrix. On the contrary, a fine nanostructured silica morphology (~50–100 nm) is formed under the two-step polymerization due to a stronger epoxy-silica interphase interaction that improves the system compatibility.^{4,24} This is a result of acid catalysis promoting the formation of high silanol (SiOH) contents in the growing and final silica structure. The silanols enable H-bond interactions with the epoxy network involving polyoxypropylene (POP) chains (Scheme 1a).^{24,25}

The final structure, morphology and interface interactions of the epoxy-silica nanocomposites were modified and tuned by using ILs and the coupling agent GTMS. Previously, we reported a very fine morphology and a homogeneous silica dispersion in an epoxy matrix achieved by the application of the ILs $C_7O_3MImMeS$ (size of silica domains ~20–50 nm in diameter) and $C_{10}MImBF_4$ in the presence of HCl (size < 10 nm).⁴ Scheme 1b shows the effect of $C_7O_3MImMeS$ on the epoxy–silica interface and the compatibilization of the system. Scheme 1c displays the structure of a nanocomposite prepared by using GTMS to form covalent bonding between the silica and epoxy phases. GTMS is incorporated in the epoxy-amine network by the reaction of the glycidyl group with amine, while the methoxy-silane groups undergo hydrolytic condensation to form silsesquioxane (SSQO) domains. The process of GTMS incorporation in the epoxy network is quite complex and depends on the catalysis of the sol–gel reactions. In our case, GTMS was pre-hydrolyzed under acid catalysis in the first step to produce low molecular weight SSQO oligomers with pendant epoxy groups. In the second step (see Experimental section) a fast condensation occurs due to basic catalysis of the reaction mixture by amine D2000, resulting in the formation of polyhedral cage-like poly-SSQO structures with emanating epoxy groups.^{26,27} Only then does the slower epoxy–amine reaction becomes operative. The epoxy-amine network is formed and the epoxy functionalized SSQO clusters are covalently bound to the network.²⁸ Co-condensation of the SSQO structures with the silica domains formed from TEOS results in a better nanosilica dispersion. The SAXS profiles in Fig. 2 show homogenization of the epoxy-silica nanocomposite by using GTMS. The profiles of the silica or

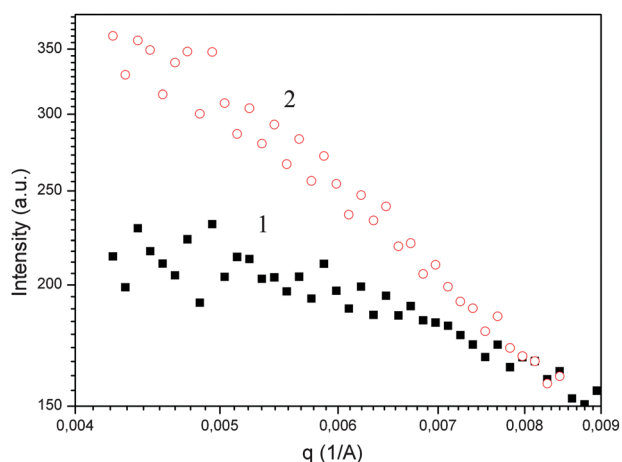


Fig. 2 SAXS diffractograms of epoxy-silica nanocomposites with IL $C_7O_3MImMeS$: (1) with and (2) without GTMS.

silica/SSQO clusters belong to the systems formed in the presence of IL $C_7O_3MImMeS$ with and without the addition of 20% GTMS. The levelling off of the intensity curve at low scattering angles in the GTMS containing nanocomposite proves the presence of smaller scattering objects (silica/SSQO domains). This system's interphase interactions are demonstrated in Scheme 1d.

Tensile properties

Table 1 and Fig. 3 summarize and represent the tensile properties of all studied epoxy materials. Fig. 4 characterizes the stress-strain tensile behavior dependencies on the synthesis procedure, as well as on the application of GTMS and ILs. The slope of the curves at a low strain is proportional to the modulus and the area under the curve corresponds to the energy to break.

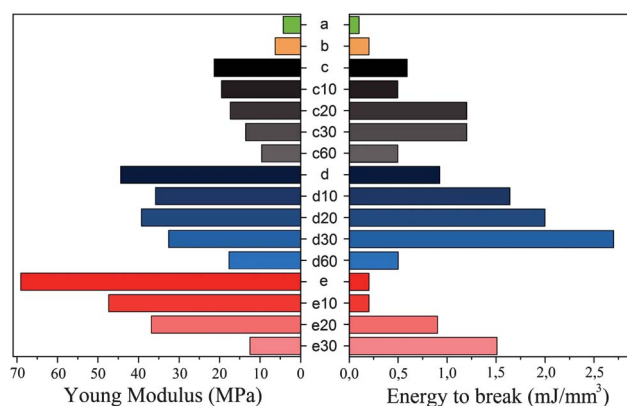


Fig. 3 Tensile property trends: Young's modulus and energy to break of (a) neat epoxy; (b) one-step processed hybrid; (c) two-step processed hybrid with (c10) 10, (c20) 20, (c30) 30 and (c60) 60% of GTMS; (d) hybrid formed by adding IL $C_7O_3MImMeS$ with (d10) 10, (d20) 20, (d30) 30 and (d60) 60% of GTMS; and (e) hybrid formed by adding IL $C_{10}MImBF_4$ with (e10) 10, (e20) 20 and (e30) 30% of GTMS.

The neat epoxy network DGEBA-D2000 showed poor elastomeric tensile properties and a relatively low extensibility (Fig. 4, curve a). The elongation at break reached only 22%. This is a result of a high crosslinking density and short elastically active network chains, $M_C \approx 2000$. The incorporation of an *in situ* formed hard nanosilica phase led to the reinforcement of the rubbery epoxy system (Fig. 4, curve b). The tensile modulus (E) and tensile strength (stress at break) as well as the elongation at break (extensibility) and energy to break, characterizing the material toughness, increased in the one-step formed nanocomposite. The two-step synthesis procedure was more efficient for the tensile property enhancement (Fig. 3 and Fig. 4, curve c) due to the homogeneous formation of smaller silica domains. The system was stiffer but showed a lower extensibility than that

Table 1 Tensile properties of the epoxy-silica/SSQO nanocomposites

Entry	Sample ^a	E/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break (%)	Energy to break/ $mJ\ mm^{-3}$
1	a	4.3 ± 0.2	0.8 ± 0.1	22 ± 2	0.10 ± 0.02
2	b	6.3 ± 0.3	1.3 ± 0.3	25 ± 5	0.2 ± 0.1
3	c	21.9 ± 1.8	4.3 ± 0.4	24 ± 2	0.6 ± 0.1
4	c10	19.7 ± 1.3	3.5 ± 0.6	19 ± 3	0.5 ± 0.1
5	c20	17.4 ± 1.0	5.1 ± 0.1	42 ± 4	1.2 ± 0.1
6	c30	13.6 ± 0.4	5.2 ± 0.6	42 ± 6	1.2 ± 0.3
7	c60	9.7 ± 0.1	2.8 ± 0.3	30 ± 3	0.5 ± 0.1
8	c60*	1.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	33 ± 7	0.09 ± 0.03
9	d	44.4 ± 0.8	8.0 ± 0.5	20 ± 1	0.9 ± 0.1
10	d10	35.9 ± 1.0	6.6 ± 0.5	35 ± 8	1.6 ± 0.6
11	d20	39.3 ± 3.0	8.0 ± 1.0	37 ± 5	2.0 ± 0.4
12	d30	32.6 ± 1.0	7.5 ± 0.5	51 ± 9	2.7 ± 0.7
13	d60	17.7 ± 0.6	3.7 ± 0.3	24 ± 3	0.5 ± 0.1
14	d60*	1.4 ± 0.03	0.6 ± 0.1	54 ± 9	0.2 ± 0.1
15	e	69.1 ± 11.5	3.7 ± 0.8	7 ± 2	0.2 ± 0.1
16	e10	47.4 ± 9.0	3.3 ± 1.6	9 ± 4	0.2 ± 0.1
17	e20	36.9 ± 5.5	5.6 ± 1.0	24 ± 3	0.9 ± 0.3
18	e30	12.5 ± 0.7	4.2 ± 0.5	53 ± 7	1.5 ± 0.3
19	f	37.4 ± 0.8	6.3 ± 0.3	41 ± 6	2.0 ± 0.4

^a (a) neat epoxy; (b) one-step process hybrid; (c) two-step process hybrid with (c10) 10, (c20) 20, (c30) 30 and (c60) 60% of GTMS; (d) hybrid formed by adding IL $C_7O_3MImMeS$ with (d10) 10, (d20) 20, (d30) 30 and (d60) 60% of GTMS; (e) hybrid formed by adding IL $C_{10}MImBF_4$ with (e10) 10, (e20) 20 and (e30) 30% of GTMS; and (f) hybrid formed adding IL $C_6MImMeS$. The asterisk (*) is used for the samples without application of TEOS.

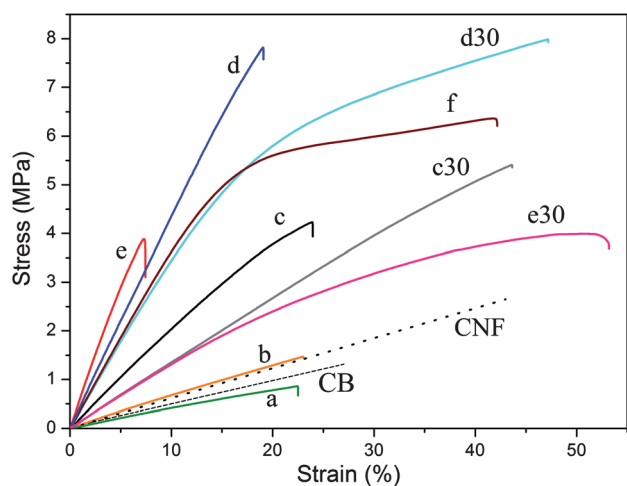


Fig. 4 Stress–strain curves of (a) neat epoxy; (b) one-step processed hybrid; (c) two-step processed hybrid with (c30) 30% of GTMS; (d) hybrid formed by adding IL $C_7O_3MImMeS$ with (d30) 30% of GTMS; (e) hybrid formed by adding IL $C_{10}MImBF_4$ and HCl with (e30) 30% of GTMS; (f) hybrid formed by adding IL $C_6MImMeS$ and comparative literature sample of DGEBA-D2000 reinforced with (CNF) carbon nanofiber.²⁹

obtained by the one-step procedure. The modulus and tensile strength increased as a result of a strong silica-epoxy interphase interaction, leading to the immobilization of a fraction of the network chains. This immobilized polymer layer at the interface increases the effective filler content. Moreover, some fraction of the continuous silica phase was formed in the system. Both these effects contributed to the nanocomposite reinforcement but also caused the decrease of the material finite extensibility.¹⁸ The modulus, tensile strength and energy to break increased about 5 times in the two-step nanocomposite in comparison to the neat epoxy network.

The silica reinforcement effect in the rubbery epoxy DGEBA-D2000 nanocomposites can be compared to the effect of carbon black (CB) and carbon nanofibers (CNF), as determined by Chazeau *et al.*²⁹ The filler loading was somewhat lower (around 3 vol%, compared to ours, ~5 vol%), however, on the other hand, the crosshead speed of the tensile tests was higher (5 mm min⁻¹) with respect to the ones presented in this article (1 mm min⁻¹), leading to a higher measured strength. The carbon based fillers do not interact with the epoxy matrix and the extent of reinforcement is similar to that presented by the one-step synthesis (Fig. 4, curve b vs. CB and CNF). While the moduli differ only slightly, the material extensibility increases in the order of the systems; one-step epoxy-silica < epoxy-CB < epoxy-CNF. The “two-step nanocomposite” (curve c), however, showed a remarkably higher stiffness (modulus) and tensile strength than the carbon composites. Furthermore, this nanocomposite displayed similar toughness to the epoxy-CNF system despite a lower extensibility.

Introducing GTMS in the epoxy-silica nanocomposite was found to increase extensibility (Fig. 4, curve c vs. c30). The effect of GTMS on the nanocomposite tensile properties was characterized by a decrease in the modulus and an increase in the elongation at break and toughness at low and medium GTMS concentration (Fig. 3). At a high GTMS content, however, all

properties were considerably worsened. Very poor tensile behavior was determined in the system containing 60 mol% of epoxy groups from GTMS, $x = 0.60$. Altogether, both the elongation at break and toughness as well as the tensile strength showed a maximum at the optimum 20–30 mol% of GTMS epoxy groups, which corresponds to the substitution of 20–30 mol% of DGEBA epoxy groups with GTMS (1.0–1.5 wt% SSQO domains). The epoxy nanocomposite involving an optimal GTMS amount displayed the same extensibility as the epoxy-CNF system but by a 100% higher modulus, as well as tensile strength and energy to break.

Such tensile behavior results from the competing GTMS effects on the nanocomposite properties. The SSQO nanodomains formed by the sol–gel process serve as nanofillers, reinforcing the organic matrix. Moreover, the coupling agent GTMS improves the system homogeneity and enhances the interfacial interactions (Fig. 2). On the contrary, however, the crosslinking density of the epoxy-amine network is decreased. The epoxy groups issuing from the SSQO clusters, acting as polyhedral network junctions, are closely packed and because of steric reasons both hydrogens from an amino group of the D2000 diamine react with the epoxy groups from the same cluster. Due to this intramolecular reaction the tetrafunctional diamine becomes bifunctional.³⁰ Moreover, part of the sterically hindered epoxy groups remain unreacted as determined by Macan *et al.*³¹ As a result, the network crosslinking density is diminished and the modulus decreases. Replacing the rigid DGEBA with GTMS produces the SSQO domains with dangling flexible glycidylpropyl substituents thus turning the system less stiff and more ductile.

The weight fraction of SSQO domains in the nanocomposites was relatively low (0.5–3.0 wt%) compared to the TEOS nanosilica amount (~11 wt%). Therefore, the reinforcing effect of the SSQO nanostructures was not as important with respect to the nanosilica filler formed from TEOS. This was evidenced by the fact that the tensile properties of the nanocomposites prepared in the absence of TEOS were dramatically worse. The modulus in the hybrids with the highest GTMS amount, $x = 0.60$, decreased 6 and 13 times, respectively, in the absence of TEOS (Table 1, entries 7 vs. 8 and 13 vs. 14).

Consequently, the main GTMS effect consisted of the hybrid homogenization and modification of the epoxy network structure, making it more flexible and less stiff. An increase in both the elongation at break and the energy to break by approximately 2 times was determined for the nanocomposites containing 20–30 mol% GTMS, compared to the two-step processed epoxy-silica hybrid (Fig. 4 and Table 1, entry 3 vs. 5 and 6). At the same time, however, the modulus was significantly lowered. Such a loss of the nanocomposite stiffness can be compensated by ILs showing a considerable stiffening effect. Previously, it was proven that ILs $C_7O_3MImMeS$ (with or without HCl) and $C_{10}MImBF_4$ (with HCl) strongly enhance the modulus of epoxy-silica nanocomposites.⁴ A low IL content of just ~0.5 wt% was sufficient for increasing the shear modulus by an order of magnitude.

Fig. 4 illustrates the high initial slopes of the stress–strain curves of the $C_7O_3MImMeS$ (curve d), $C_{10}MImBF_4$ (curve e) and $C_6MImMeS$ (curve f) containing systems. The application of IL $C_{10}MImBF_4$, in a synergic action with HCl (two-step process), led to the most stiff but brittle material. The tensile modulus E of

the nanocomposite increased by more than 200% with respect to the hybrid prepared without IL by the two-step process (Table 1, entry 15 vs. 3). However, the material exhibited a small elongation at break and low toughness. In our previous paper we proposed that the high modulus could be the result of physical crosslinking due to self-assembly of the IL C_{10} -chains.⁴ The low extensibility of the system is a consequence of the very high crosslinking density. Very promising and better balanced tensile properties were achieved by using IL $C_7O_3MImMeS$. The corresponding nanocomposite displayed an enhancement of the modulus ($\sim 100\%$), strength ($\sim 100\%$) and energy to break ($\sim 50\%$) when compared to the best previously obtained IL free system (two-step). Due to the IL promoted acid catalyzed sol-gel process, the silica structure was formed with a high SiOH content strongly interacting with the epoxy matrix (through H-bonding with a POP based network chain) thus increasing the modulus. Moreover, the IL $C_7O_3MImMeS$ acted as a system compatibilizer in which the IL anion interacted with the OH-groups on the silica surface, while the cation side-chain interacted with the epoxy network chains (Scheme 1b). Due to this compatibilization an enhancement of the silica-epoxy interaction occurs and the modulus further grows. The resulting dynamic interphase interaction undergoes a breaking-formation process under stress, which was responsible for the enhanced ductility of the system.

Combining the reinforcing effect of ILs with the GTMS toughening effect resulted in well-balanced tensile properties. Consequently, by a combination of GTMS and different ILs one can tune and balance the tensile properties of the epoxy-silica nanocomposites to reach the required stiffness and toughness.

The stiff and brittle " $C_{10}MImBF_4-HCl$ nanocomposite" was toughened by GTMS. This hybrid presented a very high elongation at break, but the modulus drop was too pronounced in this case (Fig. 4, curve e30). GTMS modified the network structure and likely caused perturbation and destabilization of the reinforcing IL C_{10} -chain self-assembly. In contrast, Fig. 3 and 4 showed that the IL $C_7O_3MImMeS$ is more suitable in combination with GTMS, providing better balanced tensile properties. This strategy yielded materials with very high toughness, while keeping a considerably high modulus and a very high strength (Table 1, entries 10–12). The best balanced tensile properties were achieved in the nanocomposites prepared using IL $C_7O_3MImMeS$ with an optimum GTMS content of 20–30 mol%. The stress-strain curve d30 in Fig. 4 illustrates stress softening at about 20% elongation, reflecting breakage of silica-epoxy interphase interaction modified with the IL. The silica debonding and plastic yield of the interphase is assumed to be the reason for the strongly enhanced toughness. These nanocomposites displayed a modulus, tensile strength and energy to break higher by $\sim 450\%$, $\sim 500\%$ and more than one order of magnitude, respectively, compared to the one-step epoxy-silica hybrid (Table 1, entry 2 vs. 12). One should keep in mind that the one-step hybrid shows a comparable performance to both epoxy-CB and epoxy-CNF nanocomposites. Comparison to the unmodified epoxy network DGEBA-D2000 is impressive; the optimized hybrid exhibited almost a one order of the magnitude higher modulus and tensile strength, and more than 25 times higher energy to break (Table 1, entry 1 vs. 12). One has to take into account the poor properties of the neat network.

In order to gain deeper insight into the tensile behavior of our systems we have performed experiments showing the prestrain-induced softening denoted as the Mullins effect. The Mullins-type stress-softening is assumed to result from a stress-induced nanofiller cluster breakdown³² or the disruption of matrix-filler bonds.³³ The sample underwent an extension-retraction cycle and after a certain time at rest, to allow a partial system relaxation, the specimen was stretched in the second cycle to a higher strain than in the previous one, and so on. A set of extension-retraction cycles to the strain $\epsilon = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ was carried out up to rupture of the specimen as shown in Fig. 5 for the nanocomposite prepared in the presence of IL $C_7O_3MImMeS$ and 30 mol% GTMS. The sample prestrained up to a certain strain shows a softening in the next extension. This is a result from the breaking and slipping of the silica-epoxy contacts occurring during the prestrain. It implies that the original silica-epoxy interphase has not been restored during the relaxation at rest. The effect is most pronounced at the highest prestrain, $\epsilon = 0.40$. The stress-strain curve displays a significant hysteresis in the corresponding extension-retraction cycle as a result of the stress softening and a highly retarded elastic response of the viscoelastic polymer. The hysteresis is attributed to the energy dissipated by the material during deformation. The sample exhibits a plastic permanent deformation (tension set) remaining at the end of the cycle despite a partial relaxation during the interval at rest. This tension set increases in each cycle, reaching 7% after the last prestrain. The Figure shows that small elongations ($\epsilon = 0.05$ and 0.10) and the respective corresponding stresses ($\sigma \sim 2$ MPa and 3.5 – 4 MPa) induced very small tension sets (0.2% and 1%, respectively) and no significant hysteresis. Only prestraining of $\epsilon = 0.20$ and the corresponding stress $\sigma \sim 5$ MPa resulted in a large plastic deformation and hysteresis. Consequently, above the critical stress, at ~ 4 MPa (under experimental conditions at room temperature and a rate of the strain of 1 mm min^{-1} , *i.e.* $\sim 5\% \text{ min}^{-1}$) the interphase contacts broke down and slid giving rise to a pseudo-yield phenomenon and the beginning of the stress softening. The local plastic

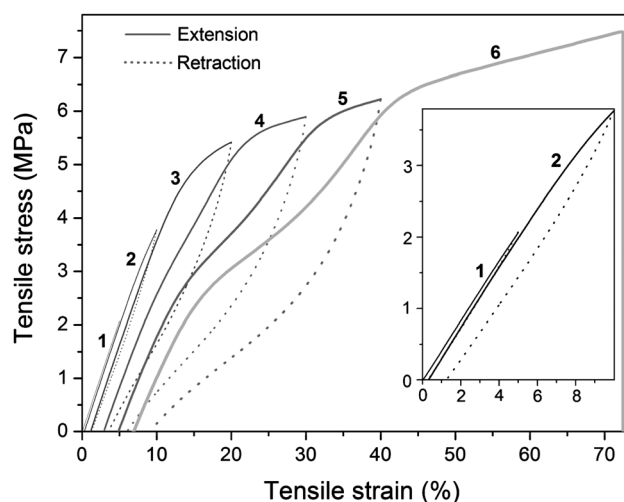


Fig. 5 Mullin-type stress-softening after prestraining of the nanocomposite with IL $C_7O_3MImMeS$ and 30 mol% GTMS. Extension-retraction cycles to $\epsilon = (1) 0.05, (2) 0.10, (3) 0.20, (4) 0.30, (5) 0.40$; and (6) extension until rupture.

deformation, *i.e.* sliding and disruption of the interphase, leads to an increase in the finite extensibility ϵ_b .

The IL $C_6MImMeS$ was not studied before as an additive in the preparation of epoxy-silica nanocomposites. Its application produced a hybrid with considerable toughness enhancement and the best balanced tensile properties among the GTMS-free samples. The hybrid showed a pronounced stress softening resulting in high elongation at break and toughness (Fig. 4, curve f). The observed modulus, tensile strength and elongation at break were almost twice as high, while the energy to break was 3–4 times increased when compared to the two-step nanocomposite (Table 1, entry 3 vs. 19). In general, the MeS based ILs promote a stronger interfacial interaction than the ILs with the BF_4 anion.⁴ Furthermore, the H-bonding strength between the imidazolium cation and the MeS anion is stronger than between the imidazolium cation and the BF_4 anion.²² The higher strength of these physical coordinations could be responsible for the higher toughness in the final nanocomposite (compared to the IL $C_{10}MImBF_4$ nanocomposite). At the same time, the smaller aliphatic C_6 side chain of this IL suggests the formation of a weaker self-assembly arrangement and, consequently, the stiffness was not as high as obtained with the hybrid containing $C_{10}MImBF_4$.

The silica-epoxy interphase interaction was experimentally determined using dynamic mechanical analysis. Fig. 6a shows the loss factor $\tan \delta$ (G''/G') as a function of temperature for the neat

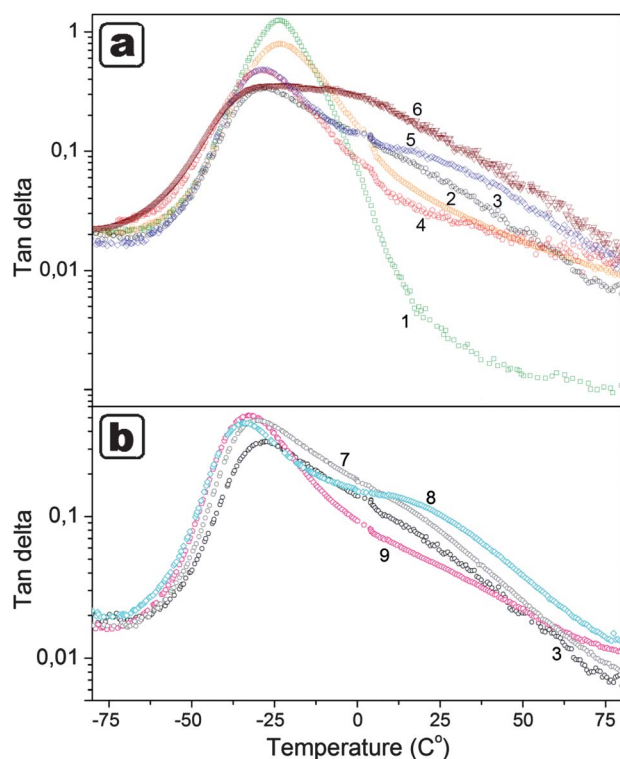


Fig. 6 Loss factor $\tan \delta$ as a function of temperature for (1) the neat DGEBA-D2000 network; nanocomposites obtained by (2) one-step and (3) two-step processes; with ILs (4) $C_{10}MImBF_4 + HCl$, (5) $C_7O_3MImMeS$ and (6) $C_6MImMeS + HCl$ without GTMS (a); also samples (7) two-step process, (8) $C_7O_3MImMeS$ and (9) $C_{10}MImBF_4 + HCl$, all containing 20 mol% GTMS (b).

epoxy network and the epoxy-silica nanocomposites prepared with or without ILs. The main relaxation peak at $T \sim -25$ °C corresponds to the glass transition of the epoxy network. The nanocomposites displayed a decrease in the maximum of the loss factor amplitude, a broadening of the peak towards higher temperatures or even the appearance of a new maximum/shoulder. On the other hand, Table 2 demonstrates that all nanocomposites, with the exception of the “one-step hybrid”, showed a slight shift of T_g (maximum of the peak) to a lower temperature. Such nanocomposite behavior results from two competing nanofiller effects in the polymers. (1) The reduction of chain mobility due to the interaction of the chains with rigid nanostructures and (2) the increase in free volume, leading to the loosened molecular packing of the chains due to the presence of nanostructures. These effects can be described by the two-phase model of polymer dynamics in the polymer hybrids.^{34,35} One phase of the nanocomposite exhibits faster and the second phase shows slower chain dynamics with respect to the polymer matrix.

The diminishing of the amplitude of the loss factor corresponds to a reduced content of free unrestricted epoxy chains. The peak broadening characterizes a distribution of chains with reduced mobility and the new peak at higher temperature is assigned to the network chains strongly immobilized by interaction with the silica phase. Fig. 6a proves that while the interaction is quite weak in the case of the one-step hybrid (mild decrease in amplitude with respect to the neat network, narrow peak), the two-step nanocomposite exhibits a strong chain mobility reduction reflected by a loss factor shoulder at $T = 25$ °C.⁴ Fig. 6a shows that the nanocomposites formed in the presence of MeS based ILs $C_7O_3MImMeS$ and $C_6MImMeS$ display the lowest amplitude at the maximum $\tan \delta$ and the most pronounced peak broadening, as well as a shoulder appearing at higher temperature. This is evidence of the effect of these ILs in promoting the silica-epoxy interfacial interaction. The strongest physical dynamic interaction, in the case of $C_6MImMeS$, is most likely responsible for the high toughness of the corresponding nanocomposite. In contrast, the narrow loss factor peak of the nanocomposite prepared in the presence of IL $C_{10}MImBF_4$ and HCl indicates a much weaker interface interaction leading to a low ductility.

On the contrary, a good dispersion of the silica nanostructures within the network leads to an increase in the free volume and an enhancement of the mobility of a fraction of chains, resulting in

Table 2 T_g values of the epoxy-silica/SSQO nanocomposites

Sample ^a	$T_g/^\circ C^b$	Curve ^c
a	-23	1
b	-23	2
c	-27	3
d	-28	5
e	-28	4
c20	-30	7
d20	-34	8
e20	-33	9

^a The same codes as described in Table 1 footnote. ^b Evaluated from maximum $\tan \delta$ peak, measurement at 1 Hz frequency. ^c Related curves in Fig. 6.

a glass transition temperature decrease. The results in Table 2 indicate that the better silica dispersion and the finer morphology, the larger the shift to lower T_g values. Mainly the system compatibilization and the silica dispersion, by using the coupling agent GTMS and by combination of GTMS with ILs, brings about a pronounced drop of T_g (Fig. 6b). This is in addition to the effect of lower chemical crosslinking density due to the presence of GTMS. The SSQO domains formed from GTMS involve flexible linear siloxane sequences and glycidyl-oxypopyl substituents. These relatively soft nanostructures reduce the mobility of the epoxy chains to a smaller extent than do the rigid silica domains formed from TEOS in the case of the two-step nanocomposite. This is revealed in Fig. 6b, showing a higher amplitude of the peak maximum and lower loss factor values at high temperatures in the GTMS containing systems. It is obvious that the free volume effect dominates in this case, contributing to an enhancement of toughness at the expense of stiffness.

The best tensile property enhancements were achieved by introducing GTMS and by the application of MeS anion based ILs. In both cases a remarkable homogenization of the nanocomposite morphology was proven due to a strengthening of the interfacial interaction. The resulting hybrids involve small silica/SSQO nanodomains well dispersed in the epoxy matrix. Therefore, we suppose that the toughening effect is a result of a disruption of the interphase rather than a breakdown of small inorganic clusters.

Conclusions

Ionic liquids (ILs) were used to control the morphology and tensile properties of rubbery epoxy-silica nanocomposites. The interphase silica-epoxy interaction was found to be crucial for both nanocomposite morphology and enhanced tensile properties. Homogenization of the organic-inorganic system and improved dispersion of the silica nanodomains in the epoxy matrix were achieved by the two-step simultaneous polymerization procedure and by introducing the coupling agent GTMS in addition to the application of ILs.

Incorporation of GTMS in the epoxy-silica nanocomposite led to an enhancement of the material extensibility and toughness while the strength and modulus decreased due to a lowering of the crosslinking density. In contrast, application of the ILs $C_7O_3MImMeS$, $C_6MImMeS$ and $C_{10}MImBF_4$ with HCl resulted in a significant stiffening of the system. The strong interphase interactions in the case of the MeS based ILs and physical crosslinking by self-assembly of the C_{10} or C_6 IL side-chains are the reasons for the high nanocomposite moduli. The very high crosslinking density in the case of the $C_{10}MImBF_4$ containing nanocomposite, however, brought about a significant loss of the extensibility and ductility. Better balanced tensile properties were achieved by application of the IL $C_6MImMeS$, promoting formation of the nanocomposite with a high modulus and tensile strength as well as a high extensibility and toughness.

The materials with the best balanced tensile properties were produced by a combination of ILs and GTMS. The nanocomposite with $C_7O_3MImMeS$ and 20–30% GTMS showed a modulus, tensile strength and energy to break higher by ~450%, ~500% and more than one order of magnitude,

respectively, compared to the unmodified one-step epoxy-silica hybrid. The reinforcement of the epoxy elastomer DGEBA-D2000 with silica, GTMS and ILs was found to be much more efficient than the application of carbon black or carbon nanofibers (CNF) described in the literature.²⁹ The optimal epoxy-silica nanocomposites show 7–8 times higher modulus and 2–3 times higher tensile strength and energy to break compared to the epoxy-CNF system. The enhanced toughness of the modified epoxy-silica nanocomposites is a result of a stress-induced disruption of the strong silica-epoxy interaction and sliding at the interphase layer resulting in a plastic yield.

Altogether, the application of ILs and GTMS enabled the tuning of the tensile properties from stiff quasi-brittle materials in the case of the epoxy-silica hybrid with $C_{10}MImBF_4$ up to the very tough hybrid prepared by using $C_7O_3MImMeS$ in synergy with GTMS. This use of ILs as property tuning additives proved to be a step further for the preparation of advanced materials with a high modulus and a tunable balance between stiffness and toughness.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Grant Agency of the Czech Republic (P108/12/1459) and the Academy of Sciences of the Czech Republic for support in the frame of the Program of International Cooperation (M200500903). R. K. D. is grateful to the National Council of Scientific and Technological Development (CNPq) of the Brazilian government for the financial support.

Notes and references

- 1 Y. Zhou, J. H. Schattka and M. Antonietti, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 477–481.
- 2 R. K. Donato, M. V. Migliorini, M. A. Benvegnú, M. P. Stracke, M. A. Gelesky, F. A. Pavan, C. M. L. Schrekker, E. V. Benvenuti, J. Dupont and H. S. Schrekker, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, **49**, 71–77.
- 3 M. V. Migliorini, R. K. Donato, M. A. Benvegnú, R. S. Gonçalves and H. S. Schrekker, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, **48**, 272–276.
- 4 R. K. Donato, L. Matějka, H. S. Schrekker, J. Pleštil, A. Jigounov, J. Brus and M. Šlouf, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 13801–13810.
- 5 Y. Ye, C. Tseng, W. Shen, J. Wang, K. Chen, M. Cheng, J. Rick, Y. Huang, F. Chang and B. Hwang, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 10448–10453.
- 6 S. Livi, J. Duchet-Rumeau, T. Pham and J. F. Gérard, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **349**, 424–433.
- 7 T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa, T. Inabe and T. Aida, *Small*, 2006, **2**, 554–560.
- 8 R. Mincheva, F. Meyer, P. Verge, J. Raquez, L. Billiet, F. DuPrez and P. Dubois, *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**, 1960–1964.
- 9 J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667–3692.
- 10 N. H. Kim, S. V. Malhotra and M. Xanthos, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **96**, 29–35.
- 11 T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071–2083.
- 12 J. Dupont and P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2441–2452.
- 13 R. K. Donato, M. V. Migliorini, M. A. Benvegnú, J. Dupont, R. S. Gonçalves and H. S. Schrekker, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, **11**, 1481–1487.
- 14 J. Wen and J. E. Mark, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **58**, 1135–1145.
- 15 L. Bokobza and J. P. Chauvin, *Polymer*, 2005, **46**, 4144–4151.
- 16 G. Heinrich, M. Klüppel and T. A. Vilgis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, **6**, 195–203.
- 17 A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, 1978, **51**, 437–519.
- 18 L. Matějka, O. Dukh and J. Kolařík, *Polymer*, 2000, **41**, 1449–1459.

- 19 L. Mascia, L. Prezzi and B. Haworth, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 1145–1155.
- 20 M. Battistella, M. Cascione, B. Fiedler, M. H. H. Wichmann, M. Quaresimin and K. Schulte, *Composites, Part A*, 2008, **39**, 1851–1858.
- 21 H. S. Schrekker, D. O. Silva, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. L. Schrekker, R. S. Gonçalves and J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2008, **19**, 426–433.
- 22 C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 243–248.
- 23 L. Matějka, J. Pleštil and K. Dušek, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **226**, 114–121.
- 24 L. Matějka, K. Dušek, J. Pleštil, J. Kříž and F. Lednický, *Polymer*, 1999, **40**, 171–181.
- 25 L. Matějka, in *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*, Springer Verlag, New York, 2009, p. 3–85.
- 26 L. Matějka, O. Dukh, J. Brus, W. J. Simonsick and B. Meissner, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **270**, 34–47.
- 27 L. Matějka, O. Dukh, D. Hlavatá, B. Meissner and J. Brus, *Macromolecules*, 2001, **34**, 6904–6914.
- 28 L. Matějka, O. Dukh, B. Meissner, D. Hlavatá, J. Brus and A. Strachota, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7977–7985.
- 29 P. Richard, T. Prasse, J. Y. Cavaillé, L. Chazeau, C. Gautier and J. Duchet, *Mater. Sci. Eng.*, 2003, **A352**, 344–348.
- 30 L. Matějka, O. Dukh, H. Kamišová, D. Hlavatá, M. Špírková and J. Brus, *Polymer*, 2004, **45**, 3267–3276.
- 31 J. Macan, H. Ivankovic, M. Ivankovic and H. J. Mencer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 498–505.
- 32 M. Klüppel and J. A. Schramm, *Macromol. Theory Simul.*, 2000, **9**, 742–754.
- 33 S. Göktepe and C. J. Miede, *J. Mech. Phys. Solids*, 2005, **53**, 271–281.
- 34 A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan and C. Schick, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 3113–3127.
- 35 T. Kourkoutsaki, E. Logakis, I. Kroutilová, L. Matějka, J. Nedbal and P. Pissis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, 2569–2582.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O simples uso de LIs como solventes na ciência de polímeros avançou e transformou-se em aplicações como aditivos funcionais para nanocompósitos. Esta funcionalidade pode ser devido à solubilidade de um monômero a ser polimerizado, à densidade de carga do material resultante ou à mobilidade do LI aplicado em um material híbrido. Muitas aplicações interessantes de LIs tem sido publicadas, mas a gama de possibilidades inexploradas oferecidas por eles é ainda significativa. Formação de novas classes de resinas, nanocompósitos e materiais híbridos, são apenas alguns exemplos das áreas de aplicação de LIs que são extremamente promissoras e que estão apenas em seu estágio inicial de desenvolvimento.

Neste trabalho, os LIs utilizados mostraram agir tanto como *templates* na formação de híbridos LI-sílica quanto agentes multifuncionais na síntese de nanocompósitos de sílica com matrizes de polipropileno isotático (PP) e epoxídicas. Em ambas as matrizes a aplicação de LIs torna possível controlar a estrutura da sílica formada pelo processo sol-gel e a interação interfacial entre sílica e matriz polimérica. Como resultado, a morfologia e as propriedades mecânicas do híbrido podem ser reguladas pelo uso de diferentes LIs.

Primeiramente, a aplicação de LIs com diferentes ânions em sistemas sol-gel, levou à obtenção de sílicas xerogel com estruturas distintas entre si, permitindo seu uso como materiais diferenciados aplicáveis como cargas para nanocompósitos poliméricos. Quando aplicadas em matriz de polipropileno isotático (PP) em processo de mistura por fusão de matriz, as sílicas xerogel modificadas com LI $C_{10}MImBF_4$ agiram como compatibilizantes entre matriz e carga. Isto proporcionou uma melhoria na dispersão e diminuição da compactação da carga, provavelmente pela parcial interpenetração da cadeia polimérica nos interstícios da sílica. As propriedades do compósito obtido foram afetadas, mostrando aumento na temperatura de cristalização e na resistência à decomposição.

Sistemas nanocompósitos de epóxi-sílica elastoméricos foram formados na presença de LIs. Foi utilizado um método de formação *in situ* simultânea de carga e matriz, que permitiu a aplicação de LIs na etapa inicial do processo onde todos os componentes ainda estão no estado monomérico. A formação dos híbridos de epóxi-sílica mostrou ser governada pelo LI aplicado, onde ânions e cátions dos LIs influenciam a morfologia e as propriedades. Tanto a hidrólise quanto a condensação são promovidas pelo LI, levando à formação de domínios de sílica mais condensados na matriz epoxídica. O processo possibilitou o ajuste do tamanho das partículas de sílica formadas na matriz, podendo-se obter desde partículas grandes (~ 200 nm) até muito pequenas (~ 10 nm) de forma controlável, variando-se parâmetros simples de processo como o tipo de LI e o tipo de catálise. O LI $C_{10}MImBF_4$ em

sistema com catalise ácida formou nanocompósitos com menor carga (~ 10 nm), além de possibilitar a formação de reticulação física por interação hidrofóbica de sua longa cadeia lateral alifática. Isto refletiu nas propriedades, gerando um nanocompósito altamente rígido (alto módulo), mas com propriedades elásticas pobres (baixo alongamento e tenacidade). O híbrido homogêneo formado pelo uso de C₇O₃MImMeS apresentou cargas pequenas (~ 30 nm), juntamente com uma interação interfásica epóxi-sílica muito forte e um significativo aumento no módulo de armazenamento. Este LI, principalmente quando aplicado juntamente com GTMS, aumentou tanto a rigidez (~ 500 % no módulo) quanto a resistência (energia de ruptura uma ordem de magnitude maior). Em resumo, a aplicação de diferentes LIs juntamente com GTMS permitiu um vasto ajuste de propriedades, possibilitando a formação de nanocompósitos desde quebradiços até altamente resistentes, utilizando uma quantidade muito pequena de LI (0,5 % em massa).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bayer, M.; Hawrylak, P.; Hinzer, K.; Fafard, S.; Korkusinski, M.; Wasilewski, Z. R.; Stern, O.; Forchel, A. *Science* **2001**, *291*, 451.
2. Rao, C. N. R.; Mueller, A.; Cheetham, A. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH, **2004**.
3. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. *J. Comp. Mat.* **2006**, *40*, 1511.
4. Thostenson, E.; Li, C.; Chou, T. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 491.
5. Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061.
6. Mark, J. E.; Lee, C. Y. C.; Bianconi, P. A. *Hybrid Organic-Inorganic Composites*. American Chemical Society: Washington, D.C., **1995**.
7. Schottner, G.; Kron, J.; Deichmann, K. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 183.
8. Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6961.
9. Garti, N.; Holmberg, K. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 135.
10. Buchold, D. H. M.; Feldmann, C. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3376.
11. Buchold, D. H. M.; Feldmann, C. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1002.
12. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
13. Zhou, Y.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 544.
14. Wang, T.; Kaper, H.; Antonietti, M.; Smarsly, B. *Langmuir* **2007**, *23*, 1489.
15. Cooper, E.; Andrews, I. C.; Wheatley, P.; Webb, P.; Wormald, P.; Morris, R. E. *Nature* **2004**, *430*, 1012.
16. Liu, Y.; Li, J.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Yang, X.; Li, J. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1643.
17. Zhonghao, L. I.; Zhimin, L.; Jianling, Z.; Buxing, H.; Jimin, D. U.; Yanan, G.; Tǎo, J. J. *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14445.
18. Kaper, H.; Endres, F.; Djerdj, I.; Antonietti, M.; Smarsly, B.; Maier, J.; Hu, Y. S. *Small* **2007**, *3*, 1753.
19. Buehler, G.; Zharkouskaya, A.; Feldmann, C. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 461.
20. Zhou, Y.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1452.
21. Zhou, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 477.
22. Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
23. Matějka, L.; Pleštil, J.; Dušek, K. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *226*, 114.
24. Matějka, L.; Dušek, K.; Pleštil, J.; Kříž, J.; Lednický, F. *Polymer* **1999**, *40*, 171.
25. Matějka, L.; Dukh, O.; Kolařík, J. *Polymer* **2000**, *41*, 1449.
26. Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
27. Kim, N. H.; Malhotra, S. V.; Xanthos, M. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2006**, *96*, 29.
28. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.

29. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
30. Holmberg K.; Shah, D. O.; Schwuger, M. J. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry - Volume 2*. John Wiley & Sons, **2002**.
31. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis. 1st Edition*. Wiley-VCH **2003**.
32. Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.-M.; Welton, T.; Zora, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *21*, 3467.
33. Saha, S.; Hayashi, S.; Kobayashi, A.; Hamaguchi, H. O. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 740.
34. Koelle, P.; Dronskowski, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2803.
35. Dong, K.; Zhang, S.; Wang, D.; Yao, X. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9775.
36. Bonhote, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Graetzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
37. Belieres, J.-P.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4926.
38. Yoshizawa, M.; Xu, W. U.; Angell, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411.
39. MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Johansson, K. M.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M. *Chem. Commun.* **2006**, *18*, 1905.
40. Freemantle, M. *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 32.
41. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37*, 123.
42. Byrne, N.; Howlett, P. C.; Macfarlane, D. R.; Forsyth, M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2497.
43. Seki, S.; Kobayashi, Y. O.; Miyashiro, H.; Ohno, Y.; Usami, A.; Mita, Y.; Watanabe, M.; Terada, N. *Chem. Commun.* **2006**, *5*, 544.
44. Sakaebe, H.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1048.
45. Bomparola, R.; Caporali, S.; Lavacchi, A.; Bardi, U. *Surf. Coat. Tech.* **2007**, *201*, 9485.
46. Yang, W.; Cang, H.; Tang, Y.; Wang, J.; Shi, Y. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 537.
47. Kuang, D.; Klein, C.; Zhang, Z.; Ito, S.; Moser, J. E.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *Small* **2007**, *3*, 2094.
48. Cao, Y.; Zhang, J.; Bai, Y. U.; Li, R.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13775.
49. Gorlov, M. Kloo, L. *Dalton Trans.* **2008**, 2655.
50. Kuang, D.; Uchida, S.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1923.
51. Buehler, G.; Stay, M.; Feldmann, C. *Green Chem.* **2007**, *9*, 924.
52. Trewyn, B. G.; Whitman, C. M.; Lin, V. S. Y. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2139.
53. Yang, L.; Meijia, W.; Zhiying, L. I.; Hongtao, L.; Ping, H. E.; Jinghong, L. I. *Langmuir* **2005**, *21*, 1618.
54. Doerr, N.; Kenesey, E.; Oetsch, C.; Ecker, A.; Pauschitz, A.; Franek, F. *Tribology and Interface Engineering Series*, **2005**, *48*, 123.
55. Birdi, K. S. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry. 3rd Edition*. Taylor & Francis Inc., **2008**.

56. Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena. 3rd Edition.* Wiley & Sons, **2004**.
57. Myers, D. *Surfactant Science and Technology. 3rd Edition.* Wiley & Sons, **2005**.
58. Evans, D. F. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet. 2nd Edition.* Wiley-VCH, **1998**.
59. Mollet, H.; Grubenmann, A. *Formulation Technology: Emulsions, Suspensions, Solid Forms. 1st Edition.* Wiley-VCH, **2000**.
60. Rosen, M. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *56*, 320.
61. Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. 2nd Edition.* Wiley, **1980**.
62. Evans, D. F. *Langmuir* **1988**, *4*, 3.
63. Kronberg, B.; Costas, M.; Silveston, R. *J. Dispersion Sci. Tech.* **1994**, *15*, 333.
64. Kronberg, B.; Costas, M.; Silveston, R. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 897.
65. Lindman, B.; Wennerstroem, H. *Top. Curr. Chem.* **1980**, *87*, 1.
66. Degiorgio, V. *Europhys. News* **1985**, *16*, 9.
67. Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Price, L. M. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1677.
68. Chevalier, Y.; Zemb, T. *Rep. Prog. Phys.* **1990**, *53*, 279.
69. Larson, R. G. *J. Chern. Phys.*, **1989**, *91*, 2479.
70. Figoli, A. *Synthesis of nanostructured mixed matrix membranes for facilitated gas separation.* PrintPartners Ipskamp, **2001**.
71. Hench, L. L.; Ulrich, D. R. *Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites.* Wiley, **1984**.
72. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science.* Academic Press, **1990**.
73. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry.* Cornell University Press, **1953**.
74. Díaz-García, M. E.; Laíño, R. B. *Microchim. Acta* **2005**, *149*, 19.
75. Letailleux, A. A.; Ribot, F.; Boissière, C.; Tैसेire, J.; Barthel, E.; Desmazières, B.; Chemin, N.; Sanchez, C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5082.
76. Fricke, J.; Emmerling, A. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, *13*, 299.
77. Jiang, P.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L. *Science* **2001**, *291*, 453.
78. Johnson, S. A.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E. *Science* **1999**, *283*, 963.
79. Lu, A.-H.; Schüth, F. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793.
80. Guan, Z.-S.; Zhang, Y.; Lu, C.-H.; Xu, Z.-Z. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 467.
81. Taubert, A. *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 183.
82. Canongia Lopes, J. N. A.; Padua, A. A. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330.
83. Anderson, J. L.; Pino, V.; Hagberg, E. C.; Sheares, V. V.; Armstrong, D. W. *Chem. Commun.* **2003**, 2444.
84. Fletcher, K. A.; Pandey, S. *Langmuir* **2004**, *20*, 33.
85. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1709.

86. Migliorini, M. V.; Donato, R. K.; Benvegnu, M. A.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. *Cat. Commun.* **2008**, *9*, 971.
87. Adams, C. J.; Bradley, A. E.; Seddon, K. R. *Aus. J. Chem.* **2001**, *54*, 679.
88. Liu, Y.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Li, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 1618.
89. Zhou, Y. *Current Nanoscience*, **2005**, *1*, 35.
90. Soler-illia, G. J. D.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093.
91. Kumar, S. K.; Krishnamoorti, R. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 37.
92. Wagner, D.; Vaia, R. *Nanocomposites: Issues at the interface*. Elsevier, **2004**.
93. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. *Quim. Nova*, **2004**, *27*, 798.
94. Podsiadlo, P.; Kaushik, A. K.; Arruda, E. M.; Waas, A. M.; Shim, B. S.; Xu, J.; Nandivada, H.; Pumplun, B. G.; Lahann, J.; Ramamoorthy, A.; Kotov, N. A. *Science* **2007**, *318*, 80.
95. Li, J.; Yang, R.; Yu, J.; Liu, Y. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 84.
96. Vaia, R. A.; Lincoln, D. M.; Wang, Z-G.; Hsiao, B. S.; Krishnamoorti, R. *Polymer* **2001**, *42*, 9975.
97. Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Krishnamoorti, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4554.
98. Camargo, P. H. C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. *Mater. Res.* **2009**, *12*, 1.
99. Merhari, L. *Hybrid nanocomposites for nanotechnology*. Springer, **2009**.
100. Wen, J.; Wilkes, G. L. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1667.
101. Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
102. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
103. Atkin, R.; Bradley, M.; Vincent, B. *Soft Matter*. **2005**, *1*, 160.
104. So, M.; Xu, C.; Loening, A. M.; Gambhir, S. S.; Rao, J. *Nat. Biotechnol.* **2006**, *24*, 339.
105. Stoeva, S. I.; Lee, J.; Smith, J. E.; Rosen, S. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8378.
106. Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1174.
107. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1179.
108. Tjong, S. C.; Chen, H. *Mater. Sci. Eng., R* **2004**, *45*, 1.
109. Motomatsu, M.; Takahashi, T.; Nie, H. Y.; Mizutani, W.; Tokumoto, H. *Polymer* **1997**, *38*, 177.
110. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 1259.
111. Lazzeri, A.; Bucknall, C. B. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 6799.
112. Kim, G. M.; Michler, G. H. *Polymer* **1998**, *39*, 5689.
113. Chan, C. M.; Wu, J.; Li, J. X.; Cheung, Y. K. *Polymer* **2002**, *43*, 2981.
114. Wu, D.; Wang, X.; Song, Y.; Jin, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 2714.

115. Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, S.; Mascia, L. *Polymer* **2004**, *45*, 1697.
116. Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, S.; Mascia, L. *Polymer* **2004**, *45*, 4265.
117. Petrovic, Z. S.; Javni, I.; Waddon, A.; Banhegyi, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 133.
118. Zuiderduin, W. C. J.; Westzaan, C.; Huetink, J.; Gaymans, R. J. *Polymer* **2003**, *44*, 261.
119. Ragosta, G.; Abbate, M.; Musto, P.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *Polymer* **2005**, *46*, 10506.
120. Baker, R. A.; Koller, L. L.; Kummer, P. E. *Handbook of fillers for plastics. 2nd Edition.* Van Nostrand Reinhold, **1987**.
121. Yoon, P. J.; Hunter, D. L.; Paul, D. R. *Polymer* **2003**, *44*, 5323.
122. Liu, T.; Phang, I. Y.; Shen, L.; Chow, S. Y.; Zhang, W. D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7214.
123. Qu, Y.; Yang, F.; Yu, Z. Z. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1998**, *36*, 789.
124. Markarian, J. *Plast. Addit. Compound.* **2004**, *6*, 22.
125. Pracella, M.; Chionna, D.; Anguillesi, I.; Kulinski, Z.; Piorowska, E. *Compos. Sci. Tech.* **2006**, *66*, 2218.
126. Kaminsky, W. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 459.
127. Kurokawa, Y.; Yusuda, H.; Oya, A. *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15*, 1481.
128. Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1781.
129. Bikirias, D. N.; Vassilou, A.; Pavlidou, E.; Karayannidis, G. P. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1965.
130. Tjong, S. C. *Mater. Sci. Eng., R* **2006**, *53*, 73.
131. Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6333.
132. Hasegawa, N.; Kawasumi, M.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 87.
133. Kamon, T.; Furukawa, H. *Advances in polymer science - Vol. 80.* Springer-Verlag, **1986**.
134. Zaioncz, S.; Dahmouche, K.; Paranhos, C. M.; San Gil, R. A. S.; Soares, B. G. *Express Polym. Lett.* **2009**, *3*, 340.
135. May, C. A. *Epoxy Resins Chemistry and Technology. 2nd Edition.* Marcel Dekker Inc., **1988**.
136. Smith, I. T. *Polymer* **1961**, *2*, 92.
137. Tanaka, Y.; Mika, T. F. *Epoxy Resins Chemistry and Technology.* Marcel Dekker, **1973**.
138. Dušek, K.; Bleha, M.; Luňák, S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1977**, *15*, 2393.
139. Manzione, L. T.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 907.
140. Yee, A. F.; Pearson, R. A. *J. Mat. Sci.* **1986**, *21*, 2475.
141. Kinloch, A. J.; Shaw, S. J.; Todd, D. A.; Hunston, D. L. *Polymer* **1983**, *24*, 1341.
142. Nakamura, Y.; Yamaguchi, M.; Iko, K.; Okubo, M.; Matsumoto, T. *J. Mat. Sci.* **1990**, *25*, 2711.
143. Bucknall, C. B.; Partridge, I. K. *Composites* **1984**, *15*, 129.

144. Li, G. Z.; Wang, L.; Toghiani, H.; Daulton, T. L.; Koyama, K.; Pittman, C. U. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8686.
145. Pielichowski, K.; Njuguna, J.; Janowski, B.; Pielichowski, J. *Adv. in Polym. Sci.* **2006**, *201*, 225.
146. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 1919.
147. Schmidt, H. J. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *73*, 681.
148. Schaefer, D. W. *Science* **1989**, *243*, 1023.
149. Bassindale, A. R.; Liu, Z. H.; MacKinnon, I. A.; Taylor, P. G.; Yang, Y. X.; Light, M. E.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2945.
150. Ray, N.; Plaisted, R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 475.
151. José, N. M.; Prado, L. A. S. A. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 281.
152. Kuo, S.-W.; Chang, F.-C. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1649.
153. Zhang, H.; Hong, K.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5738.
154. Sarbu, T.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3379.
155. Shen, Y.; Ding, S. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1053.
156. Perrier, S.; Davis, T. P.; Carmichael, A. J. Haddleton, D. M. *Chem. Commun.* **2002**, 2226.
157. Vijayaraghavan, R.; Macfarlane, D. R. *Chem. Commun.* **2004**, 700.
158. Kubo, W.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Chem. Commun.* **2002**, 374.
159. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166.
160. Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2003**, *300*, 2072.
161. Lodge, T. P. *Science* **2008**, *321*, 50.
162. Klingshirn, M. A.; Spear, S. K.; Subramanian, R.; Holbrey, J. D.; Huddleston, J. G.; Rogers, R. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3091.
163. Yoshizawa, M.; Ogihara, W.; Ohno, H. *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 589.
164. Yoshizawa, M.; Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057.
165. Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5570.
166. Snedden, P.; Cooper, A. I.; Scott, K.; Winterton, N. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4549.
167. Guerrero-Sanchez, C.; Erdmenger, T.; Sereda, P.; Wouters, D.; Schubert, U. S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9036.
168. Pringle, J. M.; Ngamma, O.; Chen, J.; Wallace, G. G.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 979.
169. Pringle, J. M.; Winther-Jensen, O.; Lynam, C.; Wallace, G. G.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2031.

170. Zhao, L.; Li, Y.; Cao, X.; You, J.; Dong, W. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 255702.
171. Carrión, F. J.; Espejo, C.; Sanes, J.; Bermúdez, M. D. *Comp. Sci. Tech.* **2010**, *70*, 2160.
172. Wang, Z.; Yang, X.; Wang, Q.; Hahn, H. T.; Lee, S.-G.; Lee, K.-H.; Guo, Z. *Int. J. Smart Nano Mater.* **2011**, *2*, 176.