

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais**

**Nanosílicas híbridas: síntese em adesivos base-água**

**Cesar André Heck**

**Porto Alegre**

**2012**

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais**

**Nanosílicas híbridas: síntese em adesivos base-água**

**Cesar André Heck**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Porto Alegre**

**2012**



## **AGRADECIMENTOS**

Ao prof. João Henrique pela orientação e paciência;

À prof. Marly pelas proveitosas discussões;

Aos colegas do Laboratório K106 pela parceria;

Aos meus pais, Vonivaldo e Renata;

À Tatiana e Maria Teodora.

# SUMÁRIO

ABREVIATURAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	IX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3. OBJETIVOS	15
4. PARTE EXPERIMENTAL	16
4.1. REAGENTES	16
4.2. ROTAS SINTÉTICAS	17
4.2.1. Identificação das Amostras	17
4.2.2. Síntese de Sílica Híbrida em Solução de Polímero ( <i>in situ</i> )	18
4.2.3. Síntese de Sílica <i>In Situ</i>	18
4.2.4. Síntese de Sílica Híbrida <i>In Situ</i> - Método <i>Sol-Gel</i>	20
4.2.5. Síntese de Sílica Híbrida <i>In Situ</i> - Método <i>Grafting</i>	20
4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS	21
4.3.1. Resistência Mecânica da Adesão	21
4.3.2. Resistência à Tração	21
4.3.3. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)	21
4.3.4. Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	22
4.3.5. Análise de Difração de Raios X (XRD)	22
4.3.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	22
4.3.7. Espalhamento de Luz Dinâmico	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1. EFEITO DO ORGANOSILANO NO PU (SÍNTESE DE SÍLICA HÍBRIDA EM SOLUÇÃO DE PU PELO MÉTODO <i>SOL-GEL</i> )	24
5.1.1. Resistência à Tração	24
5.1.2. Análise Térmica	27
5.1.3. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo	31
5.1.4. Discussão de Resultados	34
5.2. SÍNTESE DE SÍLICA EM EMULSÃO DE PU PELO MÉTODO <i>SOL-GEL</i>	39
5.2.1. Condições de Reação	39

5.2.2. Resistência Mecânica da Adesão	41
5.2.3. Resistência à Tração	43
5.2.4. Análise Térmica	45
5.2.5. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo	49
5.2.6. Discussão de Resultados	51
<b>5.3. EFEITO DA ADIÇÃO DE SÍLICA HÍBRIDA IN SITU SOBRE PU</b>	<b>54</b>
5.3.1. Condições de Reação	54
5.3.2. Resistência Mecânica da Adesão	57
5.3.3. Resistência à Tração	61
5.3.4. Análise Térmica	65
5.3.5. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo	68
5.3.6. Análise por Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	70
5.3.7. Difração de Raios X (XRD)	72
5.3.8. Discussão de Resultados	75
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações englobando o termo "adhesive"	3
Figura 2 - Modelo de morfologia de PU proposto por Bonart	7
Figura 3 - Modelo de empacotamento proposto por Blackwell e Gardner	7
Figura 4 - Modelo de empacotamento de PU e perfil de densidade eletrônica propostos por Koberstein e Stein	8
Figura 5 – Curvas tensão-deformação de compostos com sílicas híbridas derivadas do radical propila (método <i>sol-gel</i> em solução)	25
Figura 6 – Curvas tensão-deformação de compostos com sílicas híbridas com radicais apolares (método <i>sol-gel</i> em solução)	25
Figura 7 - Termogramas típicos mostrando em detalhe o processo de cristalização (Tc) (método <i>sol-gel</i> em solução)	27
Figura 8 - Termogramas típicos mostrando em detalhe o processo de transição vítrea (Tg) (método <i>sol-gel</i> em solução)	28
Figura 9 - Termogramas típicos mostrando em detalhe o processo de fusão cristalina (Tm) (método <i>sol-gel</i> em solução)	28
Figura 10 - Curvas típicas de SAXS (método <i>sol-gel</i> em solução)	31
Figura 11 - Curvas típicas de SAXS às quais foi aplicada a correção de Lorentz (método <i>sol-gel</i> em solução)	32
Figura 12 - Comparativo de perfis de SAXS de algumas amostras obtidas	343
Figura 13 - Imagens dos testes de estabilidade em função do pH dos compostos PU/SiO <sub>2</sub>	40
Figura 14 - Resultados de resistência de adesão da série PUSixx (método <i>sol-gel</i> )	41
Figura 15 - Resultados de resistência de adesão da série PUDixx (método <i>blending</i> )	42
Figura 16 - Modo de falha da adesão para as amostras PUDi04 e PUSi05	43
Figura 17 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUSixx (método <i>sol-gel</i> )	44
Figura 18 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUDixx (método <i>blending</i> )	44
Figura 19 - Termogramas de análise de DSC (aquecimento, método <i>sol-gel</i> )	46
Figura 20 - Termogramas de análise de DSC (resfriamento, método <i>sol-gel</i> )	46
Figura 21 - Curvas de SAXS da série PUSixx (método <i>sol-gel</i> , com correção de Lorentz)	49
Figura 22 - Curvas de SAXS da série PUDixx (método <i>grafting</i> , com correção de Lorentz)	49
Figura 23 - Imagens dos testes de estabilidade dos compostos obtidos com sílicas híbridas (método <i>sol-gel</i> )	57
Figura 24 - Resultados de resistência de adesão das séries PUSi3Cxx01 (método <i>sol-gel</i> )	58
Figura 25 - Resultados de resistência de adesão das séries PUSi3Cxx10 (método <i>sol-gel</i> )	58

Figura 26 - Resultados de resistência de adesão das séries PUDi3Cxx01 (método <i>grafting</i> )	59
Figura 27 - Resultados de resistência de adesão das séries PUDi3Cxx10 (método <i>grafting</i> )	59
Figura 28 - Aspecto das amostras PUSi3C0101 e PUDi3C0101 após o descolamento	61
Figura 29 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUSi3Cxx01 (método <i>sol-gel</i> )	62
Figura 30 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUSi3Cxx10 (método <i>sol-gel</i> )	62
Figura 31 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUDi3Cxx01 (método <i>grafting</i> )	63
Figura 32 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUDi3Cxx10 (método <i>grafting</i> )	63
Figura 33 - Termogramas de análise de DSC da série PUSi3Cxxyy (método <i>sol-gel</i> , aquecimento)	65
Figura 34 - Termogramas de análise de DSC da série PUSi3Cxxyy (método <i>sol-gel</i> , resfriamento)	66
Figura 35 - Curvas de SAXS (após a Correção de Lorentz) da série PUSi3Cxxyy (método <i>sol-gel</i> )	68
Figura 36 - Curvas de SAXS (após a Correção de Lorentz) da série PUDi3Cxxyy (método <i>grafting</i> )	68
Figura 37 - Espectro de FTIR das amostras PU, PUSi05 e PUDi05 (filme sobre KBr)	70
Figura 38 - Detalhe dos espectros de FTIR da série PUSi3Cxx10 (filme sobre KBr)	71
Figura 39 - Difractogramas de Raios X das amostras PU, PUSi5 e PUDi5	72
Figura 40 - Difractogramas de XRD da série PUSi3Cxxyy (método <i>sol-gel</i> )	73
Figura 41 - Variação da densidade eletrônica em função da distância x	90
Figura 42 - Variação da densidade eletrônica em função da distância x após corrigidas as variações devidas à temperatura	91
Figura 43 - Variação da densidade eletrônica em função da distância x após corrigidas as variações devidas à temperatura e devidas à transição de fase	91
Figura 44 - Curvas típicas de SAXS	91
Figura 45 - Gráfico de Guinier típico	92
Figura 46 - Espalhamento de Raios X em baixo ângulo da série PUSixx	93
Figura 47 - Espalhamento de Raios X em baixo ângulo da série PUDixx	93
Figura 48 - Correção de Lorentz para a série PUSixx	94
Figura 49 - Correção de Lorentz para a série PUDixx	95
Figura 50 - Espalhamento de background da amostra PUSi01	95
Figura 51 - Exemplo do cálculo de Kp e transição de fase segundo Koberstein	96
Esquema 1 - Síntese do SiO <sub>2</sub> pelo método sol-gel	10
Esquema 2 - Identificação dos organosilanos utilizados	17



## LISTA DE TABELAS

Tabela I - Exemplos de metodologias de síntese <i>in situ</i> de sílica encontradas na literatura	12
Tabela II – Propriedades mecânicas de compostos com sílicas híbridas (método <i>sol-gel</i> em solução)	26
Tabela III - Propriedades Térmicas dos Compostos com Sílicas Híbridas (método <i>sol-gel</i> em solução)	30
Tabela IV – Parâmetros de morfologia (método <i>sol-gel</i> em solução)	33
Tabela V – Influência do pH na estabilidade dos composto PU/SiO <sub>2</sub>	39
Tabela VI - Resistência da adesão das séries PUSixx e PUDixx	42
Tabela VII - Propriedades mecânicas de compostos das séries PUSixx e PUDixx	45
Tabela VIII - Propriedades Térmicas das séries PUSixx e PUDixx	48
Tabela IX - Parâmetros de morfologia das séries PUSixx e PUDixx	50
Tabela X - Composição e estabilidade das sílicas híbridas pelo método <i>sol-gel</i>	55
Tabela XI - Resultados de resistência da adesão das amostras das séries PUSi3Cxx01 e PUSi3Cxx10 (método <i>sol-gel</i> ) e das séries PUDi3Cxx01 e PUDi3Cxx10 (método <i>grafting</i> )	60
Tabela XII – Propriedades mecânicas das séries PUSi3Cxx01, PUSi3Cxx10 (método <i>sol-gel</i> ), PUDi3Cxx01 e PUDi3Cxx10 (método <i>grafting</i> )	64
Tabela XIII - Propriedades térmicas das séries PUSi3Cxx10 (método <i>sol-gel</i> ) e PUDi3Cxx10 (método <i>grafting</i> )	67
Tabela XIV- Parâmetros de morfologia das séries PUSi3Cxxyy (método <i>sol-gel</i> ) e PUDi3Cxxyy (método <i>grafting</i> )	69
Tabela XV - Medidas dos difratogramas de Raios X das amostras PU, PUSi05 e PUDi05	74
Tabela XVI - Medidas dos difratogramas de Raios X das séries PUSi3Cxxyy e PUDi3Cxxyy	74

## ABREVIATURAS

APTES - 3-Aminopropiltriétoxissilano

AR - alongamento na ruptura

ASTM - American Society for Testing and Materials

DMCS - dimetildiclorossilano

DSC – calorimetria exploratória de varredura (Differential Scanning Calorimetry),

FTIR – espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy),

GLYMO – (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano ( $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane)

GPTS – (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano

ICPTES - (3-isocianatopropil)triétoxissilano

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MTES – metiltriétoxissilano (methyltriethoxysilane)

OTES – n-octiltriétoxissilano (octyltriethoxysilane)

PU - poliuretano

PVC - policloreto de vinila

SAXS – espalhamento de raios X em baixo ângulo (Small-angle X-ray scattering)

TEOS - tetraetilsilano

Tg - temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)

TLE - tensão limite de escoamento

TMOS – tetrametoxissilano (tetramethylorthosilicate)

TR - tensão de ruptura

UV – absorvometria no ultra-violeta

VTMS - viniltrimetoxissilano

XRD – difratometria de raios X (X-ray diffraction)

$\sigma$  - dimensão da transição de fase

## RESUMO

O desenvolvimento de novos adesivos que utilizem água como solvente é dos desafios da indústria de adesivos. A simples substituição dos solventes orgânicos por água não é viável e os adesivos base-água apresentam um desempenho bastante inferior aos adesivos tradicionais. No presente trabalho, foi realizado o estudo de viabilidade do uso de sílicas híbridas, sintetizadas *in situ*, em emulsões de poliuretano (PU) através de duas rotas sintéticas: *sol-gel* e *grafting*. Na obtenção das sílicas híbridas, foram utilizados os seguintes organosilanos: Trifenilsilano, (3-Cloropropil)trimetoxissilano, (3-Isocianatopropil)triethoxissilano, (3-Ciclopentadienilpropil)triethoxissilano, Feniltrimetoxissilano, 3-Aminopropiltriethoxissilano, (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano, Fenilsilano, Viniltrimetoxissilano, Triclorooctadecilsilano, Clorodimetilsilano, Octadeciltrimetoxissilano, n-Octiltriethoxissilano, n-Propiltriethoxissilano e Metiltriethoxissilano. Os sistemas polímero/sílica híbrida foram caracterizados quanto à resistência mecânica da adesão obtida, resistência mecânica do filme e morfologia.

Os resultados mostraram que a estabilidade da emulsão polimérica é determinante na viabilidade da síntese. Foram obtidos compostos estáveis apenas com os organosilanos Octadeciltrimetoxissilano, n-Octiltriethoxissilano, n-Propiltriethoxissilano e Metiltriethoxissilano.

Os resultados também mostraram que a resistência à tração do polímero é favorecida pelo método *grafting*, enquanto que a adesão é favorecida pelo método *sol-gel*. A adição de sílicas híbridas aumenta a separação das fases do PU. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de 3% de sílica gerada *in situ* pelo método *sol-gel*.

## ABSTRACT

The development of a new kind of adhesive using water as a solvent (waterborne) is a challenge for adhesive industry. The simple replacement of organic solvents by water is not feasible and waterborne adhesives have a performance much lower than the traditional ones. In the present study, we performed a study on the use of hybrid silicas, synthesized in situ, in emulsions of polyurethane (PU) through two synthetic routes: sol-gel and grafting. The following organosilanes were employed: Triphenylsilane, (3-Chloropropyl)trimethoxysilane, (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilane, (3-Cyclopentadienylpropyl)triethoxysilane, 3-Aminopropyltriethoxysilane, (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane, Trimethoxyphenylsilane, Phenylsilane, Vinyltrimethoxysilane, Trichloro(octadecyl)silane, Chlorodimethylsilane, Trimethoxy(octadecyl)silane, n-Octyltriethoxysilane, n-Propyltriethoxysilane and Triethoxymethylsilane.

The systems polymer/hybrid silica were characterized in terms of adhesion strength, mechanical strength of the film and the resulting structure. The results showed that the stability of polymer emulsion is decisive in the feasibility of synthesis. Stable compounds were obtained only with Trimethoxy(octadecyl)silane, n-Octyltriethoxysilane, n-Propyltriethoxysilane and Triethoxymethylsilane.

The results have shown that the tensile strength of the polymer is favoured by the grafting method while the adhesion is favoured by the sol-gel one. The addition of hybrid silica increases phase separation in PU. The best results were obtained with addition of 3 wt.-% of silica generated in situ by the sol-gel method.

## 1. INTRODUÇÃO

A origem do uso de adesivos é tão antiga quanto importante na história da humanidade. Inicialmente era uma técnica simples e barata para unir duas superfícies. Hoje não é mais um substituto, mas um sistema de união muitas vezes único. A adesão não é somente uma técnica simples, mas, em muitos casos, é a melhor maneira de unir duas superfícies.

O uso de solventes orgânicos por muito tempo foi a melhor opção na indústria de adesivos. Seu uso deve-se não somente ao seu baixo custo, mas às características que os solventes orgânicos conferem ao adesivo, dentre elas a rápida evaporação e baixa compatibilidade com água, bem como sua resistência à hidrólise. Indústrias, como a do calçado, fazem um grande uso de adesivos cuja baixa compatibilidade com água é fundamental depois de coladas as superfícies.

No entanto, a toxidez dos solventes orgânicos cria a necessidade da sua substituição por solventes menos tóxicos. E o solvente menos tóxico conhecido é a água. O limitador do uso de adesivos base-água é o seu desempenho, geralmente muito inferior aos adesivos base-solvente. Este desempenho precisa ser considerado sob dois aspectos: a solubilidade do polímero em água e a resistência da adesão à água. Polímeros sintéticos costumam ser insolúveis em água e, por isso, tendem a gerar adesivos com boa resistência à água. Já os adesivos base-água costumam ser produzidos com emulsões de polímeros, o que permite a substituição do solvente orgânico por água, mas reduz de maneira sensível a resistência à água.

A solução "ideal" para esta questão é um polímero solúvel em água e que, após a remoção da água, passe a se comportar como os polímeros insolúveis em água. A reticulação do polímero não é capaz de atender a essa necessidade, pois a reticulação não elimina a compatibilidade com a água, somente reduz a solubilidade. Uma possibilidade de melhoramento da condição atual é o uso de compatibilizantes, entre os quais, as sílicas. Em teoria, as sílicas híbridas se mostram como uma boa opção, pois podem apresentar radicais

orgânicos compatíveis com o polímero, ou até se ligarem de maneira covalente, e, ao mesmo tempo, apresentar boa afinidade com a água.

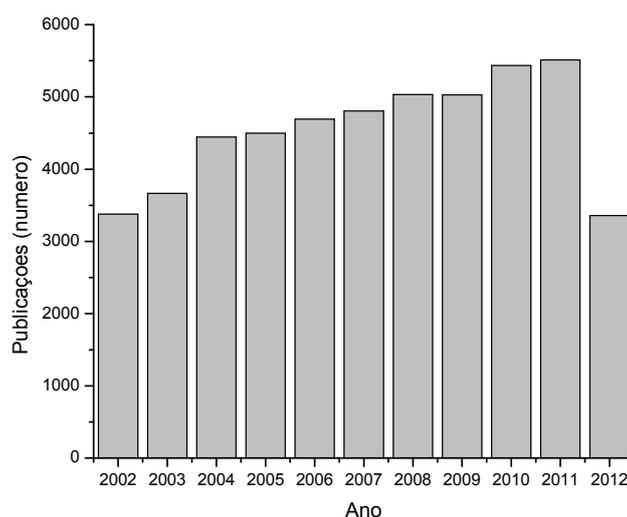
O presente trabalho busca estudar os efeitos da adição de sílicas híbridas, via síntese *in situ*, a emulsões de polímeros utilizadas em adesivos base-água.

Na presente dissertação, o capítulo Revisão Bibliográfica aborda os aspectos gerais e estado-da-arte dos adesivos base-água, poliuretanos e sílicas. No capítulo Parte Experimental são detalhadas as rotas de geração das sílicas híbridas, bem como as condições das técnicas analíticas empregadas. O capítulo Resultados e Discussões aborda os dados obtidos em termos de: (i) sistemas de sílicas híbridas geradas *in situ* pelo método *sol-gel* em solução de PU; (ii) sistemas *in situ* de sílica em emulsão de PU e CR pelo método *sol-gel* e (iii) síntese de sílicas híbridas *in situ* pelos métodos *sol-gel* e *grafting* em emulsão de PU. Finalmente, capítulo Conclusões apresenta as conclusões extraídas da presente pesquisa. O Anexo I traz o detalhamento da metodologia utilizada na interpretação dos resultados da análise de SAXS.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de adesivos é parte fundamental do desenvolvimento humano há muitos séculos, abrangendo desde o uso de substâncias naturais até os mais modernos sintéticos usados na indústria aeroespacial. O seu uso é amplo e variado, sendo que as primeiras referências encontradas datam de 1000 a.C.<sup>1</sup> A importância do adesivo na história da humanidade não reside somente no fato de ser uma maneira rápida de unir dois materiais, iguais ou não, mas também no fato de, muitas vezes ser a única maneira de manter estes dois materiais unidos.<sup>2,3</sup>

A relevância de pesquisas envolvendo adesivos pode ser constatada na Figura 1, que ilustra o número de publicações científicas vinculadas a esta temática nos últimos 10 anos. Cabe salientar que em 2012, nos primeiros sete meses, o número de publicações já corresponde a 60% do total de publicações do mesmo tema registradas em 2011.



**Figura 1 - Número de publicações englobando o termo "adhesive".<sup>4</sup>**

Uma característica importante dos adesivos é a sua versatilidade, pois pode-se obter tanto uniões sólidas como flexíveis com o uso do adesivo adequado a cada caso. Os adesivos podem ser descritos segundo os seguintes parâmetros:

- aspecto físico: adesivo líquido, adesivo sólido<sup>1</sup> (*hot melt*) ou adesivo de fita;
- base química: adesivo poliuretano, adesivo policloropreno, poliacetato de vinila, e outros;
- finalidades de uso: adesivo para papel, para metais, para madeiras, para borrachas e outros;
- mecanismo de cura: cura quente, cura à temperatura ambiente ou reticulável.

Genericamente, o termo adesivo é usado para definir qualquer substância capaz de manter duas superfícies unidas. A norma da American Society for Testing and Materials, ASTM D 907, define adesão como o estado no qual duas superfícies são mantidas unidas por forças interfaciais compostas por forças de valência ou *interlocking*<sup>2</sup>, ou por ambas. A adesão pode ser definida como a interação interatômica e intermolecular entre as interfaces de duas superfícies. A International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) define com adesão interfacial aquela adesão na qual as interfaces entre fases ou componentes são mantidas por forças intermoleculares, enovelamento de cadeias, ou por ambos, através das interfaces.<sup>5</sup> As forças de adesão ocorrem na interface do adesivo com o substrato, enquanto que as forças de coesão ocorrem no interior do adesivo e são as responsáveis por manter o material unido.

Descrever a adesão através de um único mecanismo normalmente não é possível tendo em vista a grande variedade de fenômenos envolvidos. Uma das maneiras de explicar a adesão é pela teoria da adesão mecânica. Segundo esta teoria, a adesão se dá pelo acoplamento do adesivo nas reentrâncias das superfícies. O limite desta teoria está em elucidar se o acoplamento realmente produz uma adesão superior ou a rugosidade é um mero aumento de área superficial.<sup>6</sup>

Estudos mostram a importância da teoria de adesão mecânica para a compreensão do fenômeno da adesão, mas geralmente associada com outras forças. Em polímeros foi observado que, além da adesão mecânica, as forças de Van der Waals são muito importantes, porém não são suficientes para explicar a forte adesão interfacial observada. Estudos recentes sugerem a formação de ligações químicas nas interfaces durante a adesão.<sup>6</sup>

A teoria da adesão por efeito eletrônico propõe a ocorrência de transferência de elétrons entre o adesivo e o substrato envolvendo diferentes estruturas de bandas eletrônicas. Desta maneira, ocorre a formação de uma dupla camada eletrônica que

---

<sup>1</sup> *hot melt*: adesivo sólido aplicado na forma fundida

<sup>2</sup> *interlockig*: acoplamento

promove a adesão por forças eletrostáticas. A teoria de adsorção (ou termodinâmica) é uma das teorias mais completas que tentam explicar o fenômeno da adesão. Esta teoria parte do princípio que a adesão entre o adesivo e o substrato é decorrente de forças interatômicas e intermoleculares na interface. Devido à difusão, a força de adesão do adesivo a si próprio e ao substrato é decorrente de uma mútua difusão das moléculas através da interface gerando uma interfase. A teoria da adesão química é o mecanismo mais aceito para explicar a adesão de duas superfícies em contato íntimo, segundo a qual a adesão é decorrente das forças intermoleculares entre o adesivo e o substrato, com interações dipolo-dipolo, Van der Waals, iônicas, metálicas e covalentes. O mecanismo da adesão química não é ainda totalmente esclarecido.<sup>7</sup>

Para uma boa adesão, o adesivo deve primeiramente apresentar uma boa molhabilidade no substrato, ou seja, ter um ângulo de contato próximo a zero e secar formando um sólido coeso. Além disso é necessário que o tempo para a adesão seja curto e que o adesivo possa manter unidos os materiais. Uma das grandes vantagens do uso de adesivo frente a outras maneiras de unir duas superfícies, como parafusos e rebites, é a redução de peso.<sup>3</sup> Da mesma forma, muitas vezes os adesivos são capazes de absorver vibrações, aumentando, em muito, a vida útil das superfícies unidas. No entanto, uma das limitações dos adesivos é que sua resistência pode variar grandemente com a maneira como essa união é tensionada.<sup>2,3,8</sup>

A resistência a fatores ambientais é uma característica limitante do uso de adesivos. Uma marcante evolução na resistência dos adesivos foi o desenvolvimento de adesivos sintéticos. Compostos basicamente por polímeros, estes adesivos são obtidos em meio isento de água, sendo solúveis em solventes orgânicos e apresentem boa resistência à umidade. O uso de solventes orgânicos apresenta diversas vantagens, entre as quais, baixo custo, rápida evaporação e baixa compatibilidade com água. Indústrias como a do calçado fazem um grande uso de adesivos cuja baixa compatibilidade com água é fundamental depois de coladas as superfícies para evitar o descolamento.

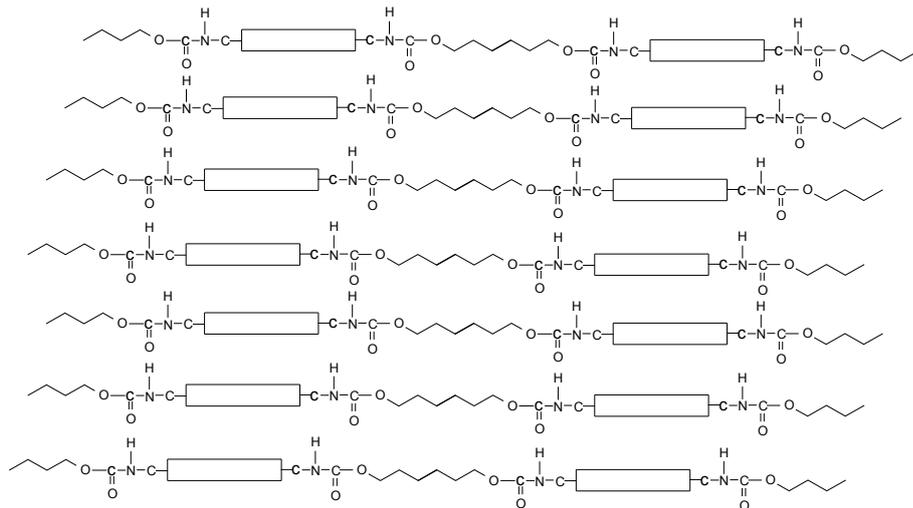
A comprovação dos efeitos nocivos dos solventes orgânicos, mesmo em pequenas quantidades ou liberados lentamente (então denominados de VOC - *volatile organic compounds*) trouxe a necessidade do desenvolvimento de adesivos eficientes, mas livres de solventes orgânicos. No entanto, o abandono do uso de solventes orgânicos não é uma simples substituição do solvente por água. A indústria de adesivos ainda não foi capaz de atender esta demanda dos consumidores de adesivos. A substituição dos adesivos base-solvente por adesivos do tipo *hot-melt* implica em aumento de custos energéticos, além do fato de ainda manter um teor residual de solvente orgânico. Via-de-regra, os polímeros sintéticos utilizados na indústria de adesivos são insolúveis em água. Uma opção apresentada é o uso de emulsões de polímeros, porém com resultados limitados. Estas

emulsões de polímeros apresentam uma baixa estabilidade e, quando evaporado o solvente, o filme formado não apresenta a mesma integridade que um filme obtido a partir de uma solução de polímero. Outro fator limitante do uso de adesivos base-água é justamente a própria água: por ser uma substância polar, a água tem baixa compatibilidade com substâncias apolares, que constituem grande parte dos polímeros utilizados na indústria calçadista e moveleira. A volatilidade da água também pode ser um fator limitante do uso de adesivos base-água. Com o uso de solventes orgânicos obtem-se uma secagem mais rápida. Em climas úmidos, como no Rio Grande do Sul, a secagem é ainda mais lenta, o que pode representar um aumento de várias vezes no tempo de secagem comparado com um adesivo base-solvente. Quando os materiais colados são impermeáveis, o tempo de secagem é maior ainda.

Uma das opções apresentadas pela indústria de polímeros para a substituição de solventes orgânicos por água é o uso de emulsões de poliuretano como polímero base para produção de adesivos.

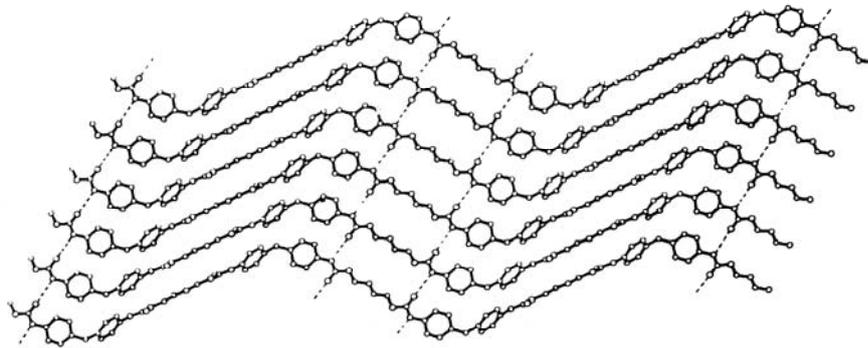
Poliuretanos são polímeros obtidos pela polimerização em etapas de diisocianatos com dióis. Também podem ser utilizadas misturas de álcoois e diaminas ao invés de somente dióis, bem como poliésteres. Tipicamente a reação de polimerização é realizada em temperaturas abaixo de 120°C para evitar a ocorrência de reações secundárias de decomposição. Comercialmente são muito utilizados isocianatos com uma estrutura cíclica e polióis lineares que geram uma estrutura final caracterizada por segmentos flexíveis unidos por segmentos rígidos (isocianatos) com características termoplásticas. Por manterem sua reatividade após a reação de polimerização, os grupamentos uretana podem sofrer reações posteriores gerando polímeros reticulados. Por suas características polares, os segmentos rígidos tendem formar agregados termoreversíveis unidos por ligações de hidrogênio. A presença de água no sistema durante a síntese do PU gera CO<sub>2</sub> pela reação do isocianato com a água. Este CO<sub>2</sub> gerado age como expansor resultando uma estrutura conhecida como "espuma".<sup>7,9</sup>

Os segmentos rígidos do PU se ordenam em domínios dispersos em uma matriz amorfa. Nestes domínios, os segmentos rígidos se ordenam formando lamelas organizadas pelas ligações de hidrogênio entre os grupamentos uretana. Bonart propôs que estes segmentos têm uma organização linear, como mostrado na Figura 2.<sup>10-12</sup>



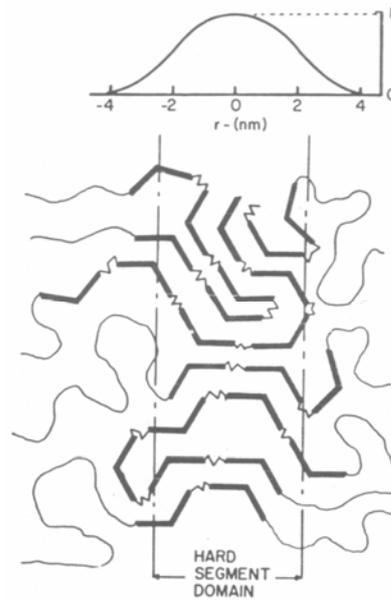
**Figura 2 - Modelo de morfologia de PU proposto por Bonart.<sup>13</sup>**

Posteriormente, Blackwell e Gardner<sup>14</sup> e Strobl e Schneider<sup>15</sup> mostraram que os segmentos rígidos não são lineares, mas flexionados como mostra a Figura 3.



**Figura 3 - Modelo de empacotamento proposto por Blackwell e Gardner.<sup>14</sup>**

Koberstein e Stein mostraram que a conformação não plana dos segmentos rígidos gera uma borda irregular nos domínios rígidos e que, parte dos segmentos rígidos se projeta para fora do domínio e, devido às suas flexões, retorna para a parte interna do domínio, como mostrado na Figura 4. Como consequência deste comportamento, parte dos segmentos rígidos acaba dispersa na fase amorfa (transição de fase) e parte dos segmentos flexíveis acaba misturada aos domínios rígidos.



**Figura 4 - Modelo de empacotamento de PU e perfil de densidade eletrônica propostos por Koberstein e Stein.<sup>10</sup>**

No mesmo trabalho, os autores mostraram que uma das dimensões do domínio rígido é muito próxima ao comprimento do segmento rígido e que um menor grau de ordenamento conduz a um espaçamento inter-lamelar menor.<sup>10</sup> Posteriormente, Fridman propôs que estes domínios rígidos podem se ordenar formando fibrilas que, por sua vez, se ordenam de maneira radial formando esferulitos.<sup>16</sup> A morfologia da cadeia é definida por três processos concorrentes: a separação dos segmentos rígidos dos segmentos flexíveis (separação de fase), a formação de domínios rígidos e o crescimento dos domínios rígidos formando fitas e esferulitos.<sup>17</sup>

A partir da adição de grupamentos reativos na cadeia de PU é possível modificar a reatividade do PU de maneira que ocorram reações após seu processamento.<sup>18-20</sup> Assim, pode-se ter, por exemplo, uma baixa viscosidade que facilita o processamento e, devido à reatividade latente após o processamento, um aumento da resistência mecânica e da viscosidade.

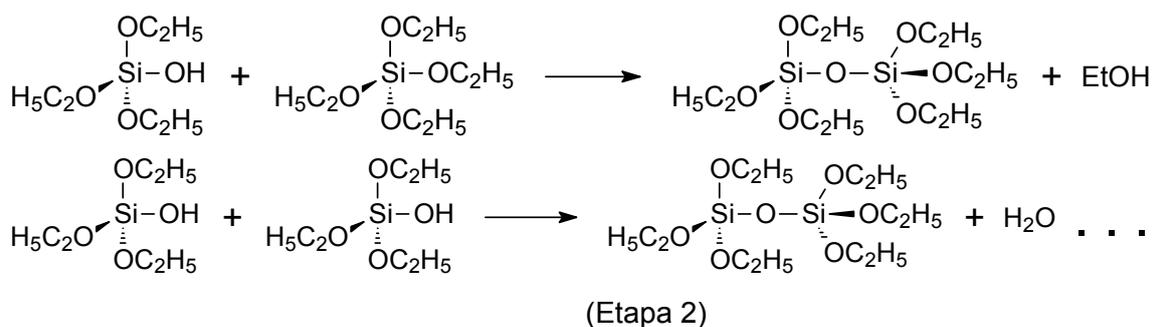
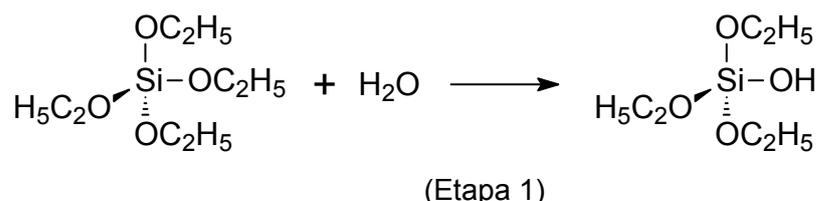
Uma maneira de melhorar as propriedades mecânicas de um polímero/adetivo é através do uso de cargas. Estas cargas podem ser inertes (atuando com enchimento), de reforço (melhorando as propriedades do composto, sem estabelecer necessariamente uma ligação química com o polímero) ou reativas (óxido de zinco em policloropreno). Lipatov<sup>21</sup>, no seu estudo das interações carga-polímero, propôs que a primeira camada de polímero em contato com a partícula de carga é imobilizada por interações eletrostáticas gerando um efeito conhecido como reforço. A capacidade de reforço de uma carga depende da morfologia de suas partículas, das interações estabelecidas com o polímero e da área

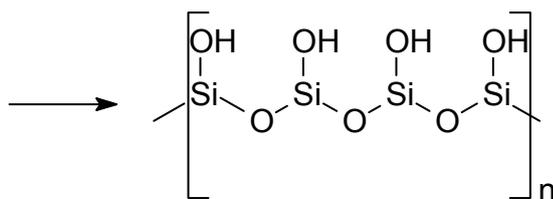
superficial da carga disponível para interagir com o polímero. No caso de um adesivo base-água é necessário que a carga utilizada seja compatível com a água, porém sem absorver um volume apreciável de água. Uma destas cargas disponível comercialmente é a sílica.

Atualmente existem quatro tipos de sílicas disponíveis comercialmente: sílica cristalina, sílica amorfa, sílica pirogênica e sílica nanométrica. A sílica cristalina não é adequada para uso como carga em polímeros visto que não é capaz de estabelecer interações fortes com as cadeias poliméricas. A sílica amorfa, tradicionalmente obtida a partir da sílica cristalina, é bastante utilizada na indústria de polímeros, mas quando adicionada a uma emulsão de polímero se mostra inadequada. A sua capacidade de absorver grandes volumes de água acarreta a desestabilização da emulsão. A sílica pirogênica também é bastante utilizada na indústria de polímeros porém, o seu uso em polímeros emulsionados é limitado também pelas interações da sílica pirogênica com a água. O uso da sílica de dimensões nanométricas ainda é bastante recente na indústria de polímeros. Comercialmente pode ser adquirida (Bayer, Degussa) na forma de pó ou solução aquosa.

Um método de obtenção da sílica nanométrica é aquele proposto por Stöber et al.<sup>22</sup>, que desenvolveram a síntese controlada de sílica a partir de alcóxissilicatos. Em seu trabalho, os autores relataram a obtenção de partículas esféricas com diâmetro de 0,05 até 2 µm. O método consiste basicamente na hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS) e tetrametilortossilicato (TMOS) em etanol em pH alcalino (etapa 1) seguida da condensação dos grupos gerados (etapa 2).

O estudo desta reação mostrou que ela pode ser descrita como





### Esquema 1 – Síntese do SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel.

A forma final dos agregados de sílica varia essencialmente com as condições de reação, visto que a partir de um mesmo precursor (TEOS, TMOS...) podem ser obtidas as mais diversas dimensões de agregados, desde esferas nanométricas homogêneas com baixa variação nas dimensões até agregados micrométricos amorfos. Algumas estruturas com elevado grau de ordenação já foram identificadas, como o oligossesquioxano poliédrico.<sup>23</sup> O crescimento da partícula também pode ocorrer por interações do tipo ligação de hidrogênio gerando agregados.<sup>24</sup> Da mesma forma, os grupamentos hidroxila presentes na superfície da sílica podem gerar significativas ligações de hidrogênio fortes com outros compostos. As conseqüências destas ligações podem ser positivas ou negativas. Quando estas ligações ocorrem entre a sílica e um grupamento de um polímero isto gera resultados positivos, desde que seja evitada a agregação da sílica. Quando estas ligações ocorrem entre a sílica e um composto polar adicionado a um polímero pode ocorrer a adsorção deste composto à sílica, o que não é desejado pois ocorre a competição entre o polímero e a superfície da sílica.<sup>25</sup>

A obtenção de sílica nanométrica pode ser ainda realizada em emulsão do tipo W/O (água em óleo), o TMOS (que tem uma cinética mais rápida que TEOS) se distribui na fase apolar e migra para a fase aquosa com a hidrólise, seguindo-se a nucleação e crescimento da partícula, como nos processos coloidais. Neste sistema, cada gota de água atua como um reator coloidal. Durante as colisões das gotas pode haver troca de material entre essas. Em pH alcalino existe uma terceira etapa: dissolução. O pH alcalino tende a gerar uma nucleação pequena e heterogênea, com uma condensação rápida, gerando partículas densas.<sup>26-30</sup>

A sílica pode ainda estar disponível sob uma forma denominada sílica híbrida que contém grupos orgânicos ligados covalentemente a sua superfície ou confinados em seus poros por encapsulamento. A adição destes radicais pode alterar as propriedades da sílica, o que faz dela uma opção interessante. A sílica híbrida é particularmente interessante porque ela pode ter uma reatividade diferente da sílica comum. Por exemplo, ao substituímos grupamentos silanol por grupamentos alquila, reduzimos a reatividade (e

polaridade) da sílica. Já, ao substituirmos um grupamento silanol por um grupamento amino, criamos a possibilidade da sílica se ligar a um PU através de uma ligação covalente.

Cabe aqui um esclarecimento sobre a terminologia encontrada na literatura. Na língua inglesa o termo "*polyurethane silica hybrids*" é empregado com diversas conotações. A mais comum é no sentido de que a mistura sílica/PU por si só é um híbrido, visto que temos um composto orgânico e um inorgânico. Outro entendimento é o composto onde a sílica está ligada de maneira covalente à cadeia de PU. Um terceiro emprego do termo considera qualquer alteração na composição da sílica, geralmente, através da introdução de grupos orgânicos em sua superfície. No presente trabalho usamos o termo sílica híbrida como referente a um composto de sílica que possui radicais orgânicos ligados covalentemente, seja obtido *in situ*, via processo sol-gel ou via *grafting* (através da reação de organosilanos com os grupos silanóis da sílica).

Os radicais orgânicos utilizados para geração de sílicas híbridas podem ser polares ou apolares e suas interações, especificamente no caso de matrizes poliméricas, podem ser de intensidade e de natureza distintas, indo desde ligações de Van der Waals até ligações covalente.<sup>11,25,31</sup> Frequentemente, sílicas híbridas são obtidas a partir de uma sílica já sintetizada ou comercialmente disponível (pós-síntese). A obtenção de sílicas híbridas pode ser ainda realizada por processo sol-gel em que um organosilano é reagido com tetraetoxisilano (TEOS).<sup>23,32</sup>

A literatura é limitada na discussão do uso de sílicas e sílicas híbridas em PU especificamente no tocante a adesivos base-água. A Tabela I ilustra pesquisas na literatura envolvendo a funcionalização de sílicas comerciais e a síntese de sílicas (híbridas) com organosilanos.

Os trabalhos relatados na Tabela I possuem alguns aspectos que merecem ser destacados:

- i) melhora das propriedades mecânicas;
- ii) formação de filmes hidrofóbicos;
- iii) alteração do grau de separação de fases e
- iv) reações de síntese do PU realizada em solvente orgânico.

Também cabe aqui discutirmos alguns aspectos dos métodos citados. Quando é dito que o processo é em solução refere-se à síntese do PU. Esta síntese é realizada em solvente orgânico isento de água, o que implica em limitações ambientais. Por outro lado, em solução a cadeia polimérica se apresenta em um estado mais distendido do que em emulsão, o que facilita as reações. O uso de sílica pirogênica implica no estabelecimento de ligações químicas entre o polímero e a superfície da sílica, pois sílica pirogênica não possui poros.

**Tabela I - Exemplos de metodologias de síntese *in situ* de sílica encontradas na literatura**

Precursor	Organosilano	Meio	Comentários	Referência
TEOS	Nenhum	solução e cura com UV	Melhores resultados: 5% de TEOS	33
Sílica coloidal (Nissan Chem. Ind.)	MSMA	emulsão	Melhora nas propriedades térmicas e mecânicas	34
Aerosil 200 ®	APTES	solução convertida em emulsão	Melhora nas propriedades mecânicas	35,36
TEOS	GLYMO	emulsão	Melhora relativa nas propriedades mecânicas	37,38
TEOS	APTES	solução convertida em emulsão	Filme hidrofóbico. Melhora nas propriedades mecânicas	39,40
-	APTES	solução convertida em emulsão	Melhora nas propriedades térmicas e mecânicas	41
Aerosil ®	ICPTES	solução	Melhora nas propriedades mecânicas	42
Aerosil ®	VTMS	mistura em solução e cura (UV)	Melhora nas propriedades mecânicas	43,44
Sílica pirogênica (Wacker-Chemie)	DMCS	mistura em solução	Aumento da separação de fases. Melhora das propriedades mecânicas e da adesão	45

TEOS: tetraetilortosilicato, MSMA: 3-(Trimetoxisilil)propilmetacrilato, APTES: 3-Aminopropiltrióxissilano, GLYMO: (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano, ICPTES: (3-isocianatopropil)trióxissilano, VTMS: Viniltrimetoxissilano, DMCS: dimetildiclorossilano, solução: em solvente orgânico; emulsão: em água

O uso de um processo de cura é pouco desejado e, por vezes, inviável. Pouco desejado porque é mais uma etapa no processo de colagem e isto implica em aumento de custos e por vezes inviável como no caso de uso de radiação UV.<sup>33</sup> Algumas reações se processam com aquecimento, o que é pouco viável para emulsões visto que estas são menos estáveis.<sup>34,39,42,43</sup> O uso de organosilanos capazes de reagir com o PU implica na possibilidade de reações de reticulação indesejadas visto que reduzem a estabilidade das emulsões. A reticulação do polímero também reduz a mobilidade da cadeia o que pode significar em uma redução do ordenamento dos segmentos rígidos bem como redução da cristalinidade, que pode gerar uma redução na qualidade da adesão.<sup>19</sup>

A literatura também cita que a simples mistura de sílica ao PU tem eficiência menor do que a adição ou síntese durante a síntese do PU.<sup>46-48</sup> Radicais com cadeias longas são mais eficientes na prevenção da condensação das partículas de sílica, porém geram propriedades mecânicas inferiores.<sup>49</sup> Não somente os organosilanos capazes de reagir com o PU (como APTES e GLYMO) são interessantes para a produção de sílicas híbridas. Organosilanos polares (capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com o PU) são particularmente interessantes pois podem dar ao composto um comportamento similar a um composto reticulado em temperatura ambiente e, quando aquecidos, comportam-se como polímeros não reticulados.

Resumindo, adesivos são uma parte importante da indústria moderna e existe uma demanda reprimida por adesivos base-água. Demanda reprimida porque a oferta de bons adesivos base-água é pequena, principalmente em função de apresentarem um desempenho inferior aos adesivos base-solvente. As diferenças iniciam no polímero utilizado. Para adesivos base-água são utilizados polímeros em emulsão, pois os polímeros sintéticos tendem a ser insolúveis em água. Uma forma de melhorar as propriedades dos adesivos base-água é o uso de cargas. Uma das diversas cargas disponíveis comercialmente é a sílica (amorfa, pirogênica ou nanométrica). A sílica amorfa tem o inconveniente de ser altamente higroscópica. A sílica pirogênica não é porosa e, por isso limita as interações com o polímero. A sílica nanométrica por si só se mostra uma opção promissora, pois dispõe de boa compatibilidade quando adicionado a matrizes poliméricas em emulsão. Além disso, em se tratando sílica, pode ter sua superfície funcionalizada. Os organosilanos utilizados para modificar a sílica nanométrica podem interagir com o polímero de duas maneiras distintas: reagindo com o PU de maneira a formar ligações covalentes ou formando outros tipos de ligações (ligação de hidrogênio, Van der Waals...). Para o uso em adesivos é preciso que estes organosilanos sejam hidrofílicos, não alterem de maneira significativa às propriedades da emulsão de polímero, nem a estabilidade do

mesmo. A adição da sílica durante a síntese do PU pode resultar em interações mais efetivas, porém é de limitado uso prático, visto que a produção em larga escala tende a limitar a variedade e o teor de organosilanos utilizados.

Assim, dentro de uma realidade de mercado, o desejado é a adição de sílica híbrida em uma emulsão de PU comercial já pronto. Considerando-se três opções de adição de sílica híbrida (síntese *in situ* pelo método *sol-gel*, síntese *in situ* pelo método *grafting* e adição da sílica híbrida obtida *ex situ*) é necessário observar que os métodos *grafting* e *ex situ* a partir de pó apresentam o inconveniente da dificuldade de dispersão. O uso de agitação na tentativa de melhorar a dispersão é inviável, tendo em vista a labilidade da emulsão frente a forças de cisalhamento elevadas. Além disso, esses mesmos métodos a partir de soluções apresentam o inconveniente de reduzir a concentração do adesivo final. Dessa forma, surgiram-nos alguns questionamentos: a síntese *in situ*, via processo *sol-gel* ou *grafting*, é viável com relação à estabilidade da emulsão? Além disso, as propriedades de adesão dos aditivos resultantes são superiores? A natureza do organosilano afeta as propriedades dos adesivos?

Na presente dissertação, foi investigado o efeito da natureza de uma série de organosilanos, dotados de grupos polares e apolares, na estabilidade e nas propriedades de adesão de poliuretano, por serem representativos de adesivos atualmente disponíveis no mercado.

### **3. OBJETIVOS**

#### **OBJETIVO GERAL**

Investigar as potencialidades e limitações do uso de nanosílicas híbridas produzidas *in situ* na formulação de adesivos base-água para poliuretano.

#### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Correlacionar a natureza e o teor de organosilano nas sílicas e as propriedades finais do sistema adesivo;

- Avaliar o efeito da rota de preparação (*sol-gel* ou *grafting*) nas propriedades dos adesivos resultantes;

- Identificar a natureza de interação entre as nanocargas e os demais componentes do sistema adesivo;

- Correlacionar a natureza da cadeia orgânica (número de carbonos, volume e polaridade) e as propriedades finais do sistema adesivo.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. REAGENTES

Emulsão de poliuretano comercial, 50% não voláteis, viscosidade 40-600 mPas, Mn = 34200, Mw = 169.660;

Óxido de silício nanométrico comercial, 30% não voláteis, diâmetro de partícula 9 nm;

Hidróxido de Amônio 10-35% (NH<sub>4</sub>OH) (Nuclear);

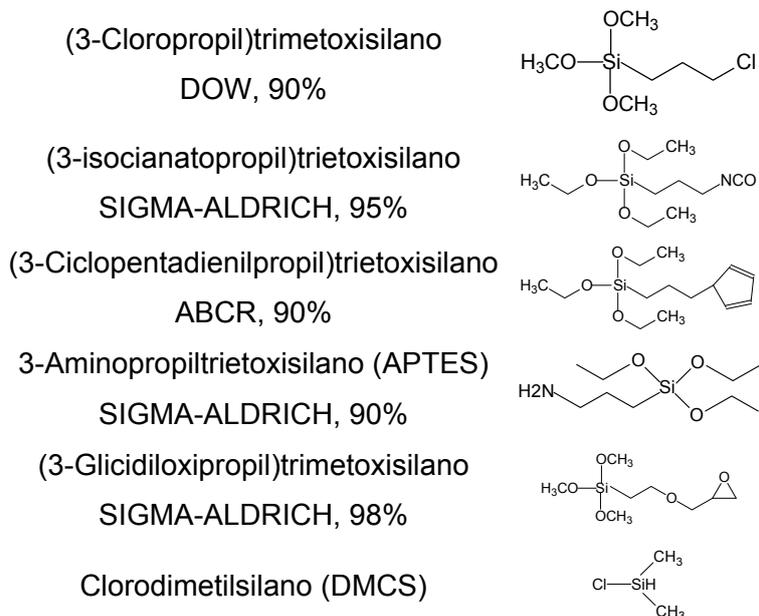
Solução Tampão pH 10 (Merck);

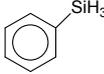
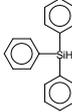
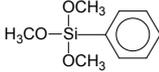
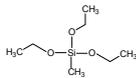
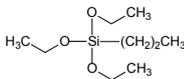
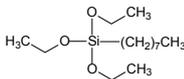
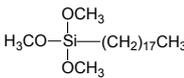
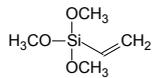
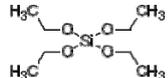
Solução Tampão pH 9 (50 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.KCl 0,1M + 21,4 mL NaOH 0,1M + H<sub>2</sub>O qsp 100 mL);

Solução Tampão pH 4 (Merck);

Água purificada (destilada, deionizada e filtrada com sistema Millipore 60®)

Os organosilanos utilizados são identificados conforme Esquema 2.



MERCK, 98%	
Triclorooctadecilsilano	$H_3C(CH_2)_{16}CH_2SiCl_3$
ACROS ORGANICS, 95%	
Fenilsilano	
ACROS ORGANICS, 99%	
Trifenilsilano	
SIGMA-ALDRICH, 95%	
Feniltrimetoxissilano	
SIGMA-ALDRICH, 90%	
Metiltrietoxissilano (C01)	
DOW, 99%	
n-Propiltrietoxissilano (C03)	
ACROS ORGANICS, 95%	
n-Octiltrietoxissilano (C08)	
DOW, 95%	
Octadeciltrimetóxisilano (C18)	
ACROS ORGANICS, 95%	
Viniltrimetoxissilano	
ACROS ORGANICS, 90%	
Tetraetilsilano (TEOS)	
ACROS ORGANICS, 98%	

**Esquema 2 – Identificação e estrutura dos organossilanos utilizados.**

## 4.2. ROTAS SINTÉTICAS

### 4.2.1. Identificação das Amostras

Os compostos obtidos foram identificados conforme o código abaixo:

PU AA xx yy zz

onde

AA origem do  $SiO_2$  presente na amostra:

- Si gerado a partir de TEOS
- Di sílica nanométrica comercial

xx é o teor de sílica adicionado (g de sílica x 100 / g de emulsão)

yy é o organossilano utilizado conforme o Esquema 2

zz é o grau de modificação do óxido de silício

Quando não foi utilizado organossilano, a identificação do organossilano foi omitida.

Por exemplo, PUSi01 significa que a amostra foi obtida tendo como base polímero de poliuretano, ao qual foi adicionado TEOS em quantidade suficiente para obter-se sílica em quantidade equivalente a 1% da massa de emulsão de PU. Da mesma forma, PUSi3C0810 é uma amostra obtida tendo como polímero base poliuretano, ao qual foi adicionado TEOS em quantidade suficiente para obter-se sílica em quantidade equivalente a 3% da massa de emulsão de poliuretano utilizado e após foi adicionado n-octiltrietoxissilano em quantidade equivalente a 10% dos mols de sílica gerados.

#### **4.2.2. Síntese de Sílica Híbrida em Solução de Polímero (*in situ*)**

Com o uso de vácuo foi removido o solvente da emulsão (água) de PU e, posteriormente, o polímero foi redissolvido em diclorometano na proporção de 1/25. A esta solução, sob agitação, foi adicionada à quantidade calculada de precursor de sílica e, após 1 hora de agitação, foi adicionado o organossilano para formação da sílica híbrida. As amostras obtidas foram mantidas em repouso por 24 horas antes de serem analisadas. Foram obtidos filmes por evaporação do solvente em temperatura ambiente.<sup>49</sup>

#### **4.2.3. Síntese de Sílica *In Situ***

##### ***Avaliação das condições de reação***

Com base na literatura consultada<sup>22</sup>, inicialmente foram avaliadas as seguintes possíveis rotas sintéticas:

a) reação em pH = 4 : adição de tampão em quantidade suficiente para a obtenção de pH=4 e posterior adição do precursor de sílica (TEOS);

b) reação em pH original : adição de precursor de sílica (TEOS) na condição original de pH da emulsão de polímero;

c) reação em pH = 9 : adição de 10 mL tampão pH=9, de maneira a obter-se um excesso de alcalinidade sem alteração do pH, e posterior adição do precursor de sílica (TEOS);

d) reação em pH = 10 : adição de tampão em quantidade suficiente para a obtenção de pH=10 e posterior adição do precursor de sílica (TEOS);

e) reação em pH alcalino : adição de 10 mL de hidróxido de amônio 28% e posterior adição do precursor de sílica (TEOS).

Em uma preparação típica, em um copo de Becker sob agitação mecânica lenta (200-500 rpm com disco dispersor), adicionou-se à emulsão de polímero, a quantidade requerida de solução (hidróxido de amônio ou tampão) para corrigir o pH. Após 15 minutos, foi adicionada a quantidade requerida de TEOS. A mistura foi mantida sob agitação por uma hora. As amostras obtidas foram mantidas em repouso por 24 horas antes de serem analisadas. Todo processo foi conduzido em temperatura ambiente e sistema aberto. Considerou-se que todo TEOS adicionado foi convertido em SiO<sub>2</sub>.

### **Método Sol-Gel**

Após a avaliação das condições de reação foram definidas as condições para a síntese de sílica *in situ* pelo método sol-gel. Na preparação, segundo este método, adicionou-se a quantidade requerida de TEOS ao PU sob agitação mecânica lenta (200-500 rpm com disco dispersor). A mistura foi mantida sob agitação mecânica com dispersor por uma hora. As amostras obtidas foram mantidas em repouso por 24 horas antes de serem analisadas. Todo processo foi conduzido à temperatura ambiente e sistema aberto. A composição das amostras da série PUSixx variou de 1 até 5% de SiO<sub>2</sub>.

### **Método Blending**

Para fins de comparação, foram preparadas amostras similares às obtidas com o método sol-gel, porém com o uso de sílica nanométrica comercial. Para a obtenção destas amostras foi adicionada uma quantidade de sílica nanométrica comercial equivalente àquela obtida pelo método sol-gel.<sup>50</sup> As amostras foram agitadas e deixadas em repouso pelo mesmo período que as amostras sol-gel. Em suma, foi usada a mesma metodologia que no processo *in situ* apenas com a substituição do TEOS por uma quantidade equivalente de solução de sílica comercial nanométrica. É necessário observar alguns detalhes:

- a concentração da sílica nanométrica comercial é de 30%. Assim, os compostos obtidos pelo método blending, quando em estado líquido, são mais diluídos que os análogos obtidos pelo método *in situ*.

- a rigor, o método *blending* não é um método de síntese, é uma metodologia para obter compostos de PU+sílica.

#### 4.2.4. Síntese de Sílica Híbrida *In Situ* - Método *Sol-Gel*

Em uma preparação típica, em um copo de Becker adicionou-se a quantidade requerida de TEOS (q.s.p. 3% de sílica, m/m). Esta mistura foi mantida sob agitação por 1 hora. Após isto, foi adicionada a quantidade requerida de organossilano (0,01 mol de organossilano/1 mol de TEOS e 0,1 mol de organossilano/1 mol de TEOS). Esta mistura foi mantida sob agitação por 18 horas. Todo processo foi conduzido em temperatura ambiente em sistema aberto. As amostras obtidas foram mantidas em repouso por 24 horas antes de serem analisadas.

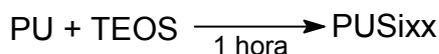
#### 4.2.5. Síntese de Sílica Híbrida *In Situ* - Método *Grafting*

Em uma preparação típica, em um copo de Becker adicionou-se a quantidade requerida de sílica nanométrica comercial (0,03 g sílica/1 g PU). Esta mistura foi mantida sob agitação por 1 hora. Após isto, foi adicionada a quantidade requerida de organossilano (0,01 mol de organossilano/1 mol de TEOS e 0,1 mol de organossilano/1 mol de TEOS). Esta mistura foi mantida sob agitação por 18 horas. Todo processo foi conduzido em temperatura ambiente em sistema aberto. As amostras obtidas foram mantidas em repouso por 24 horas antes de serem analisadas.

O Esquema 3 resume os métodos de síntese empregados.



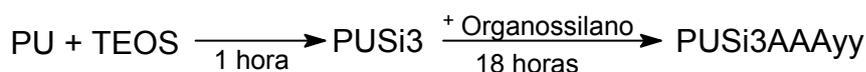
**Rota sintética para geração de sílica híbrida em solução de PU**



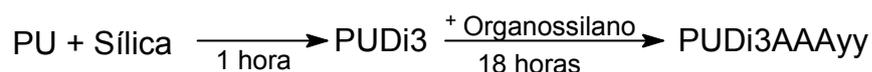
**Rota sintética para geração de sílica -método *sol-gel***



**Rota sintética para geração de sílica -método *blending***



**Rota Sintética Sílica Híbrida em emulsão de PU pelo método *sol-gel***



**Rota Sintética Sílica Híbrida em emulsão de PU pelo método *grafting***

**Esquema 3 - Resumo das rotas sintéticas empregadas**

### **4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS**

#### **4.3.1. Resistência Mecânica da Adesão**

Os compostos obtidos foram avaliados quanto à adesão obtida. Foi aplicada uma camada do composto sobre dois corpos-de-prova de PVC e secos em temperatura ambiente. Após secos, os corpos-de-prova foram aquecidos a 70° C por 3 minutos, em estufa, e foram unidos e prensados por 5 minutos para ser obtida uma boa adesão. Após 24 horas, os corpos-de-prova foram descolados em uma máquina universal de ensaios (Emiq DL1000) conforme o método ASTM D1876, com velocidade de deslocamento de 50 mm/min. Foram ensaiados cinco corpos-de-prova para cada amostra.

#### **4.3.2. Resistência à Tração**

Foram obtidos filmes das amostras produzidas a partir da aplicação de uma camada de 400 µm do composto sobre vidro utilizando-se um extensor (Columbia Brasil Instruments). Após secos, os filmes foram avaliados em uma máquina universal de ensaios (Emiq DL1000) conforme método ASTM D412 com velocidade de tração de 50 mm/min. Foram ensaiados cinco corpos-de-prova para cada amostra.

#### **4.3.3. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)**

As amostras dos filmes obtidos foram analisadas por SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil) utilizando um comprimento de onda de 1,488 nm, monocromador de silício e colimação pinhole. As amostras foram condicionadas em suporte de aço inox fechado com fita Kapton®. Os resultados obtidos foram corrigidos utilizando-se uma célula vazia como referência. O detector CCD (MAR 160) foi disposto a 1549,8 mm e 2245,7 mm de distância da amostra. As imagens bidimensionais foram convertidas em espectros utilizando o software FIT2D

(European Synchrotron Radiation Facility, França). O detalhamento da metodologia utilizada na interpretação dos resultados de SAXS encontra-se no Anexo I.

#### **4.3.4. Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras obtidas foram analisadas espectrofotômetro de infra-vermelho com Transformada de Fourier Varian modelo 640-IR com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para a análise de FTIR das amostras de polímero, inicialmente foi evaporado o solvente (água) e, após, as amostras forem re-dissolvidas em diclorometano e foi aplicado um filme sobre janela KBr. As demais amostras foram analisadas em pastilha de KBr.

#### **4.3.5. Análise de Difração de Raios X (XRD)**

Amostras dos filmes obtidos foram analisadas por difração de Raios X em difratômetro Siemens modelo D5000 com filtro de Ni e radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,54 Ångstrons) e faixa de varredura ( $2\theta$ ) de 2° a 60°.

#### **4.3.6. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)**

As propriedades térmicas ( $T_g$  e  $T_m$ ) dos compostos foram avaliadas em um calorímetro exploratório de varredura (DSC) modelo Q20 (TA Instruments). As medidas foram realizadas sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , entre -85 °C e 200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes para eliminação da história térmica da amostra. Para determinação dos parâmetros, somente o segundo aquecimento foi considerado. As amostras utilizadas foram retiradas dos filmes obtidos.

#### **4.3.7. Espalhamento de Luz Dinâmico**

As amostras líquidas foram previamente filtradas em filtro de poliéster com porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ . As análises foram feitas em um espectrômetro de espalhamento de luz Brookhaven Instruments (goniômetro BI-200, correlator digital AT BI-900), equipado com laser de radiação He-Ne de  $\lambda_0 = 632 \text{ nm}$ . O volume de espalhamento observado foi minimizado com uma abertura de 0,4 mm. Foi utilizado um filtro de interferência entre a detecção do sinal na fotomultiplicadora. A luz espalhada foi coletada a um ângulo de 90° entre a radiação incidente e a radiação espalhada

detectada. As funções de correlação temporal foram obtidas no modo multi-t com o uso de 244 canais.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. EFEITO DO ORGANOSILANO NO PU (SÍNTESE DE SÍLICA HÍBRIDA EM SOLUÇÃO DE PU PELO MÉTODO *SOL-GEL*)**

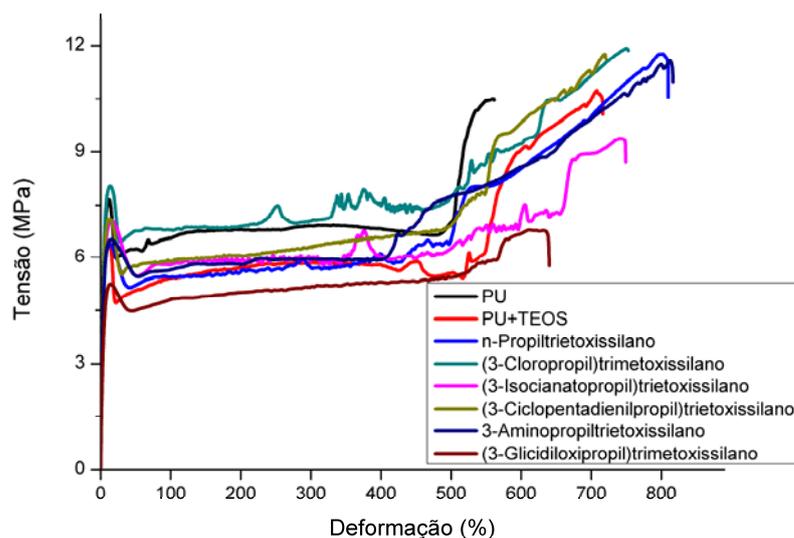
A amostras em solução foram obtidas com a adição de TEOS em quantidade suficiente para a obtenção de 3% de SiO<sub>2</sub> (m/m) e adição de organossilanos em quantidade equivalente a 10% dos mols de SiO<sub>2</sub> adicionados. Os organossilanos utilizados foram (3-Cloropropil)trimetoxissilano, (3-Isocianatopropil)triethoxissilano, (3-Ciclopentadienilpropil)triethoxissilano, 3-Aminopropiltriethoxissilano, (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano, Feniltrimetoxissilano, Viniltrimetoxissilano, Triclorooctadecilsilano, Clorodimetilsilano, Octadeciltrimetoxissilano, n-Octiltriethoxissilano, n-Propiltriethoxissilano, Metiltriethoxissilano, Trifenilsilano e Fenilsilano. Para fins de comparação também foram avaliadas amostras de PU puro e PU modificado com TEOS somente.

Nesta etapa dos trabalhos não foi realizada uma avaliação comparativa com a adição de sílica nanométrica comercial visto que ela é fornecida em solução aquosa e sua adição a uma solução em diclorometano gera um sistema heterogêneo. Por sua vez, a evaporação do solvente da sílica nanométrica comercial acarreta a agregação das partículas, conseqüentemente, também perderíamos a representatividade na comparação. Para este processo não foi realizado o ensaio de adesão, pois o solvente ataca os corpos-de-prova de PVC de maneira que perderíamos a representatividade na comparação. A seguir são descritos os resultados dos ensaios mecânicos, térmicos e de espalhamento de Raios X.

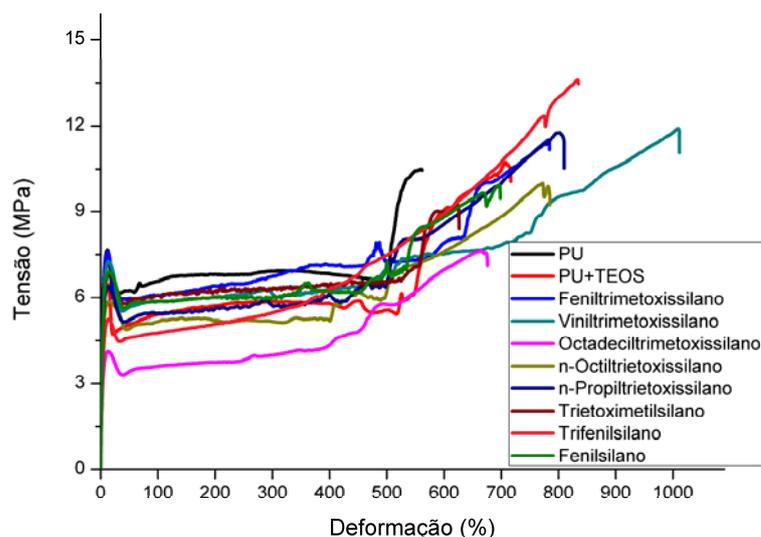
#### **5.1.1. Resistência à Tração**

As propriedades mecânicas das amostras, obtidas por ensaio de tração, são apresentadas a seguir. Para melhor visualização, os resultados foram separados em

dois grupos: organossilanos derivados do radical propila (Figura 5) e demais organossilanos (Figura 6).



**Figura 5 – Curvas tensão-deformação de compostos com sílicas híbridas derivadas do radical propila (método *sol-gel* em solução).**



**Figura 6 – Curvas tensão-deformação de compostos com sílicas híbridas com radicais apolares (método *sol-gel* em solução).**

A partir dos resultados expressos nas Figuras 5 e 6 podemos extrair os dados de Tensão Limite de Escoamento, Alongamento na Ruptura e Tensão de Ruptura<sup>51</sup>, expressos na Tabela II.

**Tabela II – Propriedades mecânicas de compostos com sílicas híbridas (método *sol-gel* em solução)**

Organossilano	TLE* (MPa)	TR* (MPa)	AR* (%)
(3-Cloropropil)trimetoxissilano	7,9 ± 0,5	11,6 ± 0,5	751 ± 94
(3-Isocianatopropil)trietoxissilano	7,3 ± 0,2	9,9 ± 1,1	724 ± 114
(3-Ciclopentadienilpropil)trietoxissilano	6,9 ± 0,4	11 ± 0,6	705 ± 52
3-Aminopropiltrietoxissilano	6,8 ± 0,2	12,4 ± 0,7	847 ± 90
(3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano	5,1 ± 0,5	6,7 ± 0,5	643 ± 123
Feniltrietoxissilano	7,3 ± 0,5	10,9 ± 0,5	776 ± 60
Viniltrietoxissilano	7,3 ± 0,6	14,4 ± 3,8	1010 ± 202
Octadeciltrimetoxissilano	4,2 ± 0,1	6,5 ± 1,4	619 ± 76
n-Octiltrietoxissilano	6,3 ± 0,4	10,6 ± 0,9	794 ± 30
n-Propiltrietoxissilano	6,4 ± 0,2	12,2 ± 0,8	805 ± 28
Metiltrietoxissilano	6,4 ± 0,4	8,8 ± 0,4	603 ± 40
Trifenilsilano	5,3 ± 0,2	13,3 ± 0,3	845 ± 48
Fenilsilano	7,0 ± 0,1	9,7 ± 1,2	690 ± 153
PU	7,8 ± 0,5	11 ± 0,9	592 ± 68
PU + TEOS	7,1 ± 0,5	10,8 ± 0,7	815 ± 90

TLE: tensão limite de escoamento, TR: tensão de ruptura, AR: alongamento na ruptura, \*: valores médios

A adição de sílica e de sílicas híbridas gera uma redução na Tensão Limite de Escoamento do PU, o que sugere que ocorre uma redução das interações das fases rígida e amorfa. Esta redução é mais pronunciada no caso das sílicas híbridas com radicais apolares. No grupo das sílicas híbridas derivadas do radical propila, a sílica modificada com (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano apresentou a menor Tensão de Ruptura. A análise de DSC (veja resultados de DSC, a seguir) mostrou que houve uma reação paralela do radical com o polímero, como relatado na literatura.<sup>37,38</sup> No grupo das sílicas híbridas apolares, a menor Tensão de Ruptura foi observada na amostra obtida com Octadeciltrimetoxissilano. Comparando-se este resultado com a temperatura de cristalização (vide resultados de DSC, a seguir) esta amostra é a que

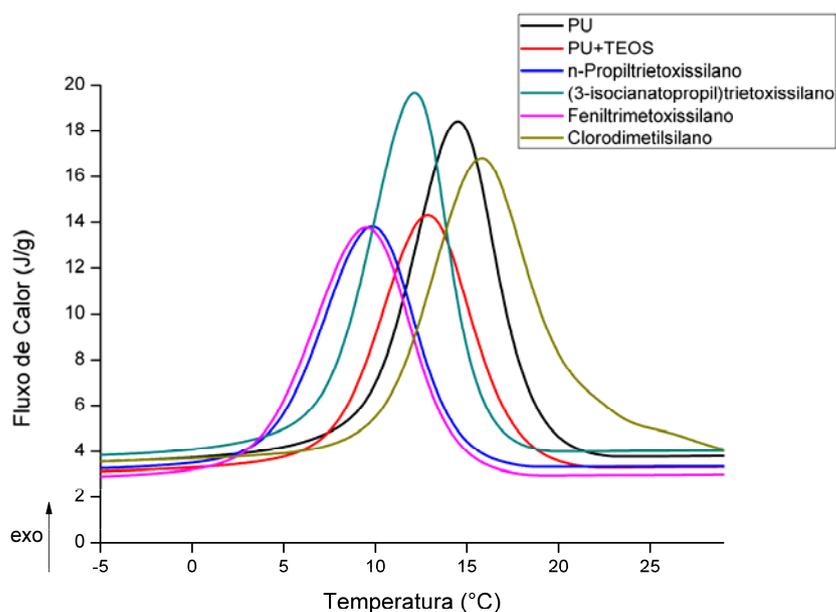
inicia a cristalização na temperatura mais baixa. Este atraso na cristalização<sup>3</sup> pode ter como resultado a formação de domínios rígidos menores e com menor ordenamento.

A análise dos resultados mostrou que a adição de sílicas modificadas com organossilanos polares ou apolares tende a gerar uma redução na Tensão Limite de Escoamento, mas o Alongamento na Ruptura e a Tensão de Ruptura tendem a ser superiores aos resultados obtidos pelo PU puro.

Os filmes gerados com as amostras obtidas com Triclorooctadecilsilano e Clorodimetilsilano não apresentaram resistência suficiente para a realização dos ensaios mecânicos. A análise de DSC mostrou que houve reação entre o radical e o polímero.

### 5.1.2. Análise Térmica

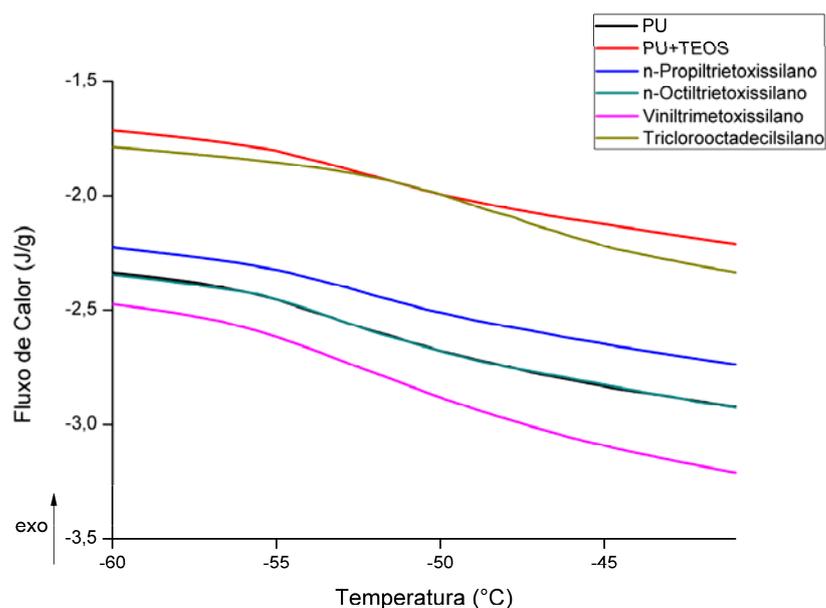
Os termogramas típicos obtidos da Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC) são mostrados nas Figuras 7 (processo de cristalização), 8 (transição vítrea) e 9 (fusão cristalina).



**Figura 7 - Termogramas típicos mostrando em detalhe o processo de cristalização (T<sub>c</sub>) (método *sol-gel* em solução)**

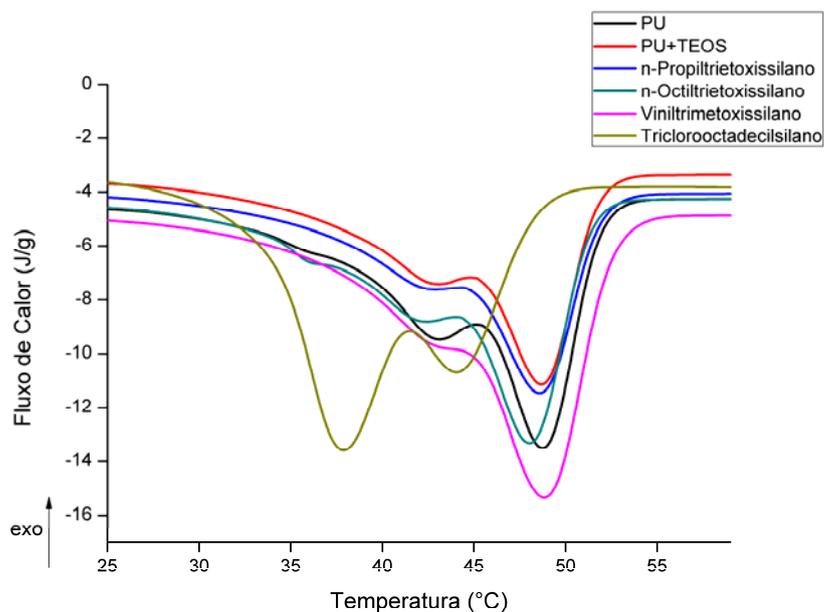
Excetuando a amostra Clorodimetilsilano, a adição de sílica gerou uma redução na temperatura de cristalização em relação ao PU puro. Ou seja, não foi observado processo de nucleação induzido pela adição de sílica híbrida.

<sup>3</sup> *Cristalização*: processo durante o resfriamento de um polímero segundo o qual é produzida uma fase sólida ordenada a partir do polímero fundido<sup>51</sup>.



**Figura 8 - Termogramas típicos mostrando em detalhe o processo de transição vítrea (Tg) (método *sol-gel* em solução)**

Os termogramas da Figura 8 mostram uma Tg pouco pronunciada na faixa de -53°C. As variações pouco pronunciadas na zona da Temperatura de Transição Vítrea sugerem que as interações da sílica híbrida com a fase amorfa são de pequena intensidade.



**Figura 9 - Termogramas típicos mostrando em detalhe o processo de fusão cristalina (Tm) (método *sol-gel* em solução)**

Os termogramas da Figura 9 mostram a fusão em duas etapas: uma entre 40-45°C e outra entre 45-50°C. Para o Triclorooctadecilsilano estas transições ocorrem entre 35 e 40°C e 40 e 45°C. A presença de múltiplos processos endotérmicos no PU é uma característica bem conhecida e estudada. Estes processos são atribuídos rearranjos internos dos domínios rígidos.<sup>33,52-56</sup> Os parâmetros obtidos destas análises são mostrados na Tabela III.

As amostras apresentaram três processos térmicos: uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) na faixa de -50°C, um processo exotérmico (temperatura de cristalização,  $T_c$ ) na faixa de 5°C e dois processos endotérmicos (temperatura de fusão,  $T_m$ ) na faixa de 50°C.

Em relação ao PU puro, as amostras apresentaram uma pequena variação na  $T_g$ . Apenas as amostras Triclorooctadecilsilano, Clorodimetilsilano e (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano apresentaram uma variação maior que 3 graus que é pequena, mas é significativa no conjunto de amostras. Também pode ser observada uma redução no valor da  $\Delta C_p$  na região da  $T_g$ , o que indica que parte da fase amorfa está imobilizada na superfície das partículas de sílica. A imobilização das cadeias pela carga reduz a mobilidade das cadeias, afetando a  $T_g$ , podendo até mesmo fazer desaparecer a  $T_g$ .<sup>57</sup>

No processo de cristalização, as amostras com sílica mostraram uma redução na temperatura de cristalização, o que sugere que a sílica retarde a cristalização. A entalpia do processo de cristalização mostrou uma tendência de redução.

No processo de fusão observa-se um deslocamento da temperatura de fusão ( $T_m$ ) para valores inferiores. É pronunciada a formação de dois picos, sugerindo que nem todos os domínios rígidos têm a mesma extensão e ordenamento. O comportamento da entalpia do processo de fusão sugere que a adição de sílica híbrida ao PU em solução reduz a extensão do ordenamento dos domínios rígidos.

As amostras Triclorooctadecilsilano, Clorodimetilsilano e (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano apresentaram uma significativa variação na  $T_m$ . Estas amostras, ao contrário das demais, apresentaram uma redução da temperatura do processo de fusão junto com um aumento da entalpia do processo. A entalpia do processo de fusão mostrou uma tendência de redução com a adição de sílicas híbridas. Além disto, estes compostos têm a capacidade de reagir com o PU, ou seja, podem ocorrer reações paralelas.

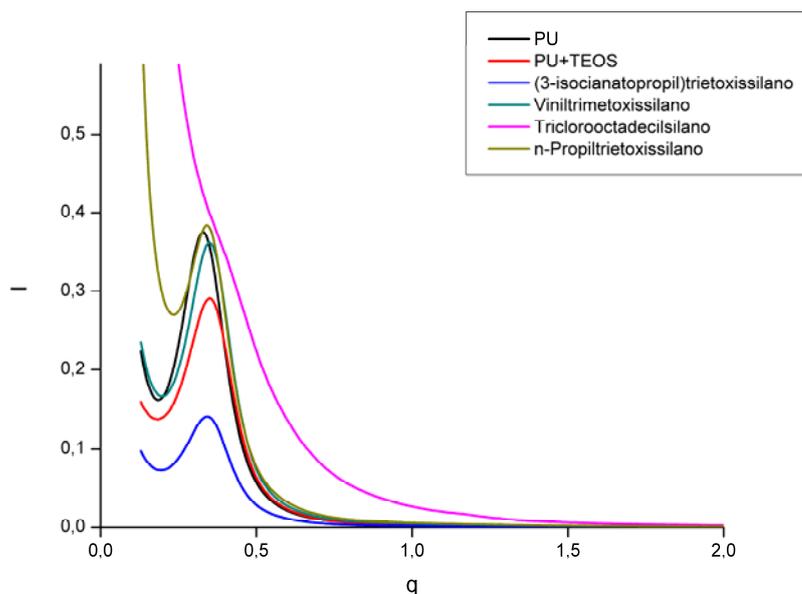
**Tabela III - Propriedades Térmicas dos Compostos com Sílicas Híbridas (método *sol-gel* em solução)**

	Tg	$\Delta C_p$	Tm	Tm <sub>1</sub>	Tm <sub>2</sub>	$\Delta H_f$	Tc	Tc <sub>1</sub>	$\Delta H_c$
	°C	J/g.°C	°C	°C	°C	J/g	°C	°C	J/g
(3-Cloropropil)trimetóxisilano	-51,8	0,28	49,4	43,5	43,6	48,2	11,7	16,2	44,5
(3-Isocianatopropil)trietóxisilano	-54,0	0,31	48,8	43,4	43,0	51,0	12,1	15,6	46,5
(3-Ciclopentadienilpropil)trietóxisilano	-53,3	0,30	47,9	42,2	42,5	42,2	8,6	13,5	43,2
3-Aminopropiltrióxissilano	-52,6	0,20	48,6	42,7	43,6	41,3	10,1	14,5	43,2
(3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano	-48,8	0,27	39,9	34	39,9	54,5	13,5	19,6	52,2
Feniltrimetóxisilano	-53,0	0,28	47,9	42,4	42,2	49,4	9,5	14,6	45,9
Viniltrimetóxisilano	-52,7	0,26	48,8	42,8	-	45,2	9,3	13,9	44,1
Triclorooctadecilsilano	-48,6	0,38	37,9	33,5*	37,9	52,7	15,0	22,5	52,2
Clorodimetilsilano	-47,3	0,35	39,5	33,8	39,5	50,9	15,8	21,2	50,7
Octadeciltrimetóxisilano	-51,4	0,28	49,0	41,9	-	47,7	4,3	11,9	45,0
N-Octiltrióxissilano	-53,2	0,35	48,0	42,8	42,4	48,6	10,9	15,5	50,3
n-Propiltrióxissilano	-52,3	0,20	48,5	42,9	42,8	43,3	9,8	14,4	44,3
Metiltrióxissilano	-52,4	0,25	48,6	42,8	42,8	45,6	8,8	13,6	46,0
Trifenilsilano	-53,2	0,19	48,5	42,4	42,7	44,1	10,8	14,7	46,3
Fenilsilano	-52,0	0,24	48,5	42,3	42,7	45,2	7,4	12,4	43,3
PU	-53,6	0,33	48,7	43,8	43,1	44,2	14,5	18,5	47,6
PU + TEOS	-52,2	0,29	48,7	43,5	43,1	42,0	12,8	17,6	44,8

Tg: temperatura de transição vítrea,  $\Delta C_p$ : Variação do calor específico à pressão constante (valor corrigido considerando 100% de polímero), Tm: temperatura de fusão cristalina (valor máximo), Tm<sub>1</sub>: temperatura de início da fusão cristalina do maior pico (obtida por extrapolação), Tm<sub>2</sub>: temperatura de fusão cristalina (máximo do segundo pico),  $\Delta H_f$ : entalpia do processo de fusão (soma dos dois picos, valor corrigido considerando 100% de polímero), Tc: temperatura de cristalização (valor máximo), Tc<sub>1</sub>: temperatura de início da cristalização (obtido por extrapolação),  $\Delta H_c$ : entalpia do processo de cristalização (valor corrigido considerando 100% de polímero)

### 5.1.3. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo

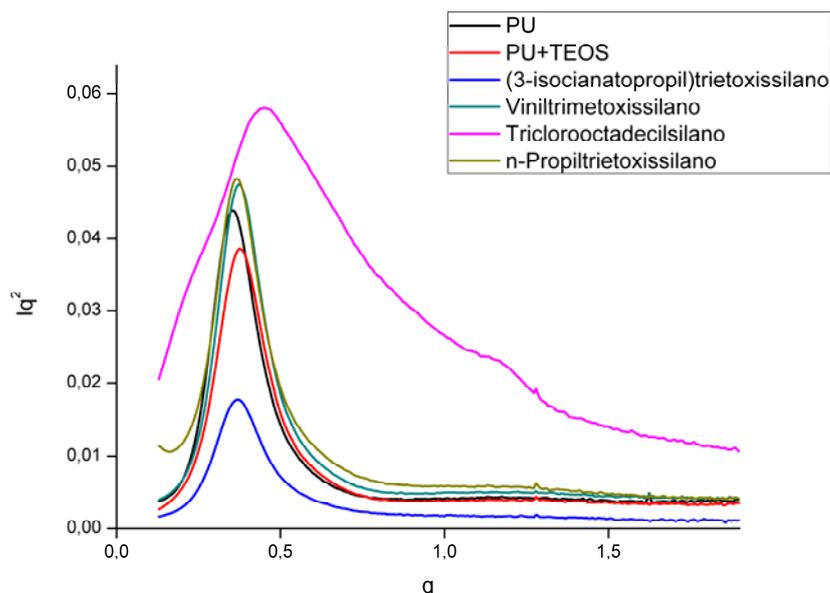
Os resultados obtidos do Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS) são apresentados na forma de Intensidade de Espalhamento ( $I$ ) versus Vetor de Espalhamento ( $q$ ), que está relacionado com o ângulo de espalhamento  $\theta$  como  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente. A Figura 10 mostra algumas curvas típicas.



**Figura 10 - Curvas típicas de SAXS (método *sol-gel* em solução)**

De acordo com a Figura 10, as amostras apresentam um pico, com exceção da amostra Triclorooctadecilsilano. A formação dos picos é característica de amostras de PU com estrutura lamelar.<sup>13,53,58</sup> Qualitativamente, um pico estreito, bem definido, está relacionado com o ordenamento de longa extensão enquanto picos largos indicam a formação de agregados de poucas lamelas. Caso a separação das fases fosse distribuída de maneira aleatória, a curva de espalhamento não apresentaria um máximo.

Aplicando-se a correção de Lorentz, as curvas assumem a forma apresentada na Figura 11. O detalhamento da metodologia utilizada para análise dos dados obtidos por SAXS é apresentada no Anexo I.



**Figura 11 - Curvas típicas de SAXS às quais foi aplicada a correção de Lorentz (método *sol-gel* em solução)**

As curvas de SAXS da Figura 11 apresentam somente um pico, o que indica que as amostras possuem um ordenamento regular. O perfil da curva da amostra Triclorooctadecilsilano, que apresenta um pico largo, sugere uma extensão de ordenamento menor do que aquele apresentado pelas outras amostras.

Os resultados obtidos (distância interdomínios ( $d$ ), invariante ( $Q$ ), e dimensão da transição de fase ( $\sigma$ )), para o sistema estudado, estão apresentados na Tabela IV.

Os resultados mostram uma pequena tendência de redução na distância interdomínios ( $d$ ), um aumento na separação de fases (invariante  $Q$ ) e uma tendência de redução na dimensão da transição de fases ( $\sigma$ ).

Krakovsky et al.<sup>59</sup>, estudando a estrutura de poliuretanos sintetizados com polibutadieno, relataram distâncias interdomínios entre 7 e 12 nm. Chang et al.<sup>60</sup>, estudando a separação de fases em PU, encontraram distâncias interdomínios de 11 até 17 nm e dimensões da transição de fase de 0,6 até 0,9 nm. Koberstein e Stein<sup>10</sup>, no seu estudo da estrutura dos microdomínios do PU, relataram distância interdomínios de 12 até 17 nm. A dimensão da transição de fase relatada variou de 0,6 até 1,1 nm.

Ruland e Siemann<sup>61</sup> em seus estudos de determinação da dimensão da zona de transição de fase relataram distâncias interdomínios da ordem de 17 até 20 nm e dimensão da transição de fase da ordem de 0,15 até 0,2 nm. Assim, podemos considerar que os valores obtidos no presente trabalho apresentam uma ordem de grandeza comparável com outros trabalhos publicados.

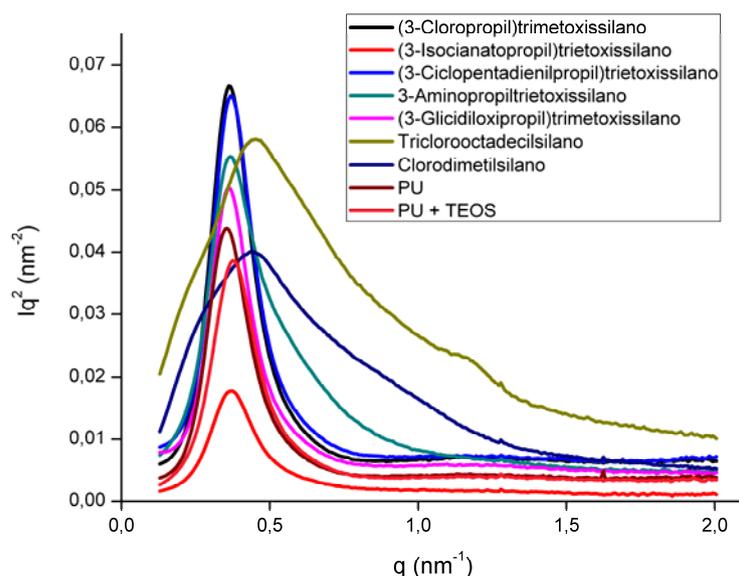
**Tabela IV – Parâmetros de morfologia (método *sol-gel* em solução)**

	d (nm)	Invariante Q (u.a.)	$\sigma$ (nm)
(3-Cloropropil)trimetoxissilano	17,4	$1,93 \times 10^{-2}$	0,20
(3-Isocianatopropil)trietoxissilano	16,8	$5,76 \times 10^{-3}$	0,26
(3-Ciclopentadienilpropil)trietoxissilano	17,1	$2,17 \times 10^{-2}$	0,21
3-Aminopropiltrietoxissilano	17,1	$2,45 \times 10^{-2}$	0,10
(3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano	17,4	$1,73 \times 10^{-2}$	0,25
Feniltrimetoxissilano	16,8	$2,52 \times 10^{-3}$	0,14
Viniltrimetoxissilano	16,8	$1,31 \times 10^{-2}$	0,19
Triclorooctadecilsilano	13,9	$4,96 \times 10^{-2}$	0,09
Clorodimetilsilano	14,3	$3,15 \times 10^{-2}$	0,07
Octadeciltrimetoxissilano	17,4	$2,65 \times 10^{-2}$	0,30
n-Octiltrietoxissilano	17,1	$1,75 \times 10^{-2}$	0,29
n-Propiltrietoxissilano	17,1	$1,79 \times 10^{-2}$	0,23
Trietoximetilsilano	17,7	$1,51 \times 10^{-2}$	0,26
Trifenilsilano	17,1	$2,06 \times 10^{-2}$	0,22
Fenilsilano	17,1	$3,10 \times 10^{-3}$	0,22
PU	17,7	$1,37 \times 10^{-2}$	0,26
PU+TEOS	16,8	$1,26 \times 10^{-2}$	0,24

d: distância interdomínios,  $\sigma$ : dimensão da transição de fase

A Figura 12 mostra o perfil de SAXS (com correção de Lorentz) para algumas das amostras obtidas.

Podemos observar na Figura 12, as amostras com cloro geraram picos significativamente mais largos que as demais amostras. Este alargamento dos picos é decorrente de um maior desordenamento das estruturas. As amostras com Triclorooctadecilsilano e Clorodimetilsilano apresentaram a maior variação da distância interdomínios, bem como a maior separação de fase (Invariante Q), o que é consistente com a perturbação observada nas curvas de SAXS. Comparando-se os resultados de SAXS com DSC observa-se que a adição destas sílicas híbridas perturba os domínios rígidos. Como estes domínios rígidos agem como pontos de reticulação, acaba por ocorrer uma redução da temperatura de "fusão" destes domínios.



**Figura 12 - Comparativo de perfis de SAXS de algumas amostras obtidas.**

#### 5.1.4. Discussão de Resultados

Conforme visto anteriormente, os resultados dos ensaios mecânicos obtidos mostram duas regiões distintas: região elástica e a região de deformação plástica. Não foram encontrados na literatura estudos com PU com comportamento similar, talvez por serem baseados em polímeros produzidos em laboratório. Os autores que estudaram a variação do comportamento mecânico do PU em função da adição de sílica e publicaram as curvas tensão x deformação, utilizaram amostras com comportamento essencialmente elástico.<sup>12,62-65</sup> Alguns autores publicaram somente os parâmetros obtidos dos ensaios (sem as curvas). Se analisarmos de maneira restrita os resultados aqui obtidos podemos dizer que a adição de sílica híbrida ao PU melhora a tensão de ruptura e o alongamento na ruptura, mas isto não descreve corretamente os resultados obtidos. Foi obtida uma redução na Tensão Limite de escoamento com a adição de sílicas híbridas. Este parâmetro muitas vezes limita o emprego do polímero, visto que, após esta condição, o polímero não retorna as suas dimensões originais. Assim, faz-se necessária uma análise mais detalhada dos parâmetros mecânicos obtidos nesta região. No PU puro, este limite é determinado pelos domínios rígidos e suas interações com a fase amorfa. Os domínios rígidos agem como pontos de reticulação e limitam os movimentos das cadeias da fase amorfa. A zona de transição de fase também interfere neste comportamento. Uma zona de transição de fases com dimensões menores implica em uma maior separação de fase e, conseqüentemente, em menores interações entre as fases. Isto é

observado como uma maior mobilidade das cadeias da fase amorfa. Comparando-se os valores da Tensão Limite de Escoamento com os valores da Invariante Q obtidos podemos dizer que o aumento da separação de fases é inversamente proporcional à Tensão Limite de Escoamento. É necessário considerar que não é somente a separação de fases que determina a grandeza da Tensão Limite de Escoamento. As interações da sílica híbrida com as cadeias da fase amorfa bem como o grau de agregação da sílica também contribuem.

As amostras (3-Cloropropil)trimetoxissilano, PU, (3-isocianatopropil)trietoxissilano, 3-Aminopropiltriétoxissilano, PU + TEOS e n-Propiltriétoxissilano apresentaram uma variação pouco significativa nos ensaios mecânicos, visto que os resultados se sobrepõem quando considerada a variação entre os corpos-de-prova de uma mesma amostra.

Analisando os resultados obtidos com Viniltrimetoxissilano, (3-Ciclopentadienilpropil)trietoxissilano, Fenilsilano e Trifenilsilano em relação ao PU e ao PU+TEOS observamos que há uma tendência de redução das propriedades mecânicas, mas pouco significativa.

A comparação dos resultados obtidos com a modificação da sílica com Metiltriétoxissilano, n-Propiltriétoxissilano, n-Octiltriétoxissilano e Octadeciltrimetóxi-silano com aqueles obtidos com PU e PU+TEOS mostraram pequena variação com uma tendência à redução. Os resultados mostram que os efeitos da substituição de grupos silanol na superfície da sílica por radicais alquila apresentam uma tendência associada ao comprimento do radical alquila. Radicais com um e três carbonos apresentam resultados muito próximos. Os resultados sugerem que aumentando-se o comprimento da cadeia orgânica (n-Octiltriétoxissilano e Octadeciltrimetoxissilano), aumenta a mobilidade das cadeias da fase amorfa.

As amostras com Triclorooctadecilsilano e Clorodimetilsilano apresentaram um comportamento diferenciado. A resistência das amostras sofreu uma redução de tal ordem que não foi possível obter um filme resistente para ensaio de tração. No ensaio de SAXS foi observado que ambas as amostras apresentaram um considerável aumento na separação de fases, o que talvez explique a perda de resistência das amostras.

Seo e Kim<sup>63</sup> obtiveram uma melhora na resistência mecânica ao adicionar sílica nanométrica comercial durante a síntese do PU. Não é possível uma correlação direta entre os resultados por eles obtidos e o presente trabalho visto que não caracterizaram o polímero obtido.

Os resultados de DSC na região de cristalização ( $T_c$ ), mostram uma tendência de redução da  $T_c$ , enquanto que a entalpia não apresenta uma tendência clara. Isto

sugere que o processo em solvente não favorece a nucleação e, por isso, tende a formar cristais menores. Apenas as amostras Triclorooctadecilsilano, Clorodimetilsilano e (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano apresentaram um aumento na Tc e na entalpia do processo, provavelmente em função de reações da sílica híbrida com o polímero. A Tg mostrou uma tendência de elevação com uma variação de até 5°C, o que é uma variação pequena para um polímero de alto peso molecular. Este aumento na Tg pode ser associado à imobilização das cadeias na superfície da sílica. A variação do calor específico à pressão constante na faixa da Temperatura de Transição Vítreia apresentou uma redução, o que indica que parte das cadeias da fase amorfa está imobilizada na superfície da sílica, como descrito pela teoria de Lipatov.<sup>57</sup> O PU puro apresentou duas transições endotérmicas, uma em 48,7°C e outra em 49,8°C. Com a adição de sílica híbrida, estas transições apresentaram uma tendência de deslocamento para temperaturas mais baixas e uma redução na entalpia do processo. Isto sugere uma redução na cristalinidade. As amostras Triclorooctadecilsilano, Clorodimetilsilano e (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano apresentaram a maior variação na Tm, porém com um aumento da entalpia do processo, provavelmente como consequência de reações entre a sílica híbrida e o polímero. A ocorrência de múltiplos processos endotérmicos no PU é descrita na literatura como consequência da estrutura do PU. Estes múltiplos processos endotérmicos são explicados como resultantes de rearranjos internos dos domínios rígidos.<sup>52,66-70</sup>

Xiaojuan et al.<sup>19</sup> adicionaram APTES durante a síntese de PU, que foi emulsionado ao final do processo. As amostras obtidas não apresentaram transições térmicas bem definidas, como as amostras obtidas no presente trabalho. A tensão de ruptura apresentou um incremento e o alongamento na ruptura, uma redução. Segundo os autores, os resultados obtidos são decorrentes de um efeito de reticulação.

Bisticic et al.<sup>12</sup> adicionaram sílica pirogênica comercial de dimensões nanométricas ao PU (sintetizado em laboratório) em solução. Os resultados obtidos mostraram uma redução na tensão de ruptura e um aumento na deformação na ruptura e no trabalho necessário para romper a amostra. Os resultados da análise térmica mostraram uma tendência de redução da Tg, uma pequena variação na Tm e um aumento na entalpia da Tm. Estes resultados mostraram maior variação com a composição do polímero do que com a quantidade de sílica adicionada.

Vega-Baudrit et al.<sup>45</sup>, estudando a adição de sílica com diversos teores de grupos silanol à PU preparado em laboratório, observaram um aumento na separação

de fases. Em seu trabalho também observaram uma redução na Tg para os menores teores de grupamentos silanol.

Petrovic et al.<sup>47</sup>, em seu trabalho, onde adicionaram sílica nanométrica durante a síntese do PU, observaram o deslocamento dos processos endotérmicos para temperaturas mais altas com o aumento do teor de sílica e atribuíram este comportamento à alteração da morfologia. Dos resultados de difração de Raios X os autores concluíram que a adição de sílica reduz a cristalização dos segmentos rígidos. Os mesmos autores também observaram que as interações entre as fases do polímero são mais fortes que as interações sílica/fase amorfa e que a adição de sílica aumenta o volume livre da matriz polimérica.

Chen et al.<sup>48</sup> sugerem que o uso de radicais orgânicos, formando uma camada mais densa na superfície da sílica, reduzem a tendência de agregação das partículas de sílica. Os mesmos autores sugerem que o uso de radicais orgânicos insaturados permite a formação de ligações químicas entre a sílica e o polímero. Este comportamento não foi observado em nosso estudo. Em outro estudo<sup>49</sup>, Chen et al. alegam que a variação nas propriedades obtidas só é decorrente das características nanométricas da sílica para baixos teores de sílica. Em teores elevados (geralmente acima de 10%) as propriedades são decorrentes de interações polímero-carga.

Considerando que a Tg é inversamente proporcional à mobilidade dos segmentos amorfos, o aumento da Tg das amostras Triclorooctadecilsilano, Clorodimetilsilano e (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano sugere que a ocorrência de interações mais efetivas de maneira que a mobilidade dos segmentos amorfos foi reduzida. Da mesma forma, esses resultados indicam uma redução no ordenamento das cadeias, observado no aumento da Tc. O deslocamento da Tm para temperaturas menores e o aumento da entalpia do processo demonstram que a mobilidade foi reduzida, limitando a extensão do ordenamento.

Vega-Baudrit et al.<sup>45</sup> descrevem uma variação no grau de separação de fases decorrente de interações dos grupamentos silanol da sílica e carbonilas presentes no polímero detectados por FT-IR. Estas interações polímero-sílica reduziriam as interações entre as fases do polímero, aumentando a separação de fases, que leva a uma redução nas propriedades mecânicas. Eles também relatam que as interações silanol-carbonila são mais fracas que as interações NH-carbonila o que aumenta a mobilidade das cadeias da fase amorfa, possibilitando uma maior ordenamento desta fase. Em nossas amostras não foi possível observar essas interações. Os mesmos autores também relatam a observação de uma redução na Tg da fase amorfa, porém esta variação não é linear com o teor de grupamentos silanol. Os autores descrevem efeitos concorrentes que estão associados, também, ao grau de agregação da sílica.

Os nossos resultados divergem daqueles obtidos por Zhang et al.<sup>62</sup>, que relatam um aumento da Tg interpretada como decorrente da imobilização das cadeias poliméricas como resultado da efetividade das interações sílica-polímero. É necessária uma análise mais criteriosa destes resultados visto que o autor reticulou as amostras e considera a maioria dos efeitos resultantes de interações sílica-polímero.

Em nosso estudo, a variação das propriedades do PU obtida pela adição de sílica e/ou sílica híbrida (com radicais orgânicos polares) foi inferior ao esperado. Isto sugere que a adição da sílica provoca uma redução nas interações entre as fases do polímero e que as interações sílica-polímero são mais fracas que as interações entre as fases do polímero. Quando da adição de uma carga à um polímero, para que ocorra um efeito de reforço, isto é, melhora das propriedades mecânicas, é necessária a imobilização da camada de polímero em contato com a superfície da carga. Como obtivemos uma redução na TLE é coerente supor que as interações sílica-polímero são mais fracas que as interações fase rígida-fase amorfa do polímero.

Os resultados obtidos mostraram que, nas condições estudadas, a adição de sílica modificada com radicais orgânicos não resultou em uma melhora nas propriedades mecânicas. Considerando as conclusões de Chen é possível que tenhamos trabalhado em uma faixa concentração onde os resultados são decorrentes das interações polímero-carga e não das propriedades nanométricas das partículas. Também não foi considerada o efeito do solvente na formação das partículas de sílica.

O aumento da Tensão de Ruptura é consistente com o comportamento descrito na literatura, ou seja, as interações entre os segmentos rígidos são mais fortes que as interações entre os domínios rígidos e as cadeias da fase amorfa<sup>45,47</sup>. Na zona de deformação plástica ocorre o alinhamento dos domínios rígidos que, em função das interações entre eles, acabam por oferecer resistência à deformação.

Os resultados obtidos mostram que a adição de sílica gerou um aumento da separação de fases do PU e não foi observado efeito de reticulação. Também sugerem que as interações entre as sílicas híbridas e as cadeias de polímero são fracas.

Estes resultados mostram que as interações originais do polímeros são reduzidas pela adição de organossilanos e apenas o PU modificado com Triclorooctadecilsilano, Clorodimetilsilano e (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano sofreram um aumento das interações, através da reação.

## 5.2. SÍNTESE DE SÍLICA EM EMULSÃO DE PU PELO MÉTODO SOL-GEL

### 5.2.1. Condições de Reação

As emulsões de PU e CR utilizadas possuíam, originalmente, pH=9 e pH=11, respectivamente. A síntese de sílica pelo método sol-gel pode ser realizada em meio alcalino<sup>22</sup> ou em meio ácido<sup>71</sup>. O meio alcoólico não é viável por causar a precipitação do polímero e a diluição do meio reacional, o que não é desejado. Assim, as reações foram conduzidas em meio aquoso. A Tabela V apresenta as condições de reação e os resultados obtidos na avaliação da estabilidade das amostras obtidas em cada condição.

**Tabela V – Influência do pH na estabilidade dos composto PU/SiO<sub>2</sub>**

Polímero	TEOS (mmóis %) <sup>a</sup>	Ajuste de pH	SiO <sub>2</sub> (%) (calculado) <sup>b</sup>	Estabilidade
PU	0,00	-	0,00	S
PU	0,00	Tampão pH 4	0,00	N, 2
PU	0,00	Tampão pH 9	0,00	N, 1
PU	0,00	Tampão pH 10	0,00	N, 1
PU	0,00	10 mL NH <sub>4</sub> OH	0,00	N, 2
PU	16,83	-	1,01	S
PU	16,83	Tampão pH 9	1,01	N, 1
PU	17,63	Tampão pH 10	1,06	N, 1

<sup>a</sup>: mmóis de TEOS/100g de emulsão, <sup>b</sup>: sobre a massa de emulsão, S: Sem alteração visível de estabilidade; N: Perda da estabilidade da emulsão; 1: Formação de grumos durante a reação, 2: Formação de gel durante a reação.

Considerando que a emulsão de PU apresenta estabilidade limitada, foi feita inicialmente uma avaliação da estabilidade das emulsões após a reação. A estabilidade do composto obtido foi avaliada de duas maneiras:

- visualmente: o composto não deve apresentar grumos, precipitados ou outro tipo de aglomerados, ou seja, visualmente deve apresentar as mesmas características da emulsão original;

- com o uso de um extensor foi aplicado um filme com 100 µm de espessura sobre uma placa de vidro. O filme obtido deve ser íntegro, sem apresentar ruptura ou retração, formação de bolhas ou imperfeições até a sua completa secagem. O final da secagem é observado pela perda do brilho do filme e a completa perda da aderência

observada com o toque do dedo. A Figura 13 exemplifica o aspecto das emulsões na verificação da estabilidade em função da alteração do pH.



PU + Tampão pH 4



PU + Tampão pH 10

**Figura 13 - Imagens dos testes de estabilidade em função do pH dos compostos PU/SiO<sub>2</sub> (5 minutos após a aplicação do filme)**

Os resultados obtidos mostram que a alteração do pH da emulsão acarreta a sua desestabilização, ocorrendo a precipitação do polímero e/ou alteração da tensão superficial. Esta desestabilização ocorre com velocidades variadas: de 5 minutos até após 24 horas, mas sempre ocorre. Da mesma forma, foi observado que a precipitação do polímero é mais rápida em pH ácido do que em pH alcalino.

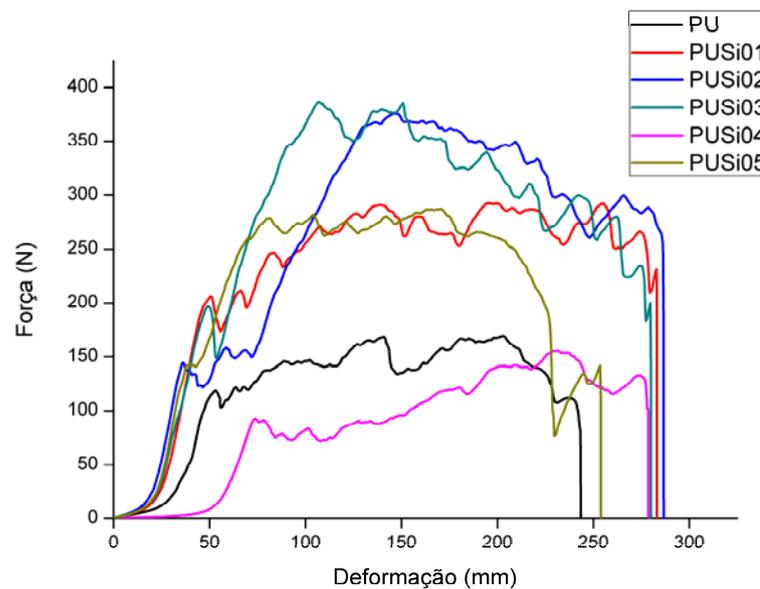
Todas as amostras de CR apresentaram uma rápida desestabilização.

Com base nestes resultados, foi definido a síntese *in situ* de sílicas pelo método sol-gel sem alteração do pH da emulsão de PU.

Foram preparadas amostras pelo método *sol-gel* com teores de sílica variando de 1% até 5%, identificadas como PUSi01, PUSi02, PUSi03, PUSi04 e PUSi05, respectivamente. As amostras de referência, obtidas pelo método *blending*, foram preparadas com teores de sílica nanométrica comercial variando de 1% até 5%, identificadas como PUDi01, PUDi02, PUDi03, PUDi04 e PUDi05, respectivamente. O PU sem adição de sílica é identificado como PU.

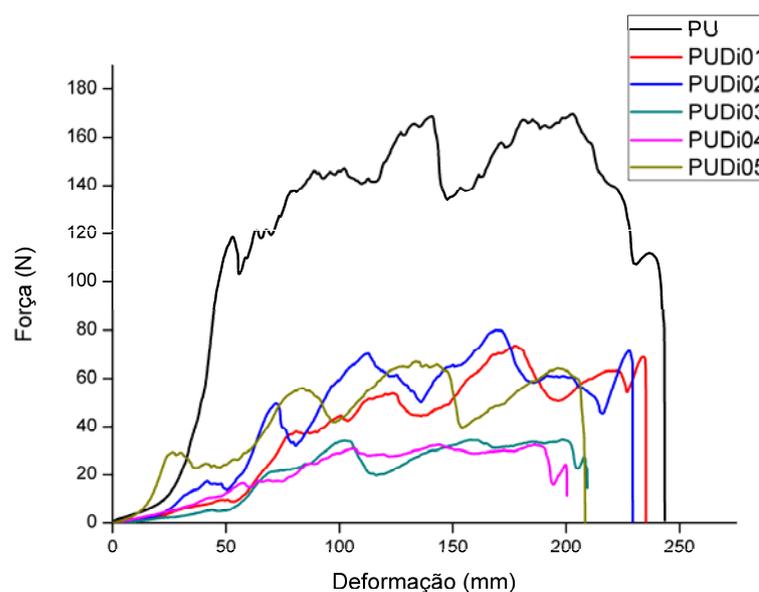
### 5.2.2. Resistência Mecânica da Adesão

Os resultados do ensaio de resistência de adesão da série PUSi<sub>x</sub> são mostrados na Figura 14.



**Figura 14 - Resultados de resistência de adesão da série PUSi<sub>x</sub> (método *sol-gel*)**

Excetuando a amostra PUSi04, todas as demais amostras apresentaram um aumento da resistência da adesão em relação ao PU puro. A Figura 15 apresenta os resultados típicos do ensaio de resistência de adesão da série PUDi<sub>x</sub>.



**Figura 15 - Resultados de resistência de adesão da série PUDi01 a PUDi05 (método *blending*)**

Todas as amostras da série PUDi01 a PUDi05 apresentaram uma resistência de adesão inferior ao PU puro. Os resultados mostram um desempenho superior das amostras obtidas pelo método *sol-gel*. Uma melhor comparação do desempenho pode ser feita comparando-se a área sob as curvas. A Tabela VI apresenta os valores da área calculada das curvas de resistência de adesão. Esta área é proporcional ao trabalho necessário para descolar os corpos de prova.

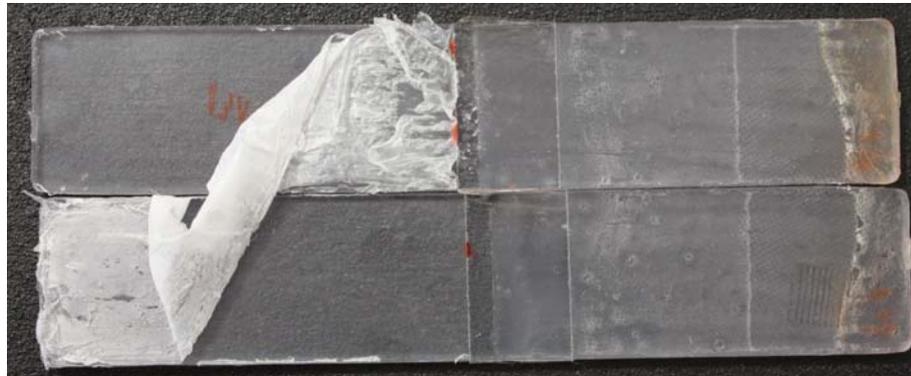
**Tabela VI - Resistência da adesão das séries PUSi01 a PUSi05 e PUDi01 a PUDi05**

	<b>PUSi01</b>	<b>PUSi02</b>	<b>PUSi03</b>	<b>PUSi04</b>	<b>PUSi05</b>	<b>PUDi01</b>	<b>PUDi02</b>	<b>PUDi03</b>	<b>PUDi04</b>	<b>PUDi05</b>
	<b>(N/mm)*</b>					<b>(N/mm)*</b>				
PU	29100	29100	29100	29100	29100	64136	73349	74532	24083	52545
01						9274	10379	4391	4196	9048
02										
03										
04										
05										

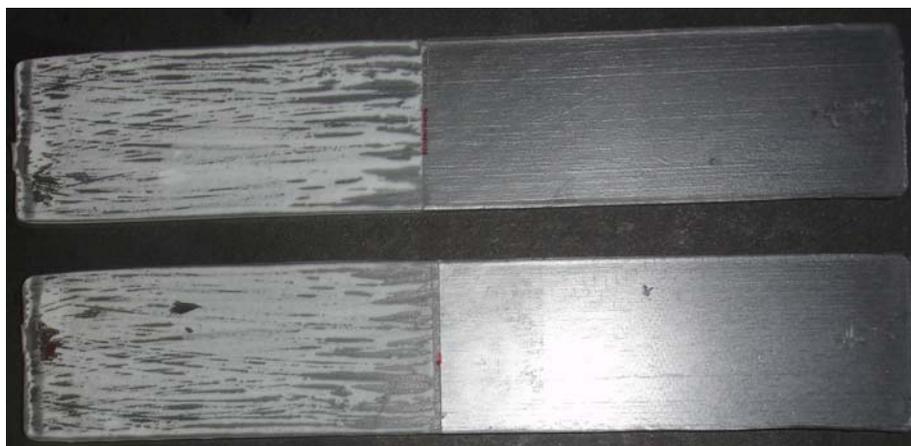
\*: valores médios

O melhor desempenho foi obtido com a amostra PUSi03. Uma diferença marcante no comportamento mecânico das duas séries avaliadas é o modo de falha

da adesão. Enquanto que na série PUSixx a falha ocorre na coesão do adesivo, na série PUDixx a falha ocorre na interface adesivo-substrato. A Figura 16 ilustra a falha da adesão das amostras obtidas por ambos os métodos.



Amostra PUDI04 após o ensaio de adesão (método *blending*)

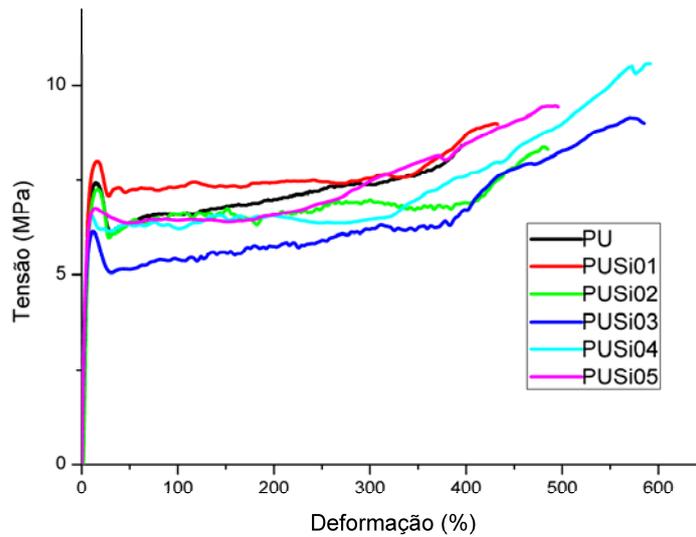


Amostra PUSi05 após o ensaio de adesão (método *sol-gel*)

**Figura 16 - Modo de falha da adesão para as amostras PUDI04 e PUSi05**

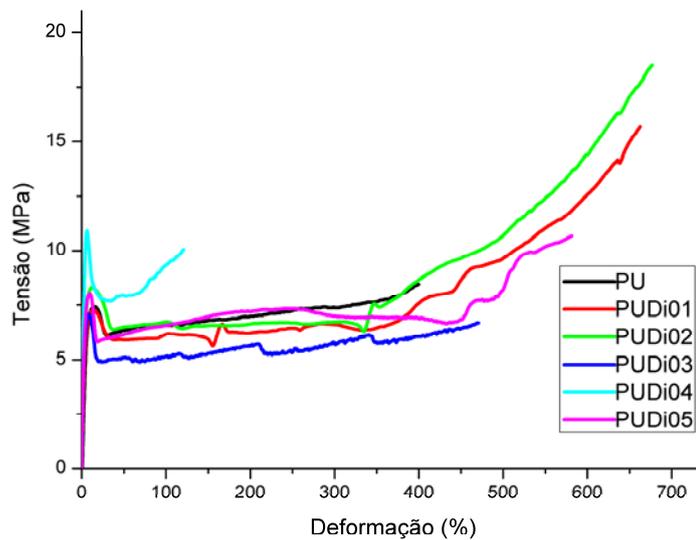
### 5.2.3. Resistência à Tração

Os resultados dos ensaios mecânicos da série PUSixx estão apresentados na Figura 17.



**Figura 17 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUSi<sub>x</sub> (método *sol-gel*)**

A série PUSi<sub>x</sub> apresentou pequenas variações nas propriedades em função do teor de sílica adicionado. A Figura 18 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos das amostras da série PUDI<sub>x</sub>.



**Figura 18 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUDI<sub>x</sub> (método *blending*)**

Assim como na série PUSixx, a série PUDixx apresentou melhores resultados para teores mais baixos de sílica. A partir dos ensaios mecânicos, foram obtidos os dados constantes na Tabela VII.

**Tabela VII - Propriedades mecânicas de compostos das séries PUSixx e PUDixx**

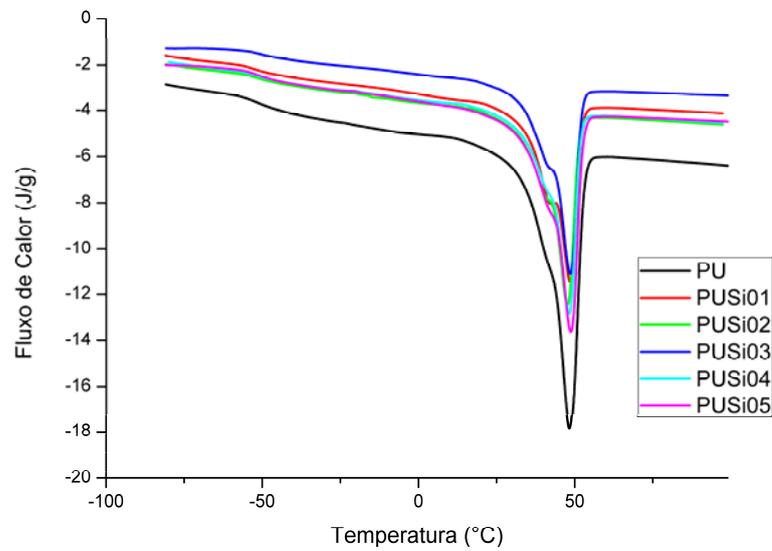
<b>Amostra</b>	<b>TLE*</b> <b>(MPa)</b>	<b>TR*</b> <b>(MPa)</b>	<b>AR*</b> <b>(%)</b>
PU	7,4 ± 0,6	8,3 ± 1,1	440 ± 40
PUSi01	8,1 ± 0,1	9,7 ± 0,8	476 ± 50
PUSi02	7,3 ± 0,4	9,2 ± 0,9	499 ± 50
PUSi03	6,6 ± 0,4	9,1 ± 0,9	502 ± 70
PUSi04	6,7 ± 0,3	8,6 ± 1,2	467 ± 70
PUSi05	7,1 ± 0,7	9,2 ± 0,8	479 ± 40
PUDI01	6,8 ± 1,2	12,6 ± 3,2	567 ± 170
PUDI02	8,2 ± 1,0	16,2 ± 5,2	646 ± 90
PUDI03	7,7 ± 0,7	7,1 ± 0,2	174 ± 70
PUDI04	7,9 ± 1,7	7,1 ± 2,0	80 ± 40
PUDI05	8,1 ± 0,6	7,3 ± 1,4	110 ± 50

TLE: tensão limite de escoamento, TR: tensão de ruptura, AR: alongamento na ruptura, \*: valores médios.

A TLE da série PUSixx apresentou um aumento inicial e, posteriormente, uma tendência de redução. Esta redução observada pode ser decorrente da agregação de partículas de sílica. A TLE da série PUDixx apresentou uma tendência de aumento. Nas condições estudadas, a Tensão Limite de Escoamento das amostras PUDixx se mostrou superior àquela das amostras PUSixx. As amostras da série PUDixx mostram uma resistência superior próxima da ruptura para os teores mais baixos de sílica.

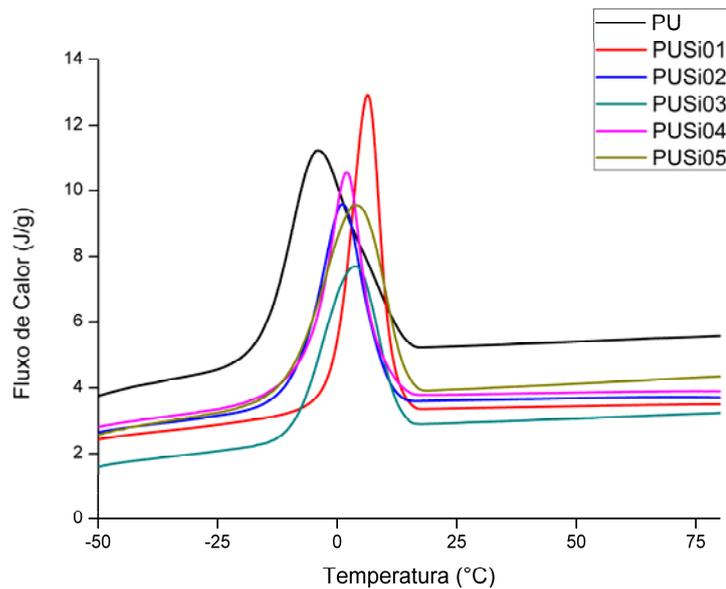
#### **5.2.4. Análise Térmica**

As Figuras 19 e 20 mostram os termogramas obtidos na análise de DSC para o ciclo de aquecimento e ciclo de resfriamento, respectivamente.



**Figura 19 - Termogramas de análise de DSC (aquecimento, método *sol-gel*)**

A T<sub>g</sub> é pouco pronunciada para as amostras. Na T<sub>m</sub> observa-se que a adição de sílica desloca parte do processo para uma temperatura menor.



**Figura 20 - Termogramas de análise de DSC (resfriamento, método *sol-gel*)**

O gráfico mostra que a adição de sílica obtida por síntese *in situ* desloca a T<sub>c</sub> para um valor maior do que a T<sub>c</sub> do PU puro. A partir dos termogramas foram obtidos os dados apresentados na Tabela VIII.

A  $T_g$  não apresentou significativa variação em função da adição de sílica, seja pelo método *in situ* bem como com sílica comercial. A variação do calor específico à pressão constante na faixa da Temperatura de Transição Vítrea apresentou uma redução em função da imobilização de parte das cadeias da fase amorfa na superfície da sílica. A redução foi maior com a sílica comercial do que no método *in situ*.

No processo de cristalização, foi observado um deslocamento para temperaturas mais altas, ou seja, a cristalização é facilitada. Da mesma forma, a entalpia do processo tem um incremento. O aumento da entalpia é mais pronunciado no processo *in situ*. Em suma, a cristalização ocorre em uma temperatura mais elevada e em maior extensão.

No processo de fusão, a  $T_m$  não tem variação significativa; somente a entalpia do processo tem variação significativa. Enquanto no processo em solução ocorre a formação de dois picos parcialmente sobrepostos, no processo em emulsão a sobreposição é maior e não foi possível estimar o máximo do pico localizado em temperatura inferior. O aumento da entalpia do processo e a sobreposição dos picos sugerem que há uma maior homogeneidade no tamanho dos cristais, em relação ao processo em solução. A sobreposição dos picos também indica que a organização dos cristais em emulsão é maior que aquela dos cristais obtidos em solução.

**Tabela VIII - Propriedades Térmicas das séries PUSixx e PUDixx**

Amostra	T <sub>g</sub>	ΔC <sub>p</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>m1</sub>	ΔH <sub>f</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>c1</sub>	ΔH <sub>c</sub>
	°C	J/g.°C	°C	°C	J/g	°C	°C	J/g
PU	-51	0,25	48	41	21,1	-4	12	19,4
PUSi01	-53	0,23	48	41	45,6	6	11	44,8
PUSi02	-52	0,24	47	40	46,0	1	10	44,1
PUSi03	-50	0,21	48	41	45,3	4	13	39,6
PUSi04	-52	0,18	48	41	49,6	2	8	46,9
PUSi05	-51	0,21	48	41	47,7	3	14	45,1
PUDI01	-52	0,20	47	39	38,0	-1	8	36,3
PUDI02	-52	0,21	46	40	38,7	2	9	38,8
PUDI03	-53	0,18	49	42	40,1	7	14	39,4
PUDI04	-53	0,18	45	38	40,8	0	7	39,8
PUDI05	-52	0,19	48	40	38,5	6	12	37,6

T<sub>g</sub>: temperatura de transição vítrea, ΔC<sub>p</sub>: Variação do calor específico à pressão constante (valor corrigido considerando 100% de polímero), T<sub>m</sub>: temperatura de fusão cristalina (valor máximo), T<sub>m1</sub>: temperatura de início da fusão cristalina (obtida por extrapolação), ΔH<sub>f</sub>: entalpia do processo de fusão (soma dos dois picos, valor corrigido considerando 100% de polímero), T<sub>c</sub>: temperatura de cristalização (valor máximo), T<sub>c1</sub>: temperatura de início da cristalização (obtido por extrapolação), ΔH<sub>c</sub>: entalpia do processo de cristalização (valor corrigido considerando 100% de polímero).

### 5.2.5. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo

Na Figuras 21 e 22 são apresentados resultados de espalhamento de Raios X da série PUSixx da série PUDixx, respectivamente. Em ambos foi aplicada a correção de Lorentz.

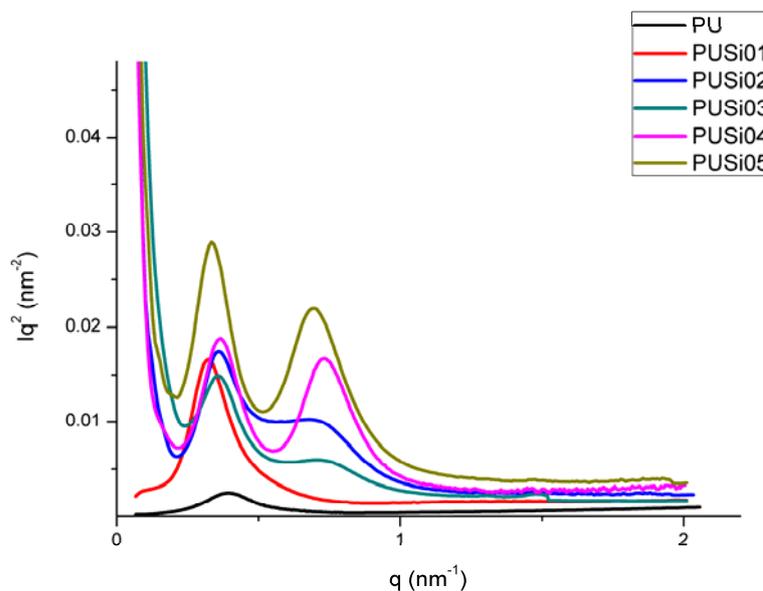


Figura 21 - Curvas de SAXS da série PUSixx (método *sol-gel*, com correção de Lorentz)

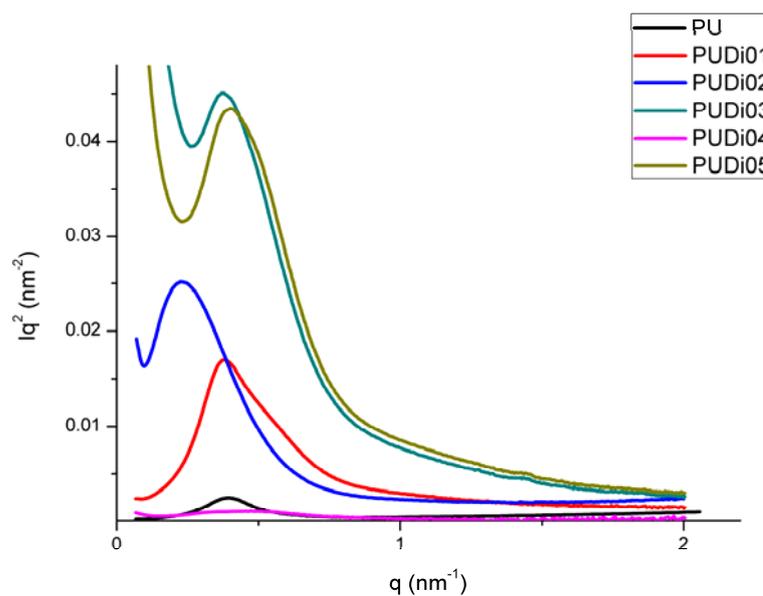


Figura 22 - Curvas de SAXS da série PUDixx (método *grafting*, com correção de Lorentz)

Os gráficos mostram que a série PUDixx sofreu uma menor alteração na extensão do ordenamento. A Tabela IX apresenta os parâmetros obtidos das curvas de SAXS para as séries PUSixx e PUDixx.

**Tabela IX - Parâmetros de morfologia das séries PUSixx e PUDixx**

Amostra	d (nm)	Invariante Q (u.a.)	$\sigma$ (nm)
PU	18,8	0,00282	0,18
PUSi01	19,3	0,00513	0,16
PUSi02	17,5	0,01171	0,17
PUSi03	17,5	0,00525	0,18
PUSi04	17,2	0,01242	0,24
PUSi05	18,8	0,01842	0,21
PUDi01	16,5	0,00846	0,15
PUDi02	15,3	0,01114	0,18
PUDi03	16,2	0,02803	0,16
PUDi04	14,3	0,02536	0,12
PUDi05	15,6	0,03083	0,15

d: distância interdomínios,  $\sigma$ : dimensão da transição de fases

Tanto a série PUSixx quanto a série PUDixx apresentaram uma tendência de redução da distância entre os domínios com o aumento do teor de sílica. Também podemos observar que esta tendência é mais acentuada na série PUDixx. Os resultados mostram que o método *in situ* afeta menos o espaçamento entre os domínios rígidos. Estes resultados sugerem que a maneira como ocorrem as interações sílica-polímero varia com o método de adição.

Ambos os métodos utilizados acarretaram um aumento da separação de fases no PU. A adição de sílica comercial gerou uma maior separação de fases.

Observa-se que ambos os métodos geraram uma redução nas dimensões da zona de transição de fase. A série PUSixx apresentou um aumento da dimensão da transição de fase, o que equivale a uma redução na separação de fases. A redução na dimensão da transição de fases mostrado na série PUDixx corresponde a um aumento na separação de fases.

### 5.2.6. Discussão de Resultados

O resultados dos ensaios mecânicos mostraram que, quando submetidas à tração, tanto as amostras PUSixx como PUDixx têm um comportamento similar. Ambas as séries de amostras têm um comportamento pouco elástico, assemelhando-se a um termoplástico, o que pode ser observado na região linear das curvas tensão × deformação. Pode-se observar, também, que a adição de sílica, por ambos os métodos, tende a reduzir a deformação elástica do PU.<sup>69</sup>

A tensão limite de escoamento da série PUSixx apresentou um aumento em relação ao PU puro e depois um decréscimo. Este comportamento sugere que pequenas quantidades de sílica adicionadas produzem um reforço e o aumento da sílica adicionada acaba por aumentar a mobilidade das cadeias da fase amorfa reduzindo a tensão limite de escoamento. A posterior redução da TLE leva a supor a formação de agregados de sílica. A formação de agregados durante o processo de síntese é facilitada pela limitada estabilidade da emulsão de PU que limita a agitação.

Da mesma forma que a série PUSixx, a série PUDixx apresentou melhores resultados para teores mais baixos de sílica. Porém, o efeito foi mais pronunciado na zona de deformação elástica. Nesta faixa de deformação, a resistência mecânica é decorrente das interações entre os domínios rígidos, ou seja, os resultados mostram uma melhora nestas interações.

A série PUSixx, mostrou um aumento do Alongamento na Ruptura com o aumento do teor de SiO<sub>2</sub>, sendo que o alongamento máximo obtido com 4% de SiO<sub>2</sub> adicionado. A Tensão de Ruptura da série PUSixx também apresentou um incremento com o aumento do teor de SiO<sub>2</sub>.

Na série PUSixx a tendência dos resultados do Alongamento na Ruptura é inversamente proporcional à tendência dos resultados da Tensão Limite de Escoamento. Na série PUDixx esta proporcionalidade não se mostra tão evidente. O comportamento mostrado pela série PUSixx é característico da adição de cargas à polímeros. Porém não observamos um efeito de reforço, visto que a TLE diminui e a deformação na ruptura aumenta. Isto é característico de um aumento na mobilidade das cadeias. Isto também é observado no aumento da separação de fases e redução das dimensões da zona de transição de fase (as interações entre as fases diminuem e as cadeias tem um aumento na mobilidade). O aumento observado na tensão de ruptura também é decorrente da maior mobilidade das cadeias. Tendo maior mobilidade, as cadeias podem aumentar seu ordenamento.

Os dados obtidos (os valores crescem e depois caem) não diferem significativamente de resultados publicados por outros pesquisadores em sistemas

PU-sílica.<sup>59</sup> Este comportamento sugere que as interações não ocorrem de uma única maneira: o aumento inicial da resistência mecânica sugere um efeito de reforço e a queda sugere um efeito de agregação das partículas de sílica.

No presente estudo, não foi possível avaliar o estado de agregação das partículas de sílica adicionadas. O comportamento do sistema durante a reação não permite afirmar que foi obtida uma completa dispersão das partículas de sílica. Assim, se tivermos variação no tamanho dos agregados, podem ocorrer variações nas propriedades finais devidas ao tamanho dos agregados. A síntese *in situ* tem como limitador a agitação durante o processo. Enquanto o TEOS apresenta uma baixa solubilidade na emulsão de PU, o intermediário hidrolisado é solúvel. Foi observado que, à medida que aumenta a quantidade de TEOS, a homogeneização do sistema se torna mais difícil, visto ser necessária a utilização de baixa agitação para prevenir a desestabilização da emulsão de PU.

Na avaliação das interações polímero-sílica é importante poder comparar os resultados obtidos com outras cargas. As duas cargas mais utilizadas em polímeros são negro-de-fumo e sílica precipitada. O negro-de-fumo é pouco adequado para comparação visto ser pouco polar e, por isso, suas interações com polímeros são de outra natureza. A sílica precipitada é bastante higroscópica e assim, ao ser adicionada à emulsão de PU, tende a desestabilizar o sistema. Desta maneira fica prejudicada a avaliação da ordem de grandeza dos resultados mecânicos.

A resistência de uma adesão pode ser vista como a soma da coesão do adesivo com a interface do material colado aliado à coesão das partículas do adesivo entre si. Os resultados dos ensaios mecânicos realizados com os filmes mostraram uma resistência superior das amostras da série PUDixx. Já no ensaio de adesão, a resistência das amostras da série PUSixx foi bastante superior. Visto que a falha da adesão das amostras da série PUDixx ocorreu na interface com o substrato. Assim, conclui-se que a adição de sílica por síntese *in situ* proporciona um aumento na coesão do polímero de PU ao substrato.

A variação observada na T<sub>g</sub> é pequena, e a maior foi da amostra PUSi03. Resultados similares aos obtidos por DSC foram relatados por Chen et al.<sup>65</sup> O autor também observou que a T<sub>g</sub> de compostos obtidos por síntese (adição durante a síntese) é superior àquela obtida por mistura após a síntese. O mesmo autor também observou que pelo método de mistura, o grau de agregação das partículas é superior.

Não foi observada variação significativa na T<sub>m</sub>, mas nas amostras PUSixx, a entalpia do processo é maior que nas amostras PUDixx.

Da mesma forma, a maior variação dos parâmetros no método *in situ* mostra que as interações foram mais efetivas com este método. As interações entre a

superfície da sílica e os segmentos do polímero tendem a reduzir a mobilidade do polímero e, assim, deslocando a Tg para valores maiores.<sup>17</sup>

Segundo Vega-Baudrit et al.<sup>41</sup>, as propriedades térmicas são resultado de um balanço de diversos efeitos da interação sílica-polímero. A adição de sílica reduz as interações entre as fases gerando um aumento da separação de fases. As interações silanol-carbonila são mais fracas que as interações N-H- carbonila, o que aumenta a mobilidade da fase amorfa, possibilitando o aumento da sua ordenação (cristalinidade). Não foi observado um aumento da Tg, apenas uma tendência de aumento.

A literatura não é conclusiva sobre os tipos de interações entre a sílica e PU, talvez em função da grande variedade de PUs possíveis. O comportamento da Tg não depende apenas da quantidade de sílica adicionada, mas também das dimensões da sílica, do teor de grupos silanol na sua superfície e da maneira como o compósito é produzido. A adição de sílica de dimensões nanométricas pode tanto gerar um aumento como uma redução na Tg<sup>72</sup>. Sílicas com menor diâmetro de partícula têm uma maior densidade de grupos silanol na superfície. A síntese *in situ* de sílica tende a gerar compósitos com Tg mais elevada<sup>70</sup>. A sílica adicionada por mistura ao polímero tende a apresentar menor influência na Tg do que a obtida *in situ*.<sup>73</sup>

Lee et al.<sup>74</sup>, por exemplo, estudando PU com teores de sílica que variaram de 0 até 10%, observaram o desaparecimento do pico referente à fusão dos domínios rígidos para teores de sílica menores que 3%. O autor conclui que, a baixas concentrações, as interações sílica-polímero são mais eficientes em função da maior superfície de sílica disponível, o que não ocorre em teor mais altos de sílica devido à potencial fenômeno de agregação.

Os resultados aqui obtidos na análise de DSC são diferentes daqueles relatados por Bistracic et al.<sup>12</sup> que observaram uma redução da Tg e da Tm com o aumento do teor de sílica. Contudo, a literatura mostra que as variações encontradas são decorrentes da composição do PU e do método de adição da sílica. Segundo estes autores, a Tg é inversamente proporcional à mobilidade dos segmentos flexíveis. Assim, um deslocamento da Tg para temperaturas mais altas, indica uma menor mobilidade destes segmentos.

A variação na entalpia da fusão dos domínios rígidos é explicada pelos resultados de separação de fase obtidos por SAXS. O aumento na separação de fase condiz a um melhor ordenamento das cadeias do domínio rígido, que acaba exigindo maior energia para ser desfeito.

A partir destes resultados optou-se pela continuidade do estudo com a incorporação de sílica híbrida à emulsão de PU. Visto que os melhores resultados de

adesão foram obtidos com a adição de 3% de sílica pelo método *in situ*, a continuação do trabalho foi feita a partir de amostras com 3% de sílica e posterior incorporação de organossilanos.

### **5.3. EFEITO DA ADIÇÃO DE SÍLICA HÍBRIDA IN SITU SOBRE PU**

#### **5.3.1. Condições de Reação**

Com base nos resultados obtidos anteriormente, foi definida a síntese *in situ* de sílicas híbridas sem alteração do pH da emulsão e com um teor de sílica de 3%.

Nesta etapa dos trabalhos, em cada amostra, foi sintetizada uma quantidade de sílica equivalente a 3% da massa de emulsão utilizada. Posteriormente, esta sílica foi modificada com a adição de uma quantidade de organossilano equivalente a 1-6% dos mols de TEOS utilizados em cada amostra.

A Tabela X apresenta a composição das amostras e os resultados de estabilidade para a síntese de sílica híbrida *in situ* pelo método sol-gel.

**Tabela X - Composição e estabilidade das sílicas híbridas pelo método *sol-gel***

Organossilano	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup> (%)	Grau de modificação <sup>b</sup> (% SiO <sub>2</sub> )	Estabilidade
(3-Cloropropil)trimetoxissilano	3,4	2,0	N
(3-Isocianatopropil)trietoxissilano	3,4	1,3	N
(3-Ciclopentadienilpropil)trietoxissilano	3,4	1,2	N
3-Aminopropiltrietoxissilano	3,1	1,1	N
(3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano	3,0	1,1	N
Feniltrimetoxissilano	3,3	2,0	N
Viniltrimetoxissilano	3,1	5,1	N
Triclorooctadecilsilano	3,4	1,0	N
Clorodimetilsilano	3,4	2,9	N
Octadeciltrimetoxissilano	3,4	1,0	S
n-Octiltrietoxissilano	3,4	1,0	S
n-Propiltrietoxissilano	3,4	1,0	S
Metiltrietoxissilano	3,4	3,0	S
Trifenilsilano	3,5	3,0	N
Fenilsilano	3,0	1,2	N

<sup>a</sup>: g de SiO<sub>2</sub> / 100g de emulsão de PU, <sup>b</sup>: % de mols de SiO<sub>2</sub> modificados

Na Figura 23 são apresentados os resultados da avaliação da estabilidade após a síntese do organossilano.



PU + TEOS + Fenilsilano



PU + TEOS + Trifenilsilano



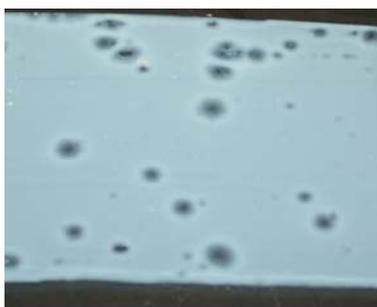
PU + TEOS + Feniltrimetoxissilano



PU + TEOS + Viniltrimetoxissilano



PU + TEOS +(3-Ciclopentadienilpropil)trietoxissilano



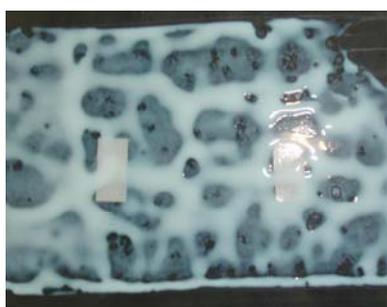
PU + TEOS +(3-Glicidiloxipropil)trietoxissilano



PU + TEOS +3-Aminopropiltriethoxissilano



PU + TEOS +(3-isocianatopropil)trietoxissilano



PU + TEOS +(3-Cloropropil)trimetoxissilano



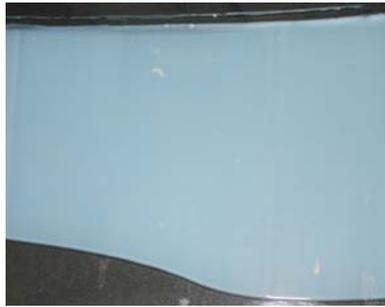
PU + TEOS + Clorodimetilsilano



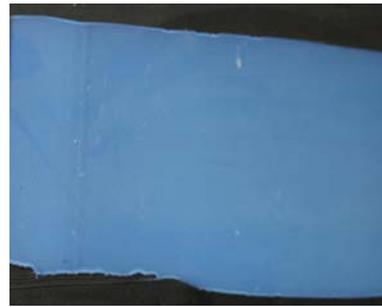
PU + TEOS + Octadeciltrimetoxissilano



PU + TEOS + n-Octiltriethoxissilano



PU + TEOS + n-Propiltriétoxissilano



PU + TEOS + Metiltriétoxissilano

**Figura 23 - Imagens dos testes de estabilidade dos compostos obtidos com sílicas híbridas (método *sol-gel*)**

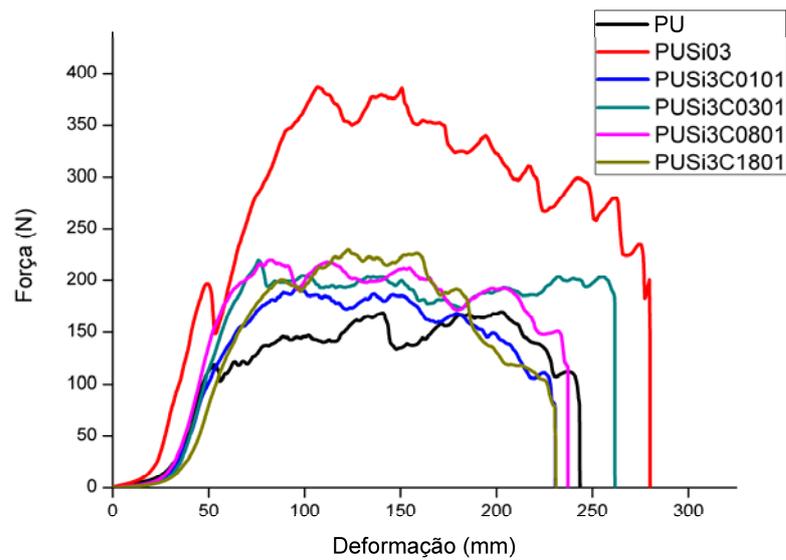
Os organossilanos clorados foram os que apresentaram a maior reatividade nas condições testadas. A precipitação do polímero neste caso é simultânea à adição do organossilano clorado.

As amostras obtidas com silanos do tipo alquila (apolares) (Trietoximetilsilano, n-Propiltriétoxissilano, N-Octiltriétoxissilano e Octadeciltrimetoxissilano) apresentaram a melhor estabilidade entre todas as amostras obtidas. As demais amostras não se mostraram estáveis. As amostras cloradas (Clorodimetilsilano, Triclorooctadecilsilano e (3-Cloropropil)trimetoxissilano) apresentaram formação de gel. As amostras restantes (Fenilsilano, Trifenilsilano, (3-isocianatopropil)triétoxissilano, Feniltrimetoxissilano, Viniltrimetoxissilano, (3-Ciclopentadienilpropil)triétoxissilano, 3-Aminopropiltriétoxissilano, e (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano) apresentaram separação de fase.

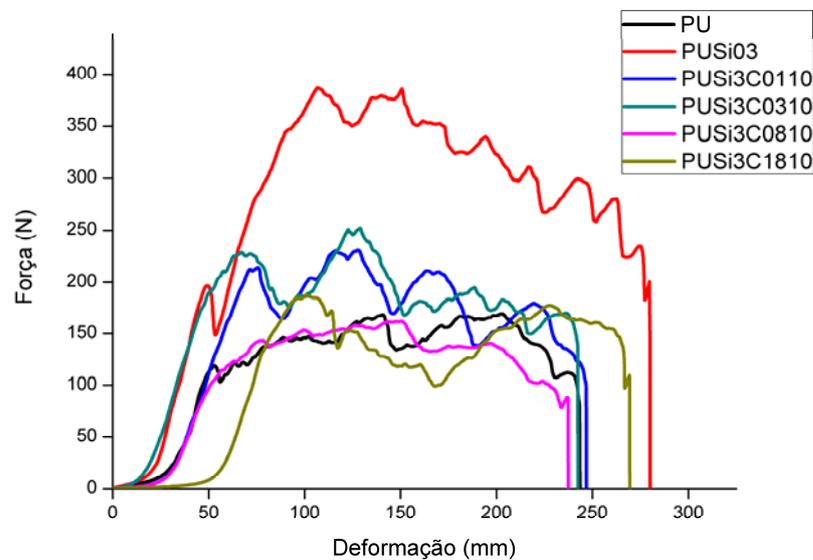
A partir destes resultados iniciais, optou-se pela síntese de sílica híbrida *in situ* em emulsão de PU, sem modificação do pH da emulsão, utilizando os seguintes organossilanos: Metiltriétoxissilano, n-Propiltriétoxissilano, n-Octiltriétoxissilano e Octadeciltrimetoxissilano. Para fins comparativos, as mesmas reações foram realizadas partindo-se de uma sílica comercial de dimensões nanométricas.

### **5.3.2. Resistência Mecânica da Adesão**

Os resultados do ensaio de resistência de adesão das séries PUSi3Cxx01 e PUSi3Cxx10 são apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente.



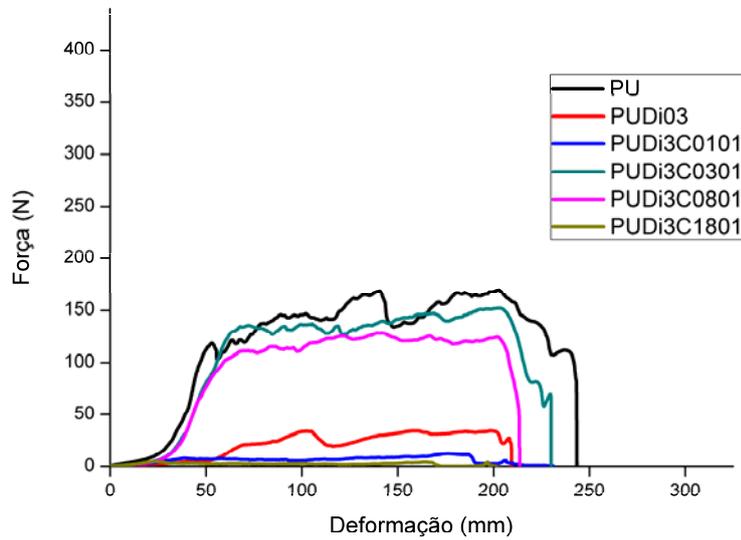
**Figura 24 - Resultados de resistência de adesão das séries PUSi3Cxx01 (método sol-gel)**



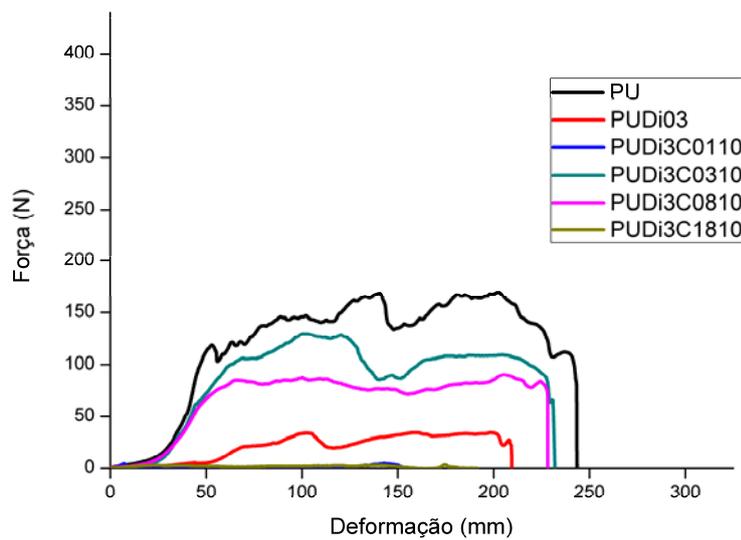
**Figura 25 - Resultados de resistência de adesão das séries PUSi3Cxx10 (método sol-gel)**

Todas as amostras PUSi3Cxx01 apresentaram uma resistência de adesão superior ao PU puro mas inferior à amostra PUSi3C03. Da mesma forma, exceção feita à amostra PUSi3C0810, as amostras da série PUSi3Cxx10 apresentaram resistência de adesão superior ao PU puro e inferior ao PUSi3C03.

As figuras 26 e 27 apresentam as curvas típicas do ensaio de resistência de adesão das amostras das séries PUDI3Cxx01 e PUDI3Cxx10, respectivamente, obtidas pelo método *grafting*.



**Figura 26 - Resultados de resistência de adesão das séries PUDI3Cxx01 (método *grafting*)**



**Figura 27 - Resultados de resistência de adesão das séries PUDI3Cxx10 (método *grafting*)**

Diferente das amostras obtidas pelo método sol-gel, as amostras obtidas pelo método *grafting* apresentaram uma resistência da adesão inferior ao PU puro. A partir dos ensaios de resistência de adesão foi calculado o trabalho necessário para o descolamento dos corpos de prova. Os valores obtidos constam na Tabela XI.

Os resultados da Tabela XI mostram uma tendência de redução da eficiência de adesão com a adição de radicais orgânicos apolares à sílica.

Os resultados expressam uma significativa redução na eficiência da adesão obtida com as amostras sintetizadas pelo método *grafting*. Para entender este resultado é importante analisar o modo da falha da adesão. A Figura 28 ilustra a diferença de comportamento entre as duas séries de amostras. A composição de ambas as séries PUSi3Cxxyy e PUDi3Cxxyy é similar, mas a concentração não é. As amostras PUDi3Cxxyy são mais diluídas pois a sílica comercial é adicionada na forma de uma solução 30%. Para minimizar o erro decorrente desta diferença de concentração, no preparo dos corpos-de-prova foi aplicada uma quantidade de composto similar em todos os corpos-de-prova (base seca). A modificação realizada na sílica substitui um grupamento OH (hidrofílico) por um grupamento alquila (hidrofóbico). Quando adicionamos TEOS à emulsão de PU, a reação tende a se

**Tabela XI – Resultados de resistência da adesão das amostras das séries PUSi3Cxx01 e PUSi3Cxx10 (método *sol-gel*) e das séries PUDi3Cxx01 e PUDi3Cxx10 (método *grafting*)**

Amostra	W <sup>a</sup> (N/mm)	Amostra	W <sup>a</sup> (N/mm)
PU	29100		
PUSi3	74532	PUDi3	4391
PUSi3C0101	30213	PUDi3C0101	1437
PUSi3C0110	36788	PUDi3C0110	62
PUSi3C0301	41547	PUDi3C0301	24449
PUSi3C0310	40732	PUDi3C0310	20174
PUSi3C0801	37378	PUDi3C0801	19839
PUSi3C0810	26631	PUDi3C0810	15333
PUSi3C1801	32563	PUDi3C1801	464
PUSi3C1810	29978	PUDi3C1810	330

<sup>a</sup>: valores médios

iniciar na fase apolar (micela com polímero) e terminar na fase polar. Quando adicionamos sílica nanométrica comercial ela tende a se dispersar na fase aquosa. Nas condições estudadas, não é possível garantir que toda a reação com TEOS ocorra na fase aquosa. Assim é razoável acreditar que parte da sílica gerada com TEOS acaba retida na micela de polímero. Ao ser modificada, de maneira a aumentar a sua hidrofobicidade, essa parcela da sílica gerada com TEOS tende a permanecer na micela, visto que o polímero possui segmentos apolares. Já a sílica híbrida gerada a partir de sílica comercial vai apresentar uma tendência de separação de fases. Dentro do sistema estudado existem duas possibilidades básicas: migração para a superfície e migração para a micela de polímero. Nas amostras obtidas com sílica comercial, a migração para a superfície é favorecida quando comparadas com a sílica obtida a partir de TEOS visto a maior diluição do sistema. Com os dados obtidos não é possível afirmar qual o comportamento preferencial da sílica, mas podemos creditar que parte da sílica híbrida obtida a partir de sílica comercial migrou para a superfície.



PUSi3C0101

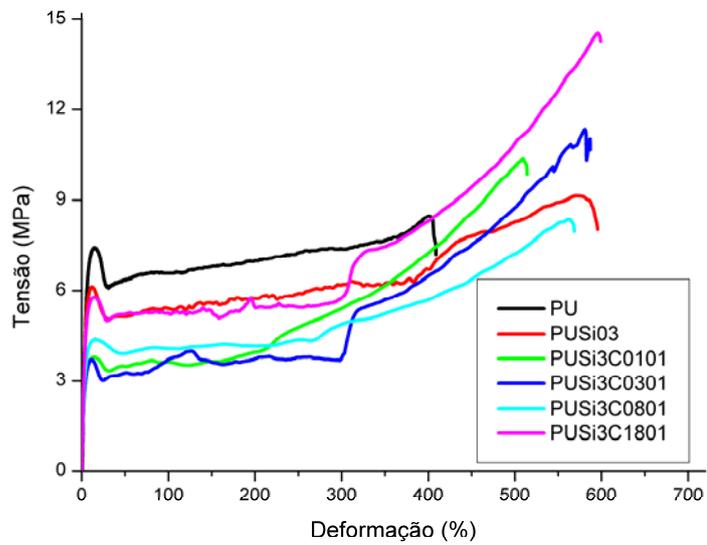


PUDI3C0101

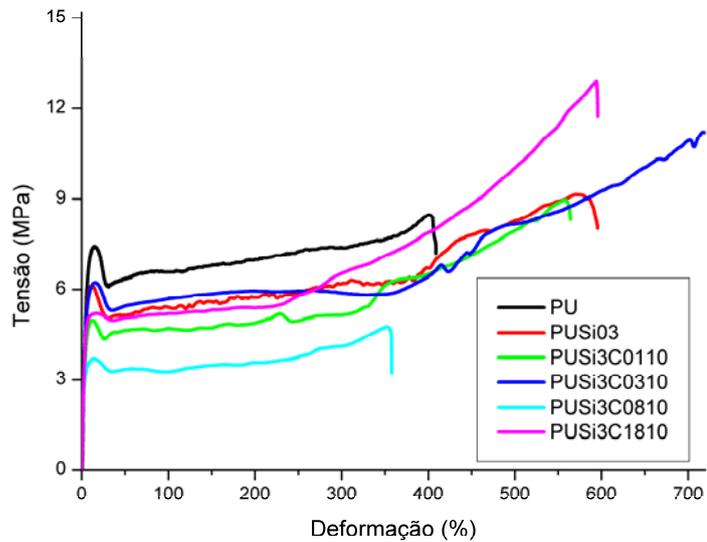
**Figura 28 - Aspecto das amostras PUSi3C0101 e PUDI3C0101 após o descolamento**

### **5.3.3. Resistência à Tração**

A resistência mecânica dos compostos obtidos foi avaliada através do ensaio de tensão x deformação. Alguns resultados típicos obtidos são mostrados nas Figuras 29 e 30.



**Figura 29 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUSi3Cxx01 (método *sol-gel*)**



**Figura 30 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUSi3Cxx10 (método *sol-gel*)**

Os resultados obtidos não apresentaram uma significativa variação em função do grau de modificação da sílica. De uma maneira geral, a Tensão Limite de Escoamento reduziu, mas a Tensão de Ruptura e o Alongamento na Ruptura aumentaram.

A resistência mecânica dos compostos obtidos pelo método *grafting* também foi avaliada através do ensaio de tensão x deformação. Os resultados típicos obtidos são mostrados nas Figuras 31 e 32.

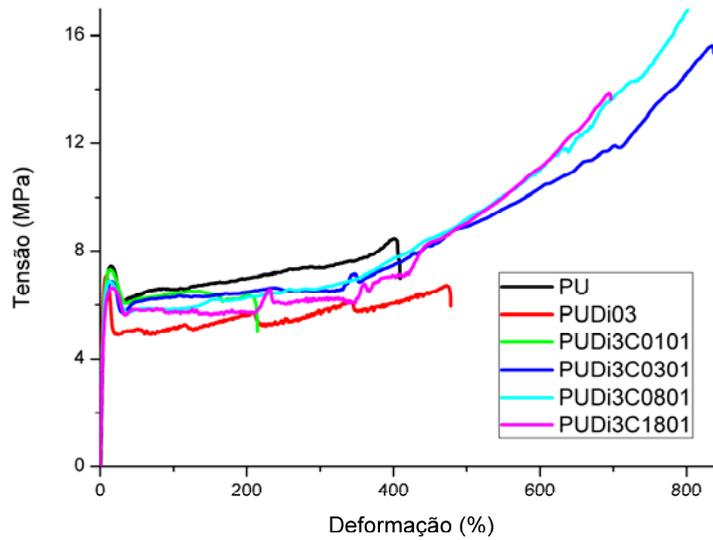


Figura 31 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUDi3Cxx01 (método *grafting*)

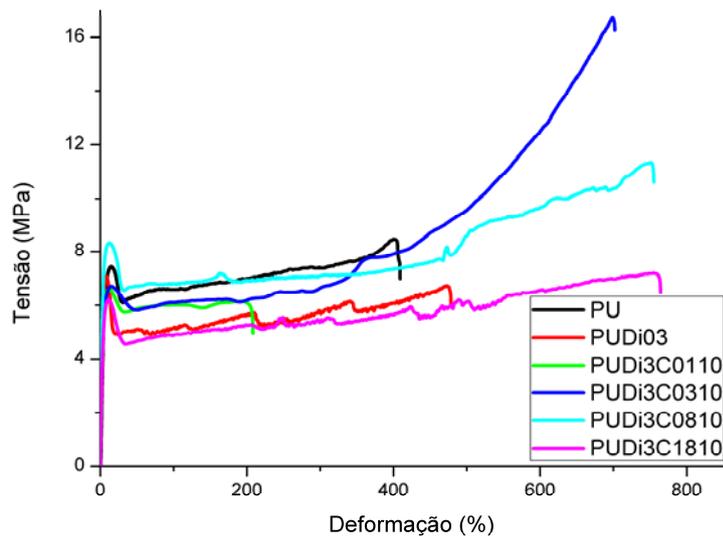


Figura 32 - Curvas típicas tensão x deformação da série PUDi3Cxx10 (método *grafting*)

Como pode ser observado nas Figuras 31 e 32, o comportamento das amostras é similar. De uma maneira geral, a TLE reduziu mas a TR e o AR aumentaram. Os parâmetros de resistência mecânica obtidos a partir dos ensaios de tensão x deformação são apresentados na Tabela XII.

**Tabela XII – Propriedades mecânicas das séries PUSi3Cxx01, PUSi3Cxx10 (método *sol-gel*), PUDi3Cxx01 e PUDi3Cxx10 (método *grafting*)**

Amostra	TLE* (MPa)	TR* (MPa)	AR* (%)
PU	7,4 ± 0,6	8,3 ± 1,1	440 ± 40
PUSi03	6,6 ± 0,4	9,1 ± 0,9	502 ± 70
PUSi3C0101	4,6 ± 0,7	11,1 ± 1,1	521 ± 20
PUSi3C0110	4,9 ± 0,5	10,2 ± 1,3	570 ± 20
PUSi3C0301	3,2 ± 0,8	10,0 ± 0,8	579 ± 40
PUSi3C0310	5,9 ± 0,5	10,6 ± 0,9	747 ± 30
PUSi3C0801	4,5 ± 0,2	8,4 ± 0,2	580 ± 60
PUSi3C0810	3,9 ± 0,4	5,1 ± 0,6	326 ± 40
PUSi3C1801	6,1 ± 0,3	14,0 ± 0,8	593 ± 30
PUSi3C1810	6,1 ± 0,3	14,3 ± 0,2	593 ± 30
PUDi03	7,7 ± 0,7	7,1 ± 0,2	174 ± 70
PUDi3C0101	7,2 ± 0,2	6,7 ± 1,0	227 ± 101
PUDi3C0110	7,0 ± 0,3	6,6 ± 0,9	240 ± 70
PUDi3C0301	7,1 ± 0,3	14,6 ± 2,3	783 ± 40
PUDi3C0310	6,7 ± 0,1	16,4 ± 1,8	695 ± 50
PUDi3C0801	6,7 ± 0,6	13,7 ± 3,8	701 ± 110
PUDi3C0810	7,8 ± 0,7	11,7 ± 2,1	723 ± 30
PUDi3C1801	7,1 ± 0,8	12,7 ± 1,9	676 ± 30
PUDi3C1810	6,3 ± 0,1	7,5 ± 0,4	722 ± 50

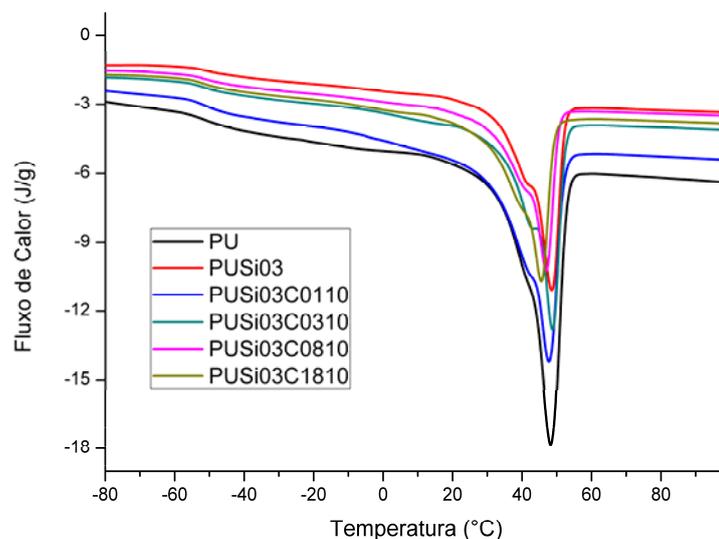
TLE: tensão limite de escoamento, TR: tensão de ruptura, AR: alongamento na ruptura, \*: valores médios

Os resultados obtidos, quando comparados com PU puro, PU com sílica (amostra PUSi03, método *sol-gel*) e PU com sílica comercial (PUDi03, método *blending*), apresentaram uma tendência de TLE inferior, mas uma TR e AR superiores. O comportamento mecânico das amostras contendo sílicas híbridas obtidas pelo

método *grafting* se mostrou bastante similar ao das amostras obtidas pelo método *sol-gel*. Este comportamento sugere que a adição de sílicas híbridas aumenta a mobilidade das cadeias da fase amorfa.

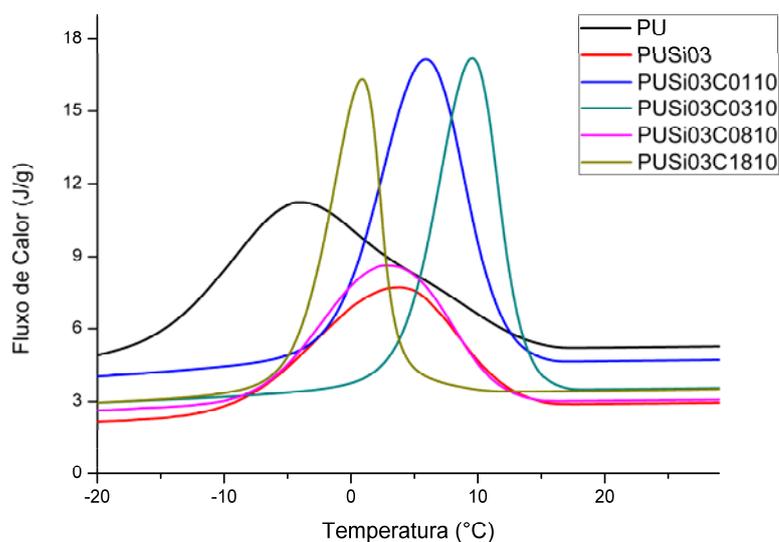
#### 5.3.4. Análise Térmica

A Figura 33 apresenta alguns termogramas típicos da série PUSi3C<sub>x</sub>y<sub>y</sub> (método *sol-gel*) durante processo de aquecimento.



**Figura 33 - Termogramas de análise de DSC da série PUSi3C<sub>x</sub>y<sub>y</sub> (método *sol-gel*, aquecimento)**

Os resultados obtidos apresentam dois picos sobrepostos na região da T<sub>m</sub> e não diferem significativamente dos resultados obtidos das séries PUSi<sub>x</sub> (método *sol-gel*). A Figura 34 apresenta os termogramas de algumas amostras obtidas pelo método *sol-gel* no processo de resfriamento.



**Figura 34 - Termogramas de análise de DSC da série PUSi3Cxy (método *sol-gel*, resfriamento)**

O comportamento observado é similar ao obtido com as amostras das séries PUSixx e PUDixx. A Tabela XIII apresenta o detalhamento dos resultados obtidos.

Os resultados obtidos pela análise de DSC não diferem significativamente daqueles obtidos com as séries PUSixx e PUDixx. A  $T_g$  e o  $\Delta C_p$  na faixa da  $T_g$  são muito próximos. A partir destes resultados, podemos inferir que as interações são de ordem similar. Estes resultados sugerem que a parcela das cadeias da fase amorfa, que é imobilizada na superfície da partícula de sílica híbrida, não é significativamente diferente daquela que é imobilizada na superfície da partícula de sílica pura.

Nos processos de cristalização e de fusão os resultados também não diferiram significativamente daqueles obtidos com sílica pura. Aparentemente, no processo *in situ*, os organossilanos de cadeia mais curta produziram a maior alteração na temperatura de cristalização, enquanto que no processo a partir de sílica comercial, o maior deslocamento na temperatura de cristalização foi obtido com os organossilanos de cadeia mais longa. As amostras obtidas com sílica comercial apresentaram uma tendência de entalpia de cristalização ligeiramente superior a das amostras *in situ*. Da mesma forma, as amostras com sílica comercial apresentaram uma entalpia de fusão ligeiramente superior.

Destes resultados podemos supor duas hipóteses: ou as interações da sílica com o polímero são de pequena ordem ou a reação de geração da sílica híbrida não ocorre de maneira homogênea e de forma que os radicais orgânicos acabem por não produzir um impedimento estérico significativo.

**Tabela XIII - Propriedades térmicas das séries PUSi3Cxx10 (método *sol-gel*) e PUDi3Cxx10 (método *grafting*)**

Amostra	T <sub>g</sub> °C	ΔC <sub>p</sub> J/g.°C	T <sub>m</sub> °C	T <sub>m<sub>1</sub></sub> °C	ΔH <sub>f</sub> J/g	T <sub>c</sub> °C	T <sub>c<sub>1</sub></sub> °C	ΔH <sub>c</sub> J/g
PU	-51,4	0,25	48,2	40,6	21,1	-4,3	11,9	19,4
PUSi03	-50,3	0,21	48,3	41,4	45,3	3,6	12,8	39,6
PUDi03	-52,9	0,18	48,8	41,9	40,1	7,5	14,4	39,4
PUSi3C0110	-51,8	0,22	47,6	39,8	38,2	5,9	11,9	35,9
PUSi3C0310	-52,0	0,21	48,6	42,5	40,9	9,5	13,5	38,2
PUSi3C0810	-52,6	0,21	46,8	40,1	37,9	2,7	11,7	35,2
PUSi3C1810	-52,1	0,22	45,4	38,3	36,6	0,9	3,6	32,7
PUDi3C0110	-52,1	0,23	48,2	42,7	41,6	8,4	14,2	39,1
PUDi3C0310	-51,3	0,21	48,2	41,8	36,1	6,8	13,1	33,4
PUDi3C0810	-52,6	0,19	50,4	44,7	44,3	14,0	17,7	40,7
PUDi3C1810	-48,2	0,24	51,1	44,7	44,6	12,8	17,1	40,4

T<sub>g</sub>: temperatura de transição vítrea, ΔC<sub>p</sub>: Variação do calor específico à pressão constante (valor corrigido considerando 100% de polímero), T<sub>m</sub>: temperatura de fusão cristalina (valor máximo), T<sub>m<sub>1</sub></sub>: temperatura de início da fusão cristalina (obtida por extrapolação), ΔH<sub>f</sub>: entalpia do processo de fusão (soma dos dois picos, valor corrigido considerando 100% de polímero), T<sub>c</sub>: temperatura de cristalização (valor máximo), T<sub>c<sub>1</sub></sub>: temperatura de início da cristalização (obtido por extrapolação), ΔH<sub>c</sub>: entalpia do processo de cristalização (valor corrigido considerando 100% de polímero)

### 5.3.5. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo

As Figuras 35 e 36 apresentam os resultados de SAXS das séries PUSi3C<sub>x</sub>yy (método *sol-gel*) e PUDi3C<sub>x</sub>yy (método *grafting*), respectivamente. Os dados são apresentados após a aplicação da correção de Lorentz.

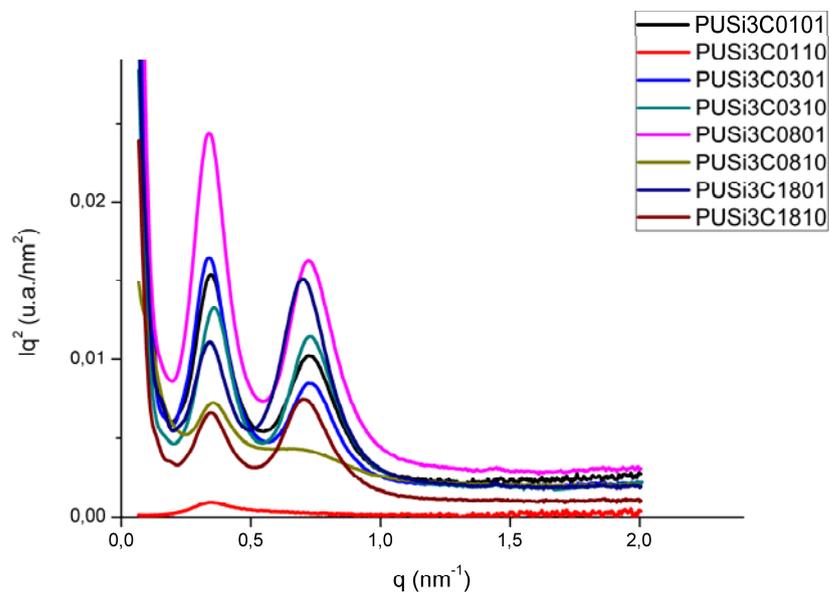


Figura 35 - Curvas de SAXS (após a Correção de Lorentz) da série PUSi3C<sub>x</sub>yy (método *sol-gel*)

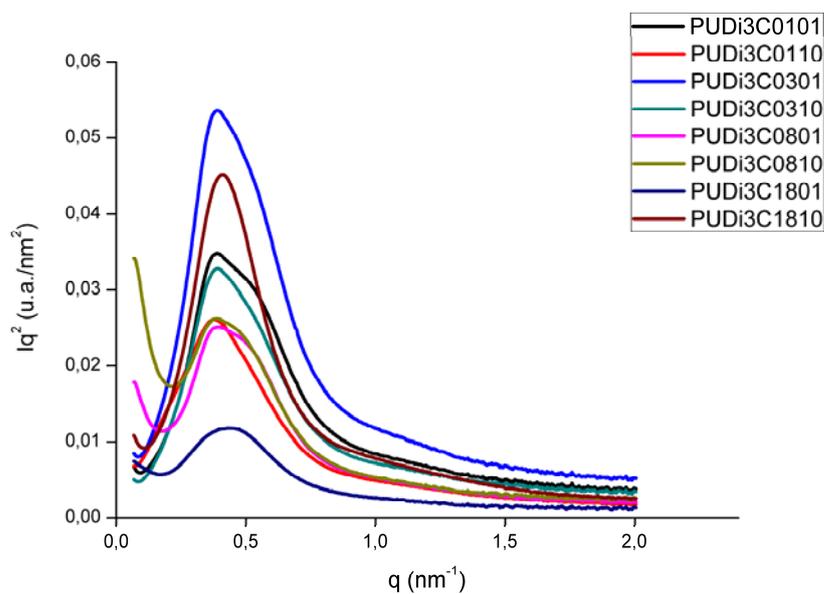


Figura 36 - Curvas de SAXS (após a Correção de Lorentz) da série PUDi3C<sub>x</sub>yy (método *grafting*)

Pode-se observar que o efeito da adição de sílicas híbridas varia com o método de adição. Os resultados da série PUSi3Cxyy, além de mostrarem dois picos enquanto a série PUDi3Cxyy mostra apenas um pico, apresentam curvas com maior simetria. A partir dos dados da análise de SAXS foram obtidos a distância interdomínios, a dimensão da zona de transição de fases e a Invariante Q. Estes resultados são mostrados na Tabela XIV.

**Tabela XIV - Parâmetros de morfologia das séries PUSi3Cxyy (método *sol-gel*) e PUDi3Cxyy (método *grafting*)**

Amostra	d (nm)	Q	$\sigma$ (nm)
PU	18,8	0,00282	0,18
PUSi03	17,5	0,00525	0,18
PUSi3C0101	18,2	0,00928	0,24
PUSi3C0110	18,0	0,00029	0,14
PUSi3C0301	18,6	0,00868	0,23
PUSi3C0310	17,4	0,00792	0,23
PUSi3C0801	18,6	0,01361	0,23
PUSi3C0810	18,0	0,00614	0,06
PUSi3C1801	18,4	0,00937	0,26
PUSi3C1810	18,2	0,00522	0,25
PUDi03	16,2	0,02803	0,16
PUDi3C0101	16,3	0,02194	0,13
PUDi3C0110	18,2	0,01545	0,14
PUDi3C0301	18,2	0,03208	0,14
PUDi3C0310	16,1	0,01956	0,14
PUDi3C0801	16,2	0,01608	0,17
PUDi3C0810	16,2	0,01818	0,16
PUDi3C1801	14,6	0,00768	0,15
PUDi3C1810	15,2	0,02278	0,17

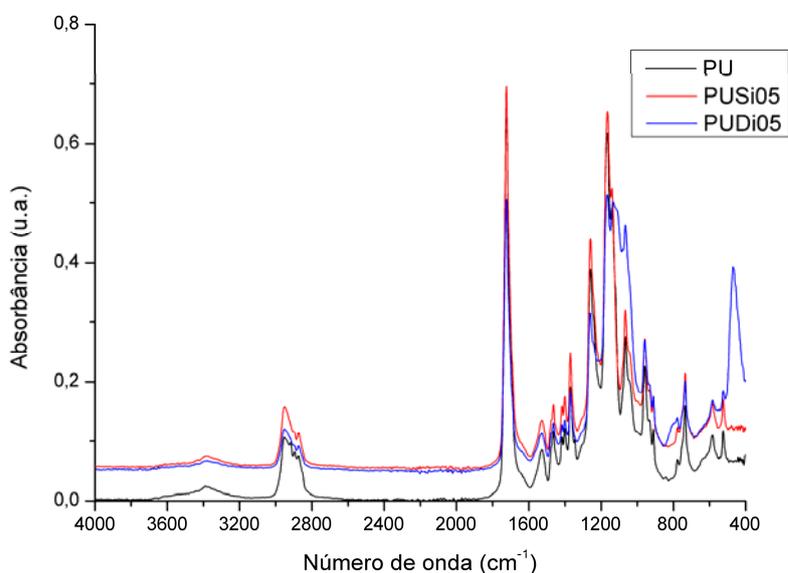
d: distância interdomínios, Q: invariante Q,  $\sigma$ : dimensão da transição de fases

Assim como nas séries PUSixx e PUDixx, a distância interdomínios variou de 14 a 18 nm. Todas as amostras apresentaram separação de fases superior àquela do PU puro e superior às respectivas PUSi03 e PUDi03. A série PUSi3Cxyy apresentou um aumento na separação de fases sem uma correlação clara com os radicais alquila

utilizados. O aumento da separação de fases não foi acompanhado de uma redução na dimensão da transição de fases. A série PUDi3Cxyy apresentou um aumento da separação de fases acompanhado de uma redução da dimensão da transição de fases. A separação de fases da série PUSi3Cxyy foi inferior à série PUDi3Cxyy. A série PUSi3Cxyy apresenta uma pequena tendência de aumento de separação de fases com o aumento da cadeia radical alquila.

### 5.3.6. Análise por Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 37 apresenta o espectro de infravermelho do PU.

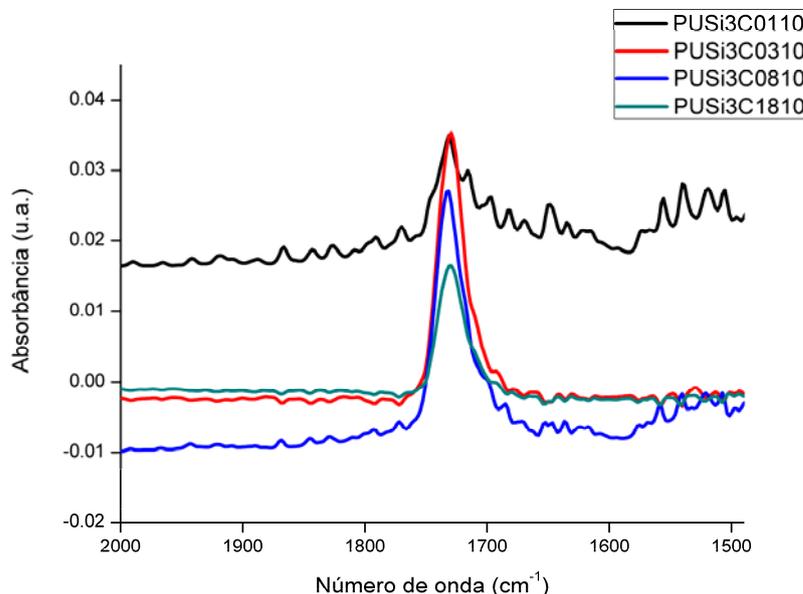


**Figura 37 - Espectro de FTIR das amostras PU, PUSi05 e PUDi05 (filme sobre KBr)**

No espectro de FTIR podemos observar que as bandas referentes às ligações N-H livre ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ), N-H em ligação de H com C=O ( $3330\text{ cm}^{-1}$ ) e N-H em ligação de H com C-O-C ( $3275\text{ cm}^{-1}$ ) não são claramente definidas, o que sugere um baixo teor de grupamentos N-H. Também podemos observar as bandas de C=O livre em  $1730\text{ cm}^{-1}$  e C=O em ligação de H em  $1700\text{ cm}^{-1}$  aparecem sobrepostas. Em  $1530\text{ cm}^{-1}$  temos uma banda referente ao grupamento C-N. Em 1170, 1220 e  $1460\text{ cm}^{-1}$  aparecem as bandas referentes aos grupamentos C-O-C de poliéster. As bandas referentes à água ( $3440$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) e da sílica ( $1260$ ,  $1110$  e  $805\text{ cm}^{-1}$ ) são pouco

pronunciadas em função do baixo teor<sup>45</sup>. As bandas em 2940 e 2850 cm<sup>-1</sup> são de grupos C-H em ligação de hidrogênio com carbonilas.<sup>12,19,36,45,76,48,75</sup>

Na Figura 38 é mostrada em detalhe a região de absorção das carbonilas da série PUSi3Cxx10.



**Figura 38 - Detalhe dos espectros de FTIR da série PUSi3Cxx10 (filme sobre KBr)**

De maneira similar às séries PUSixx, as bandas de carbonila livre e em ligação de hidrogênio apresentam-se sobrepostas. Igualmente as bandas referentes às ligações Si-C da sílica híbrida não foram observadas em função do baixo teor.<sup>11,12,19,20,76</sup> O fato de as bandas referentes à ligação N-H serem pouco intensas enquanto as bandas de carbonila são bem pronunciadas sugere que também apresenta grupamentos carbonila nos segmentos flexíveis.

Algumas diferenças entre o presente trabalho e outros já publicados:

- os trabalhos publicados partem de polímeros sintetizados em laboratório como intuito de servirem de modelo para discussão do comportamento do polímero;
- este polímero possui alterações controladas na sua estrutura sem compromisso com uma aplicabilidade final;
- o polímero utilizado neste trabalho é comercial e sua estrutura foi desenvolvida buscando determinadas propriedades finais;
- os trabalhos publicados apresentam espectros de FTIR ou ampliações destes espectros sem apresentar a intensidade das bandas avaliadas.

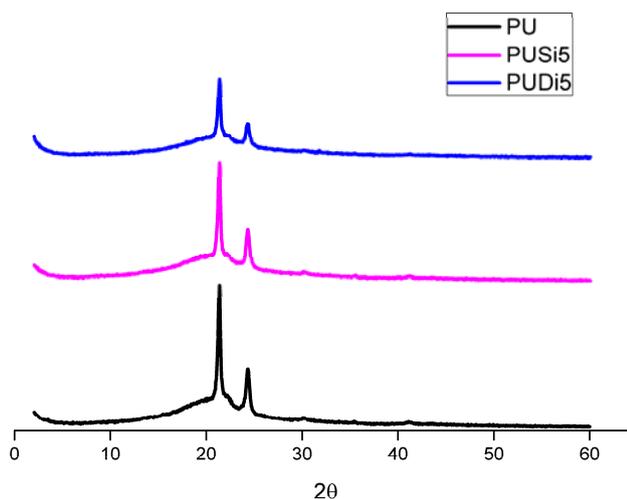
A sobreposição das bandas de carbonila livre e em ligação de hidrogênio pode ser resolvida matematicamente por deconvolução. Como as bandas N-H não são distinguíveis e, assim, não é possível avaliar a correção do cálculo do grau de

separação de fase, optamos por não realizar esta avaliação por espectroscopia de infravermelho. A intensidade apresentada pelas bandas de carbonila é muito superior á intensidade das bandas N-H e isto sugere que o polímero utilizado não possui somente carbonilas no grupamento uretana.<sup>77,78,79</sup>

Em função da baixa resolução obtida nos espectros de FTIR não foi possível avaliar o grau de separação de fases pelo método descrito na literatura por Vega-Baudrit et al.<sup>45</sup> e por Bisticic et al.<sup>12</sup>.

### 5.3.7. Difração de Raios X (XRD)

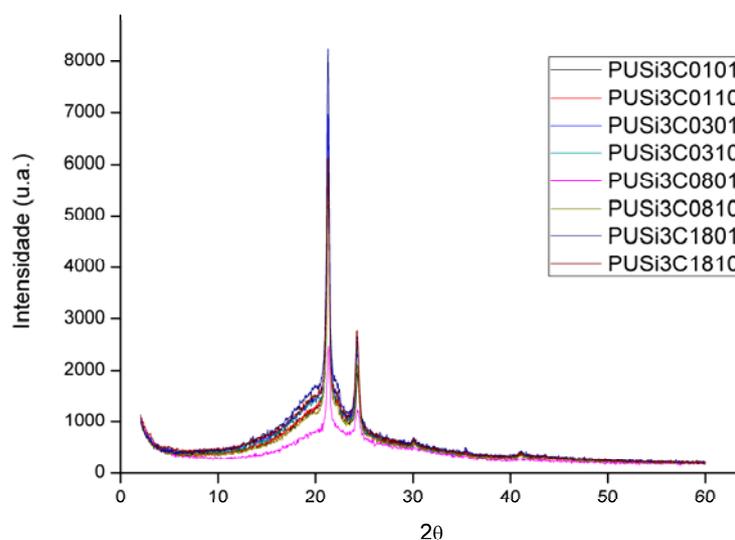
Os difratogramas de raios X das amostras de PU puro e modificado com sílica estão apresentados na Figura 39.



**Figura 39 - Difratogramas de raios X das amostras PU, PUSi5 e PUDi5**

Os difratogramas não apresentaram variações quantificáveis em função da adição de sílica.

Na Figura 40 são apresentados os difratogramas de raios X da série PUSi3Cxxyy.



**Figura 40 - Difratoogramas de XRD da série PUSi3Cxyyy (método *sol-gel*)**

Os difratogramas das amostras da série PUSi3Cxyyy e PUDi3Cxyyy, assim como os difratogramas das séries PUSixx e PUDixx, não mostraram significativa alteração em função da adição de sílica ou sílica híbrida, sugerindo que a sílica ou sílica híbrida adicionada não tem estrutura cristalina.

Os difratogramas apresentam dois picos sobrepostos a um halo. Estes picos são decorrentes da estrutura ordenada dos segmentos rígidos e o halo (ou pico difuso) é decorrente da fase amorfa.<sup>58,62</sup> Nunes et al. mostraram que compostos com menos de 10% de grupos uretana não apresentam picos de cristalinidade, mas sob tensão podem apresentar picos cristalinos decorrentes da cristalização da fase amorfa sob tensão.<sup>80</sup> Cabe aqui observar que os picos observados por Bogart et al.<sup>58</sup> e por Nunes et al.<sup>80</sup> encontram-se na mesma região, ou seja, os picos podem apresentar origem diversa. Xiaojuan et al.<sup>19</sup> em seu trabalho, onde adicionaram até 15% de APTES, observaram que a adição de organosilanos diminui a cristalinidade do polímero e concluíram que a adição de organosilanos restringe o movimento das cadeias, dificultando a ordenação do sistema. Petrovic et al.<sup>47</sup> também observaram que a adição de sílica reduz a cristalinidade do composto obtido.

Foram calculadas as áreas dos picos bem como a largura à meia-altura. Os resultados numéricos dos difratogramas de raios X estão apresentados nas Tabelas XV e XVI.

**Tabela XV - Medidas dos difratogramas de Raios X das amostras PU, PUSi05 e PUDi05**

	Centro do pico ( $2\Theta$ )	Largura <sup>a</sup> (u.a.)
PU	21,3	0,35
	24,3	0,47
PUSi05	21,3	0,35
	24,3	0,48
PUDi05	21,3	0,38
	24,3	0,57

a: largura do pico à meia-altura

**Tabela XVI - Medidas dos difratogramas de Raios X das séries PUSi3Cxyyy e PUDi3Cxyyy**

Amostra	Centro do pico ( $2\Theta$ )	Largura <sup>a</sup> (u.a.)	Amostra	Centro do pico ( $2\Theta$ )	Largura <sup>a</sup> (u.a.)
PUSi3C0101	21,3	0,40	PUDi3C0101	21,4	0,45
	24,3	1,23		24,3	--
PUSi3C0110	21,4	0,41	PUDi3C0110	21,4	0,46
	24,3	0,68		24,4	0,84
PUSi3C0301	21,3	0,41	PUDi3C0301	21,4	0,43
	24,3	1,03		24,3	--
PUSi3C0310	21,4	0,37	PUDi3C0310	21,3	0,38
	24,3	0,66		24,3	0,63
PUSi3C0801	21,4	0,57	PUDi3C0801	21,3	0,41
	24,3	--		24,3	1,07
PUSi3C0810	21,3	0,39	PUDi3C0810	21,4	0,66
	24,3	0,88		24,4	0,80
PUSi3C1801	21,3	0,38	PUDi3C1801	21,3	0,44
	24,3	0,76		24,3	1,07
PUSi3C1810	21,3	0,41	PUDi3C1810	21,7	1,26
	24,3	0,66		24,3	--

a: largura do pico à meia-altura

Os dados apresentados nas Tabelas XV e XVI referem-se às amostras após a secagem. As mesmas amostras foram, posteriormente, aquecidas por 5 minutos à 70°C e analisadas por DRX novamente. O aquecimento não gerou nenhuma alteração mensurável por DRX. Qualitativamente os difratogramas apresentaram apenas uma pequena melhora na definição dos picos.

A literatura sobre a análise de PU com raios X é vaga, visto que as propriedades apresentam uma grande variação em função da composição do PU. Muitas vezes o halo da fase amorfa é a única estrutura observada. Petrovic<sup>47</sup> publicou resultados onde atribui os picos observados na difração de raios X à presença de sílica micro cristalina, o que pode ser decorrente do fato da amostra utilizada por ele não apresentar lamelas na análise de SAXS. A Figura 39 mostra a presença de picos também na amostra de PU puro o que indica um razoável grau de organização da amostra e, portanto, os picos são devidos aos domínios rígidos e não à presença de sílica como descrito por Petrovic. Como as amostras apresentam uma sobreposição dos picos com o halo, a medida da variação da largura dos picos, que é proporcional ao grau de organização da amostra, deixa de ser confiável. Assim, não foi possível observar por dispersão de raios X alterações na estrutura do PU decorrentes da adição de sílica.

Como não foi possível avaliar, as dimensões das partículas de sílica e sílica híbrida adicionadas ao PU, optamos por um estudo *ex situ*. As mesmas sílicas e sílicas híbridas que foram geradas em uma emulsão de PU, foram geradas em água nas mesmas condições que aquelas geradas no PU. As dimensões das obtidas foram avaliadas por Espalhamento de Luz Dinâmico. Os resultados mostraram uma variação de dimensões de partículas entre 50 e 700 nm. Estes resultados não apresentaram uma variação linear com a concentração da sílica ou com os organosilanos utilizados nas sílicas híbridas. Estes resultados sugerem que ocorreu agregação das partículas geradas. Comparando-se estas dimensões com os resultados obtidos em PU, não é observada uma correlação, ou seja, os resultados da síntese de sílica e sílica híbrida *in situ* em água e emulsão de PU não são comparáveis.

### **5.3.8. Discussão de Resultados**

Os resultados obtidos pela adição de sílica híbrida (seja pelo método *in situ*, seja pelo método *blending*) não apresentaram comportamento divergente dos resultados obtidos pela síntese *in situ* de sílica. O fator determinante na escolha dos organosilanos foi a estabilidade do composto obtido. Assim como relatado por Wu<sup>38</sup>, a adição de sílicas híbridas alterou a tensão superficial dos filmes. Visto que o presente

trabalho é voltado para os estudos dos efeitos da adição de sílica em compostos utilizados como adesivos, a formação de um filme contínuo e homogêneo é fundamental. Se considerarmos que a falha da adesão ocorreu essencialmente na interface do composto com sílica híbrida obtida pelo método *grafting* com o substrato e que não foi observado por XPS aumento da concentração de sílica na superfície dos filmes obtidos, é razoável considerar que a falha da adesão é influenciada pela alteração da tensão superficial.

As amostras obtidas pelo método *in situ* apresentaram uma redução mais acentuada da TLE que as amostras obtidas pelo método *grafting*. Isto significa dizer que, em termos práticos, as amostras obtidas *in situ* deveriam apresentar um desempenho de adesão inferior, porém isto não ocorre. A interação do polímero com o substrato têm uma redução tão acentuada que acaba por inverter o desempenho, isto é, o adesivo com sílica obtida pelo método *in situ* acaba por apresentar o melhor desempenho na adesão.

A análise térmica mostrou uma variação pequena na região do Tg. Foi observado que a interação da sílica híbrida com a fase amorfa diminui em relação à sílica gerada *in situ*. Este comportamento é razoável visto que o impedimento estérico da sílica híbrida é maior que o a sílica. Com a sílica híbrida obtida pelo método *grafting* foi observado que a cristalização tende a iniciar em uma temperatura maior do que a observada com a sílica obtida pelo método *sol-gel*. A sílica híbrida obtida pelo método *grafting* deslocou a Tc para valores mais elevados do que aqueles observados com a sílica híbrida obtida pelo método *sol-gel*.

Os resultados da influência da sílica híbrida sobre a morfologia do polímero obtidos pela análise de SAXS não mostraram um alinhamento com os resultados dos ensaios mecânicos. Os resultados mostraram uma maior perturbação do sistema e uma maior separação de fases nas amostras obtidas pelo método *grafting*. No entanto as propriedades mecânicas dos filmes obtidos por este método são superiores às propriedades dos filmes obtidos pelo método *sol-gel*. Aparentemente, a extensão dos efeitos do aumento da cristalinidade no método *grafting* é responsável por esta contradição.

No sistema estudado foi observado que três fatores determinantes dos resultados obtidos:

- i) a separação de fases;
- ii) as interações polímero-sílica; e
- iii) a tensão superficial do sistema.

No presente sistema, a separação de fases tende a aumentar, o que reduz a resistência mecânica do sistema. As interações polímero-sílica são de baixa

intensidade e, considerando os resultados obtidos, não conseguem compensar a redução de resistência provocada pelo aumento na separação de fases. Aparentemente, a mudança na polaridade do meio causada pela adição de radicais alquila na sílica é responsável pela redução das interações do sistema com o substrato no ensaio de resistência da adesão.

## 6. CONCLUSÕES

A formação de sílica híbrida *in situ* pelo método sol-gel favoreceu o processo de cristalização e o aumento dos domínios rígidos tendo em vista a detecção de um segundo processo endotérmico em uma temperatura inferior ao principal processo endotérmico. Paralelamente, a formação de sílicas híbridas pelo método *sol-gel* aumentou a separação de fases, que por sua vez se traduziu em uma redução na Tensão Limite de Escoamento e em um aumento da Tensão de Ruptura e do Alongamento na Ruptura. Especificamente no caso de organosilanos alifáticos, na síntese *in situ* pelo método *sol-gel* foi possível obter uma melhora da adesão do PU em relação ao PU puro, porém essa melhora foi inferior àquela obtida com sílica pura obtida pelo mesmo método. A resistência mecânica dos filmes mostrou uma tendência de redução em relação ao PU puro. Comportamento similar foi observado em relação ao processo de cristalização e ao processo de fusão na síntese da sílica pelo método *sol-gel*.

No processo de síntese *in situ* das sílicas híbridas (em emulsão), a estabilidade da emulsão de polímero é fator limitante das condições de reação. Nas condições estudadas, a síntese de sílicas híbridas polares tende a alterar a tensão superficial da emulsão e desestabilizar a emulsão de polímero. No caso da síntese *in situ* de sílica é possível observar uma melhora nas propriedades de adesão do PU. A resistência mecânica do filme de PU tende a sofrer uma redução, mas a resistência da adesão aumenta. A temperatura de cristalização tende a ter uma elevação, facilitando a formação dos domínios rígidos. A distância interdomínios tende a ter uma redução, a separação de fases aumenta e a dimensão da transição de fase tende a ter uma redução.

Um efeito da adição de sílicas híbridas à emulsão de PU, muitas vezes de fácil observação, é a alteração da tensão superficial da emulsão. No caso das sílicas híbridas obtidas com organosilanos polares este efeito não permitiu a formação de um filme íntegro. Também foi observado que as interações da sílica híbrida com a fase

amorfa do polímero, independente da polaridade do organosilano, são de pequena intensidade. Sílicas híbridas obtidas com organosilanos do tipo alquila lineares tendem a reduzir a adesão testada em corpos-de-prova de PVC, quando comparados à sílica. Sílicas híbridas obtidas com organosilanos com até três carbonos tendem a apresentar melhores resultados e teores mais baixos de organosilanos tendem a apresentar melhores resultados que teores mais altos. A adição de sílicas híbridas sintetizadas *in situ*, seja pelo método *sol-gel* ou *grafting*, tendem a reduzir a resistência mecânica do sistema. O aumento do teor de organosilanos na sílica híbrida não mostrou um efeito claro sobre a resistência mecânica do PU. Para organosilanos lineares de até três carbonos, obtidos pelo método *sol-gel*, o aumento do teor de organosilanos aumenta a resistência mecânica da adesão, enquanto que para os análogos obtidos pelo método *grafting*, o aumento do teor de organosilano reduz a resistência mecânica da adesão.

A preparação de sílicas híbridas *in situ* pelo método *sol-gel* tende a gerar filmes com resistência mecânica menor do que a obtida com a síntese de sílicas híbridas *in situ* pelo método *grafting*. Entretanto, a adesão destes mesmos filmes em substratos de PVC tende a ser superior nas sílicas híbridas obtidas *in situ* pelo método *sol-gel*.

Dada à complexidade do sistema estudado, não foi possível identificar a natureza das interações polímero-sílica híbrida-água.

Em termos de natureza dos organosilanos investigados, as sílicas híbridas obtidas pelo método *sol-gel* com organosilanos polares causam uma maior alteração na tensão superficial de emulsões de PU do que as sílicas híbridas obtidas pelo mesmo método com organosilanos apolares. As sílicas híbridas obtidas com organosilanos apolares pelo método *grafting* geram melhor resistência à tração que as mesmas sílicas híbridas obtidas pelo método *sol-gel*, enquanto que a melhor adesão é obtida pelo método *sol-gel*.

A viabilidade da síntese *in situ* de sílicas híbridas em emulsão de PU é limitada pela estabilidade da emulsão. O uso de organosilanos apolares do tipo alquila linear produz uma menor alteração na tensão superficial da emulsão de PU. O método *grafting* produz compostos com maior resistência mecânica que os análogos obtidos pelo método *sol-gel*. O método *sol-gel* de síntese de sílicas híbridas produz compostos com maior resistência mecânica da adesão obtida que os análogos produzidos pelo método *grafting*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Revista Borracha Atual**, 45, pg.18-24, Ed. Aspa, [www.borrachaatual.com.br](http://www.borrachaatual.com.br), 2003
2. **ASTM Especial Technical Publication No. 360**, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1964
3. COGNARD, P. (Ed.). **Adhesives and sealants: basic concepts and high tech bonding**. Amsterdam: Elsevier, 2005
4. [www.scopus.com](http://www.scopus.com). (13/08/2012)
5. **Compendium of Chemical Terminology Gold Book**, Versão 2.3.1 (23/03/2012), IUPAC, [www.iupac.org](http://www.iupac.org)
6. AWAJA, F.; GILBERT, M.; KELLY, G.; FOX, B.; PIGRAM, P. J. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 948-968, 2009.
7. PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Eds.). **Handbook of adhesive technology**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
8. PACKHAM, D. E. **Handbook of Adhesion**. 2. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
9. ODIAN, G. **PRINCIPLES OF POLYMERIZATION**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
10. KOBERSTEIN, J. T.; STEIN, R. S. Small-Angle X-Ray Scattering Studies of Microdomain Structure in Segmented Polyurethane Elastomers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 21, p. 1439-1472, 1983.
11. YILGÖR, E.; YILGÖR, İ.; YURTSEVER, E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. **Polymer**, v. 43, n. 24, p. 6551-6559, 2002.
12. BISTRČIĆ, L.; BARANOVIĆ, G.; LESKOVAC, M.; BAJSIĆ, E. G. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane–silica nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 10, p. 1975-1987, 2010.
13. LEUNG, L. M.; KOBERSTEIN, J. T. Small-angle scattering analysis of hard-microdomain structure and microphase mixing in polyurethane elastomers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 23, p. 1883-1913, 1985.

14. BLACKWELL, J.; GARDNER, K. H. Structure of the hard segments in polyurethane elastomers. **Polymer**, v. 20, p. 13-17, 1979.
15. STROBL, G. R.; SCHNEIDER, M. Direct Evaluation of the Electron Density Correlation Function of Partially Crystalline Polymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 18, p. 1343-1359, 1980.
16. FRIDMAN, I. D.; THOMAS, E. L. Morphology of crystalline polyurethane hard segment domains and spherulites. **Polymer**, v. 21, p. 388-392, 1980.
17. LI, Y.; YANG, H.; MA, D.; CHU, B. Multiphase Structure of Segmented Polyurethanes: Its Relation with the Spherulite Structure. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 31, p. 853-867, 1993.
18. NOMURA, Y.; SATO, A.; SATO, S.; MORI, H.; ENDO, T. Synthesis of Novel Moisture-Curable Polyurethanes End-Capeted with Trialkoxysilane and Their Application to One-component Adhesives. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, p. 2689-2704, 2007.
19. XIAOJUAN, L.; XIAORUI, L.; LEI, W.; YIDING, S. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Polymer Bulletin**, v. 65, n. 1, p. 45-57, 2010.
20. JEON, H. T.; JANG, M. K.; KIM, B. K.; KIM, K. H. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, p. 559-567, 2007.
21. Lipatov, Y. S., **Polymer reinforcement**, 406pp., Chemtec Publishing, 1995
22. STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of colloid and interface science**, v. 26, p. 62-69, 1968.
23. VORONINA, N. V.; MESHKOV, I. B.; MYAKUSHEV, V. D. *et al.* Hybrid organo-inorganic globular nanospecies: Transition from macromolecule to particle. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 19, p. 4310-4322, 2010.
24. UNNO, M.; MURAKAMI, H.; KAGAWA, S.; MATSUMOTO, H. Borderline of hydrogen bonding of silanols. **Silicon Chemistry**, v. 3, p. 195-198, 2005.
25. CHOI, S.-S.; KIM, I.-S.; LEE, S. G.; JOO, C. W. Filler-polymer interactions of styrene and butadiene units in silica-filled styrene-butadiene rubber compounds. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 4, p. 577-584, 2004.
26. FINNIE, K. S.; BARTLETT, J. R.; BARBÉ, C. J. A; KONG, L. Formation of silica nanoparticles in microemulsions. **Langmuir**, v. 23, n. 6, p. 3017-24, 2007.
27. KUST, P. Effect of surfactant and oil type on the solution synthesis of nanosized silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 168, n. 3, p. 207-214, 2000.

28. ARRIAGADA, F.; OSSEO-ASARE, K. Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration. **Journal of colloid and interface science**, v. 211, n. 2, p. 210-220, 1999.
29. ESQUENA, J.; TADROS, T. F.; KOSTARELOS, K.; SOLANS, C. Preparation of Narrow Size Distribution Silica Particles Using Microemulsions. **Langmuir**, v. 13, p. 6400-6406, 1997.
30. CHANG, C.-L.; FOGLER, H. S. Controlled Formation of Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions. **Langmuir**, v. 13, p. 3295-3307, 1997.
31. SEYMOUR, R. W.; ESTES, G. M.; COOPER, S. L. Infrared Studies of Segmented Polyurethan Elastomers. I. Hydrogen Bonding. **Macromolecules**, v. 3, p. 579-583, 1970.
32. BRAMBILLA, R. Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting. Dissertação de mestrado, UFRGS, 2007
33. JANG, E. S.; KHAN, S. B.; SEO, J. *et al.* Synthesis and characterization of novel UV-Curable PU-Si hybrids: Influence of silica on thermal, mechanical, and water sorption properties of polyurethane acrylates. **Macromolecular Research**, v. 19, p. 1006-1013, 2011.
34. LIN, W. C.; YANG, C. H.; WANG, T. L.; SHIEH, Y. T.; CHEN, W. J. Hybrid thin films derived from UV-curable acrylate-modified waterborne polyurethane and monodispersed colloidal silica. **Express Polymer Letters**, v. 6, p. 2-13, 2012.
35. LAI, X.; SHEN, Y.; WANG, L.; LI, Z. Preparation and Performance of Waterborne Polyurethane/Nanosilica Hybrid Materials. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 50, p. 740-747, 2011.
36. WANG, L.; SHEN, Y.; LAI, X.; LI, Z. Effect of Nanosilica Content on Properties of Polyurethane / Silica Hybrid Emulsion and Its Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 3521-3530, 2011.
37. WU, D.; QIU, F.; XU, H.; ZHANG, J.; YANG, D. Preparation , Characterization , and Properties of Environmentally Friendly Waterborne Poly (urethane acrylate)/ Silica Hybrids. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 1683-1695, 2011.
38. WU, D.; XU, H.; QIU, F.; YANG, D. Preparation, Morphology and Properties of Waterborne-Polyurethane/Silica. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 50, p. 498-508, 2011.
39. JENA, K. K.; SAHOO, S.; NARAYAN, R.; AMINABHAVI, T. M.; RAJU, K. Novel hyperbranched waterborne polyurethane-urea/silica hybrid coatings and their characterizations. **Polymer International**, v. 60, p. 1504-1513, 2011.

40. JEON, H. T.; JANG, M. K.; KIM, B. K.; KIM, K. H. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane–silica hybrids using sol–gel process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, p. 559-567, 2007.
41. FLORIAN, P.; JENA, K. K.; ALLAUDDIN, S.; NARAYAN, R.; RAJU, K. V. S. N. Preparation and Characterization of Waterborne Hyperbranched Polyurethane-Urea and Their Hybrid Coatings. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 4517-4527, 2010.
42. LIU, L.; WATANABE, H.; SHIRAI, T.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. A Designed Surface Modification to Disperse Silica Powder into Polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. E522-E529, 2012.
43. JUNG, D. H.; JEONG, M. A.; JEONG, H. M.; KIM, B. K. Chemical hybridization of imidized waterborne polyurethane with silica particle. **Colloid and Polymer Science**, v. 288, p. 1465-1470, 2010.
44. JUNG, D. H.; JEONG, H. M.; KIM, B. K. Organic–inorganic chemical hybrids having shape memory effect. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 3458-4366, 2010.
45. VEGA-BAUDRIT, J.; NAVARROBANON, V.; VAZQUEZ, P.; MARTINMARTINEZ, J. Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, p. 378-387, 2006.
46. CHEN, J.-J.; ZHU, C.-F.; DENG, H.-T.; QIN, Z.-N.; BAI, Y.-Q. Preparation and characterization of the waterborne polyurethane modified with nanosilica. **Journal of Polymer Research**, v. 16, p. 375-380, 2009.
47. PETROVIĆ, Z. S.; CHO, Y. J.; JAVNI, I. *et al.* Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes. **Polymer**, v. 45, p. 4285-4295, 2004.
48. CHEN, G.; ZHOU, S.; GU, G.; YANG, H.; WU, L. Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites. **Journal of colloid and interface science**, v. 281, p. 339-50, 2005.
49. CHEN, G; ZHOU, S; GU, G; WU, L. Modification of colloidal silica on the mechanical properties of acrylic based polyurethane/silica composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 296, p. 29-36, 2007.
50. [www.bayer.com](http://www.bayer.com)
51. Callister Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**, 7<sup>a</sup> ed., LTC, 2008
52. SAMUELS, S. L.; WILKES, G. L. Comments on the Multiple Endothermic Behavior Observed in Segmented Urethane Systems. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 11, p. 807-811, 1973.

53. MILLER, J. A.; COOPER, S. L. An investigation of the effect of sample preparation on the thermal behavior and the small-angle x-ray scattering of a polyurethane block copolymer. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 23, p. 1065-1077, 1985.
54. SAIANI, A.; DAUNCH, W. A.; VERBEKE, H.; LEENSLAG, J.; HIGGINS, J. S. Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane . 1 . Thermodynamic Investigation. **Macromolecules**, v. 34, p. 9059-9068, 2001.
55. SAIANI, A.; ROCHAS, C.; EECKHAUT, G. *et al.* Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane . 2 . Structural Investigation. **Macromolecules**, v. 37, p. 1411-1421, 2004.
56. SAIANI, A.; NOVAK, A.; RODIER, L. *et al.* Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane: Effect of Annealing Temperature. **Macromolecules**, v. 40, p. 7252-7262, 2007.
57. SARGSYAN, A. **Quantification of the Immobilized Fraction in Polymer Inorganic Nanocomposites**. [S.I.]: Universität Rostock, Deutschland, 2007.
58. BOGART, J. W. C. VAN; GIBSON, P. E.; COOPER, S. L. Structure-property relationships in polycaprolactone-polyurethanes. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 21, p. 65-95, 1983.
59. KRAKOVSKÝ, I.; URAKAWA, H.; KAJIWARA, K. Inhomogeneous structure of polyurethane networks based on poly ( butadiene ) diol: 2 . Time-resolved SAXS study of the microphase separation. **Polymer**, v. 38, p. 3645-3653, 1997.
60. CHANG, S. L.; YU, T. L.; HUANG, C. C. *et al.* Effect of polyester side-chains on the phase segregation of polyurethanes using small-angle X-ray scattering. **Polymer**, v. 39, p. 3479-3489, 1998.
61. SIEMANN, U.; RULAND, W. Determination of the width of the domain boundaries in polymer two-phase systems by X-ray small angle scattering. **Colloid and Polymer Science**, v. 260, p. 999-1010, 1982.
62. ZHANG, S.; JIANG, J.; YANG, C.; CHEN, M.; LIU, X. Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 1-8, 2011.
63. SEO, J. W.; KIM, B. K. Preparations and Properties of Waterborne Polyurethane / Nanosilica Composites. **Polymer Bulletin**, v. 54, p. 123-128, 2005.
64. SAKURAI, S.; OKAMOTO, Y.; SAKAUE, H. *et al.* Structure and properties of segmented poly(urethaneurea)s with relatively short hard-segment chains. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 38, p. 1716-1728, 2000.

65. STEVENSON, J. C.; COOPER, S. L. Microstructure and Property Changes Accompanying Hard-Segment Crystallization in Block Copoly(ether-ester) Elastomers. **Macromolecules**, v. 21, p. 1309-1316, 1988.
66. Briber, R. M., Thomas, E. L., Investigation of two crystal forms in MDI/BDO-based polyurethanes **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**,v. 22, p 509-528, 1983.
67. VELANKAR, S.; COOPER, S. L. Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 1. Effect of Block Length. **Macromolecules**, v. 31, p. 9181-9192, dez 1998.
68. LEUNG, L. M.; KOBERSTEIN, J. T. DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 19, n. 3, p. 706-713, maio 1986.
69. KOBERSTEIN, J. T.; GALAMBOS, A. F. Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 25, n. 21, p. 5618-5624, out 1992.
70. KOBERSTEIN, J. T.; RUSSELL, T. P. Simultaneous SAXS-DSC Study of Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 19, p. 714-720, 1986.
71. BRAMBILLA, R. **Metalocenos Suportados Sobre Materiais Híbridos à Base de Sílica-Magnésia Sintetizados Pelo Método Sol-Gel**. [S.I.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Brasil, 2011.
72. PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, jul 2008.
73. RODRÍGUEZ, J. G.-IRÚN; CARREIRA, P.; HUI, D.; ARTIAGA, R. Nanofiller Effect on the Glass Transition of a Polyurethane. **Journal Of Thermal Analysis**, v. 87, p. 45-47, 2007.
74. LEE, S.-I.; HAHN, Y. B.; NAHM, K. S.; LEE, Y.-S. Synthesis of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites with high elongation property. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 4, p. 328-331, abr 2005.
75. TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; NETO, S. C.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. Characterization of Polyurethane Resins by FTIR , TGA , and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 263-268, 2010.
76. LAI, S.-M.; WANG, C.-K.; SHEN, H.-F. Properties and preparation of thermoplastic polyurethane/silica hybrid using sol-gel process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 1316-1325, 2005.
77. VEGA-BAUDRIT, J.; SIBAJABALLESTERO, M.; VAZQUEZ, P.; TORREGROSAMACIA, R.; MIGUELMARTINMARTINEZ, J. Properties of

thermoplastic polyurethane adhesives containing nanosilicas with different specific surface area and silanol content. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 27, p. 469-479, 2007.

78. WANG, F. C.; FEVE, M.; LAM, T. M.; PASCAULT, J.-P. FTIR analysis of hydrogen bonding in amorphous linear aromatic polyurethanes. I. Influence of temperature. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 1305-1313, 1994.

79. HONG, J.-L.; LILLYA, C. P.; CHIEN, J. C. . Degree of phase separation in polyether-polyurethane copolymers with different chemical structures of hard segments. **Polymer**, v. 33, p. 4347-4351, 1992.

80. NUNES, R. C. R.; PEREIRA, R. A.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. X-ray studies on compositions of polyurethane and silica. **Polymer Testing**, v. 20, p. 707-712, 2001.

81. EZQUERRA, T. A.; GARCIA-GUTIERREZ, M. C.; NOGALES, A.; GOMEZ, M. A. (EDS.). **Lecture Notes in Physics 776 Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences**. Springer, 2009. p. 318

82. GLATTER, O.; KRATKY, O. (EDS.). **Small angle x-ray scattering**. Academic Press, 1982. p. 515

83. GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small angle scattering x-rays**. John Wiley & Sons, 1955. p. 268

84. MUSSELMAN, S. G.; SANTOSUSSO, T. M.; BARNES, J. D.; SPERLING, L. H. Domain Structure and Interphase Dimensions in Poly(urethaneurea) Elastomers Using DSC and SAXS. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 37, p. 2586-2600, 1999.

85. LI, Y.; GAO, T.; CHU, B. Synchrotron SAXS studies of the phase-separation kinetics in a segmented polyurethane. **Macromolecules**, v. 25, p. 1737-1742, 1992.

86. OPHIR, Z.; WILKES, G. L. SAXS analysis of a linear polyester and a linear polyether urethane—interfacial thickness determination. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 18, p. 1469-1480, 1980.

87. BEAUCAGE, B. Y. G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, p. 717-728, 1995.

88. BEAUCAGE, G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, p. 134-146, 1 abr 1996.

89. BEAUCAGE, G.; RANE, S.; SUKUMARAN, S. *et al.* Persistence Length of Isotactic Poly(hydroxy butyrate). **Macromolecules**, v. 30, p. 4158-4162, 1997.

90. LI, Y.; GAO, T.; CHU, B. Synchrotron SAXS studies of the phase-separation kinetics in a segmented polyurethane. **Macromolecules**, v. 25, n. 6, p. 1737-1742, nov 1992.
91. CSER, F. About the Lorentz Correction Used in Interpretation of. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 358-366, 2001.

## ANEXO I - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS DE SAXS

A intensidade do espalhamento de raios X pode ser escrito como

$$I(q) = I_s(q) + I_b(q)$$

onde  $q = 4\pi / \lambda \sin(2\Theta)$ ,  $\lambda$  é o comprimento da onda incidente e  $\Theta$  é o ângulo de espalhamento.  $I_b(q)$  é chamado espalhamento de *background* e decorre de flutuações eletrônicas geradas pela temperatura. Cabe ressaltar que muitas vezes também é chamado de *background* o espalhamento devido ao método (solvente, fita Kapton, etc...). Aqui sempre que nos referirmos à *background* estamos nos referindo às flutuações eletrônicas.  $I_s(q)$  é o espalhamento devido à morfologia e estrutura do material.

E segundo Porod,

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I = \frac{K_p}{q^4}$$

onde  $K_p$  é uma constante característica de cada sistema.

Considerando a lei de Bragg para uma estrutura em duas fases com limites de fase lineares, de pequenas dimensões e bem definidos, podemos escrever

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{n}{d}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente,  $n$  é a ordem de reflexão,  $2\theta$  é o ângulo do máximo de espalhamento. Se o vetor espalhamento é  $q = 4\pi / \lambda \sin(2\Theta)$ , podemos correlacioná-la com o vetor espalhamento  $|h|$  (ou  $|q|$  em outros trabalhos).<sup>81-</sup>

83

$$|q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Para sistemas reais, a densidade eletrônica tem um perfil senoidal. Sendo assim, o desvio padrão da gaussiana deste perfil ( $\sigma$ ) descreve a espessura da transição de fase. Em sistemas reais, a transição de fase difusa gera um desvio negativo na Lei de Porod, visto que a densidade eletrônica percebida na medida de SAXS possui flutuações decorrentes de efeitos térmicos. Várias teorias propõem avaliar o  $I_b(q)$ . Bonart propõe que para um gradiente de densidade eletrônica senoidal o espalhamento de background pode ser considerado constante. Seguindo o modelo de Bonart, vamos considerar este espalhamento constante.

O quadrado da variação média da densidade eletrônica está relacionado com a invariante de Porod (Q).

$$Q = 2 \pi^2 i_e \overline{\Delta\rho}^2$$

onde  $i_e$  é o fator de espalhamento de Thomson para um único elétron. Como  $\overline{\Delta\rho}^2$  está relacionado com o grau de separação de fase, podemos escrever

$$Q = 2 \pi^2 i_e \Phi_1 \Phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$$

onde  $\Phi_1$  e  $\rho_1$  são a fração de volume e densidade eletrônica da fase  $i$ , respectivamente.

A partir disto, ainda baseado nos princípios propostos por Porod, considerando um perfil senoidal de densidade eletrônica podemos escrever

$$I_s(q) = \left( \frac{Kp}{q^4} \right) \exp(-4\pi^2 \sigma^2 q^2)$$

A partir do trabalho de Ruland, Koberstein et al.<sup>10</sup> e Miller et al.<sup>53</sup> mostraram que a lei de Porod é válida para valores de  $q$  maiores do que duas vezes o valores de  $q$  do primeiro máximo de intensidade, quando aplicada a correção de Lorentz para a Lei de Bragg.

Considerando que os segmentos rígidos e segmentos flexíveis possuem uma acentuada diferença de espalhamentos, vamos assumir que o PU segue um modelo ordenamento em lamelas unidimensional.<sup>58</sup> Apesar da existência de três fases (segmentos rígidos ordenados, segmentos flexíveis amorfos e segmentos rígidos amorfos) consideramos que a estrutura possui somente duas fases. Isto pode ser considerado porque os domínios rígidos ordenados e os domínios rígidos não ordenados não produzem significativo contraste de espalhamento.<sup>13</sup>

O espaçamento interdomínios segue a Lei de Bragg e o valor obtido é uma média tridimensional de todo o volume analisado da amostra. Corrigindo-se para o caso unidimensional, como proposto por Lorentz, temos  $d = 2\pi / q_{\max}$ , onde  $q_{\max}$  é o valor de  $q$  para o máximo de intensidade da curva  $I(q).q^2$  versus  $q$ .<sup>67,84,85</sup>

O grau de separação de fases pode ser definido como o módulo da razão entre a separação de fases dos sistema pela separação de fase ideal do sistema.<sup>58</sup>

Ophir e Wilkes<sup>86</sup> sugerem extrapolar os dados obtidos para  $q=0$  utilizando uma aproximação Gaussiana. Para valores de alto  $q$  pode-se utilizar a Lei de Porod.

A intensidade do espalhamento de SAXS está relacionada com a extensão da separação de fases do sistema pela função invariante  $Q$  prosta por Porod como parâmetro do grau de separação de fases para sistemas bifásicos.

$$Q = \int_0^{\infty} I_s(q) q^2 dq$$

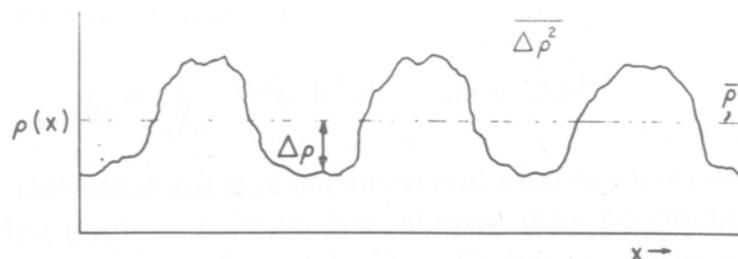
Para uma material com duas fases idealmente separadas o grau de separação de fase é igual a 1 e este valor diminui com a mistura de fases. Para o cálculo da separação de fases ideal é necessário conhecer a densidade de cada fase com precisão.

A extensão da não-homogeneidade (inhomogeneity length) da fase  $i$  ( $l_i$ ) é um parâmetro utilizado para descrever o tamanho médio de cada domínio e, segundo Porod, é a média harmônica da não-homogeneidade de cada fase. A  $l_p$  pode ser utilizada como uma aproximação da dimensão dos domínios. A não-homogeneidade de Porod ( $l_p$ ) é definida como<sup>53</sup>

$$l_p = \frac{4}{Kp} \int_0^{\infty} I_s(q) q^2 dq$$

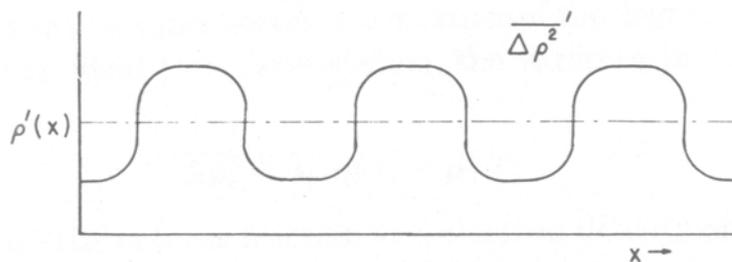
Os resultados obtidos do SAXS são apresentados na forma de Intensidade de Espalhamento ( $I$ ) versus Vetor de Espalhamento ( $q$ ), que está relacionado com o ângulo de espalhamento  $\theta$  como  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente.

Os cálculos a partir da análise de SAXS implicam em algumas simplificações. Uma delas é a correção do perfil de densidade eletrônica. A Figura 41 mostra a variação da densidade eletrônica em função da distância  $x$  ( $\rho(x)$ ).



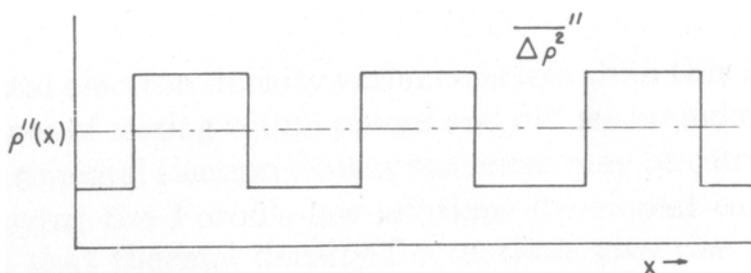
**Figura 41 - Variação da densidade eletrônica em função da distância  $x$**

Podemos observar que o perfil tem uma característica senoidal com pequenos desvios. Ao corrigirmos as flutuações da densidade eletrônica devidas à temperatura, o perfil passa a ter uma aspecto como o mostrado na Figura 42.



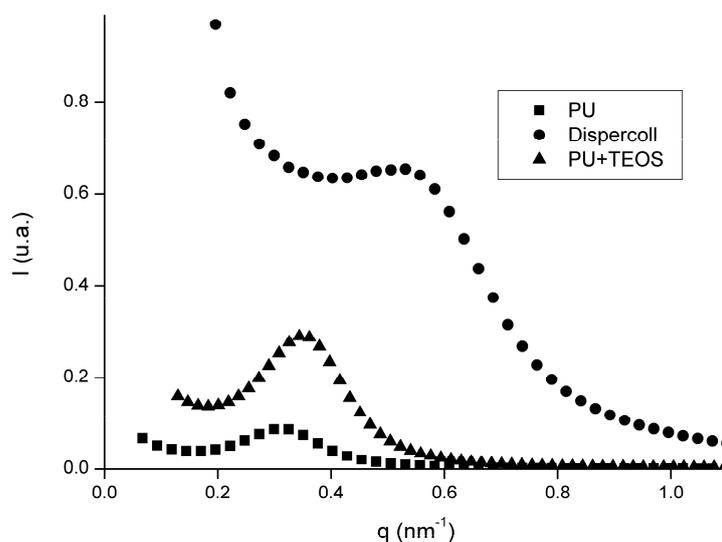
**Figura 42 - Variação da densidade eletrônica em função da distância  $x$  após corrigidas as variações devidas à temperatura.**

Se, ainda, corrigirmos a variação de densidade originada na transição de fases, temos um perfil como mostrado na Figura 43.



**Figura 43 - Variação da densidade eletrônica em função da distância  $x$  após corrigidas as variações devidas à temperatura e devidas à transição de fase.**

A Figura 44 apresenta algumas curvas típicas de SAXS de elementos do sistema estudado com estruturas distintas.

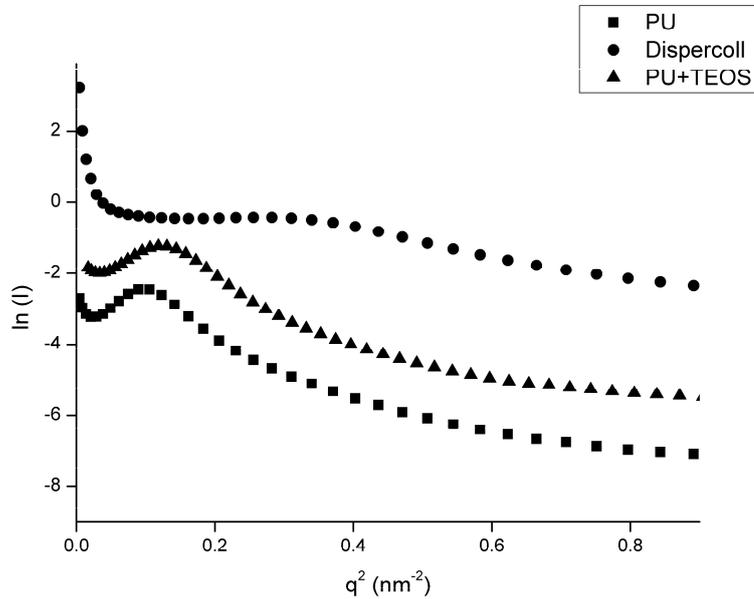


**Figura 44 - Curvas típicas de SAXS**

Segundo Guinier, na região de baixo  $q$  (próximo à zero) temos

$$I(q) = I(q = 0)\exp\left(-\frac{q^2}{R_g^2}\right)$$

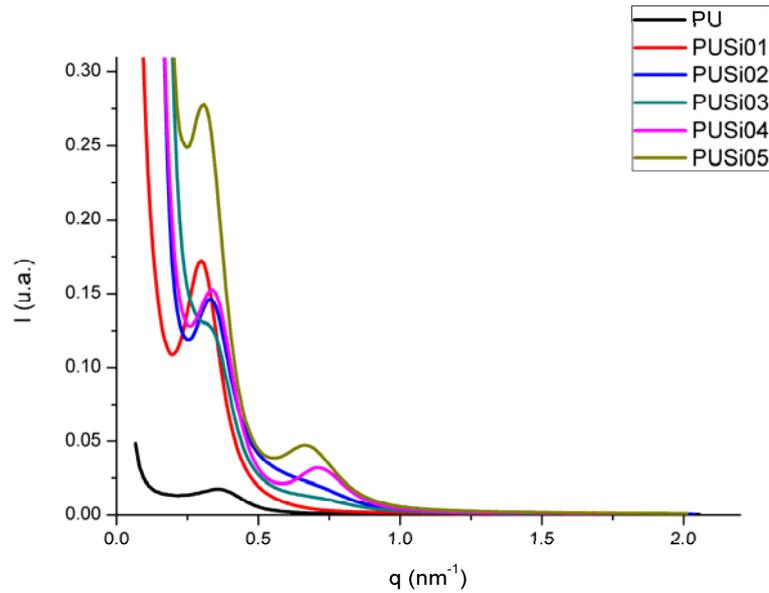
o que pode ser visualizado na Figura 45



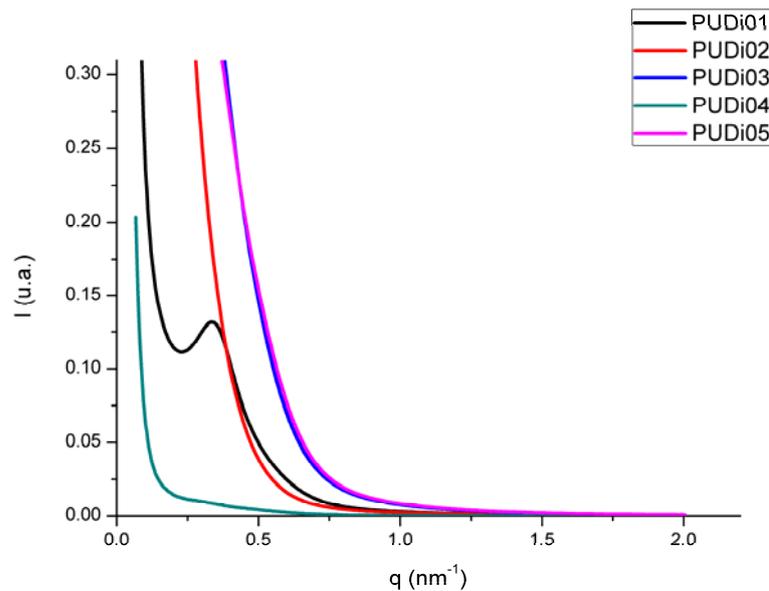
**Figura 45 - Gráfico de Guinier típico**

As amostras PU e PU+TEOS não apresentam um comportamento linear como a amostra de sílica nanométrica comercial, o que leva à conclusão de que a análise matemática proposta por Beaucage<sup>87-89</sup> não se aplica a este caso.

Nas Figuras 46 e 47 são apresentados resultados de espalhamento de raios X da série PUSixx e PUDixx, respectivamente.



**Figura 46 - Espalhamento de raios X em baixo ângulo da série PUSi<sub>x</sub>**



**Figura 47 - Espalhamento de raios X em baixo ângulo da série PUDi<sub>x</sub>**

A formação dos picos é característica de amostras de PU com estrutura lamelar.<sup>13,53,58</sup>

A posição do primeiro máximo na curva de espalhamento expressa a periodicidade espacial média entre dois microdomínios. O espaçamento entre domínios ( $d$ ) segue a lei de Bragg

$$d = \lambda / (2 \sin (\theta/2))$$

onde  $\lambda$  é o comprimento da onda incidente e  $2\theta$  é o ângulo do espalhamento de maior intensidade.

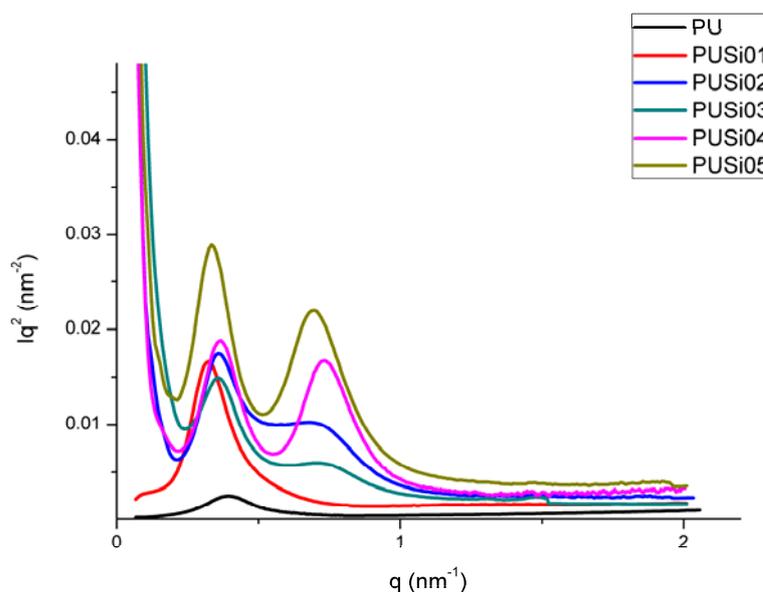
Considerando que poliuretanas tipicamente apresentam uma estrutura em lamelas, o espaçamento referido é o espaçamento entre os domínios lamelares<sup>64,84</sup> e pode ser calculado pela lei de Bragg expressa como

$$d = 2\pi / q_{\max}$$

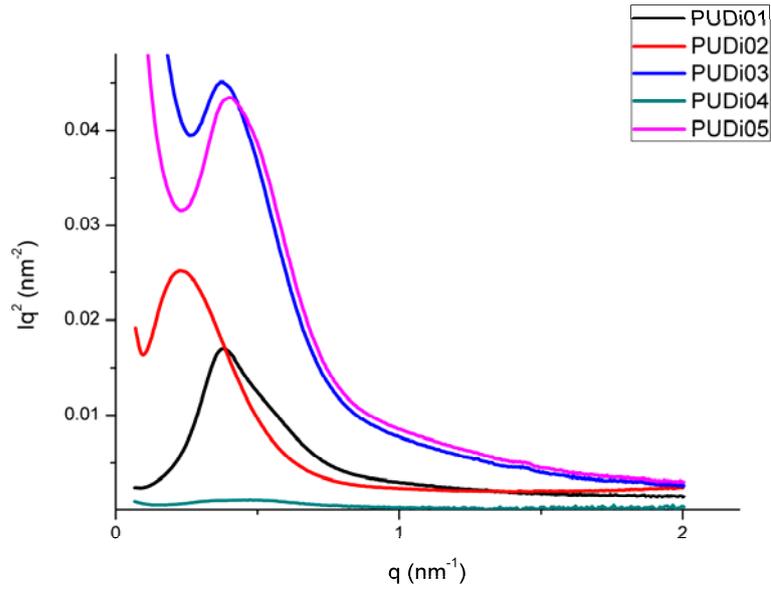
onde  $q_{\max}$  é a posição do máximo da curva.

Em muitos casos o pico da curva não é de fácil observação e utiliza-se a correção de Lorentz no espalhamento, onde  $q_{\max}$  é obtido do máximo da curva do gráfico  $I(q)q^2$  versus  $q$ .<sup>10,67,86,90</sup> Uma discussão aprofundada das implicações do uso da correção de Lorentz pode ser vista no trabalho publicado por Cser.<sup>91</sup>

As Figuras 48 e 49 apresentam os resultados obtidos pela aplicação da correção de Lorentz.

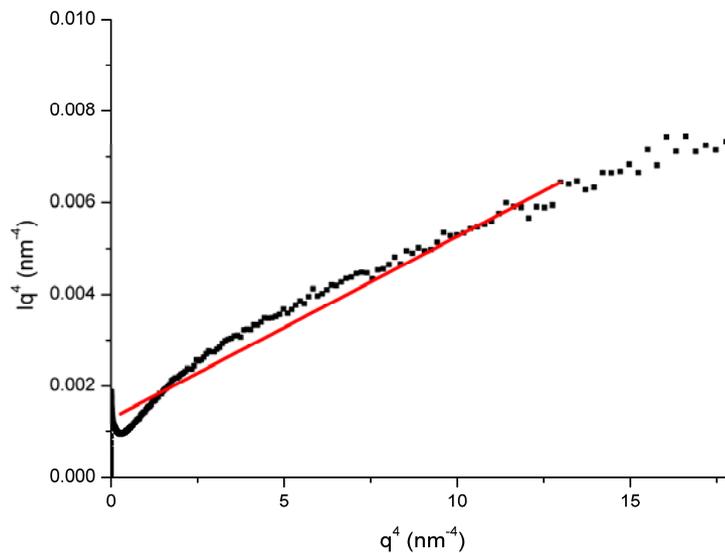


**Figura 48 - Correção de Lorentz para a série PUSixx**



**Figura 49 - Correção de Lorentz para a série PUDixx**

Aplicando-se o método proposto por Bonart nos espectros de SAXS, que considera a flutuação eletrônica decorrente da temperatura como constante, obtemos o gráfico da Figura 50, onde a inclinação da reta é o espalhamento de *background*.

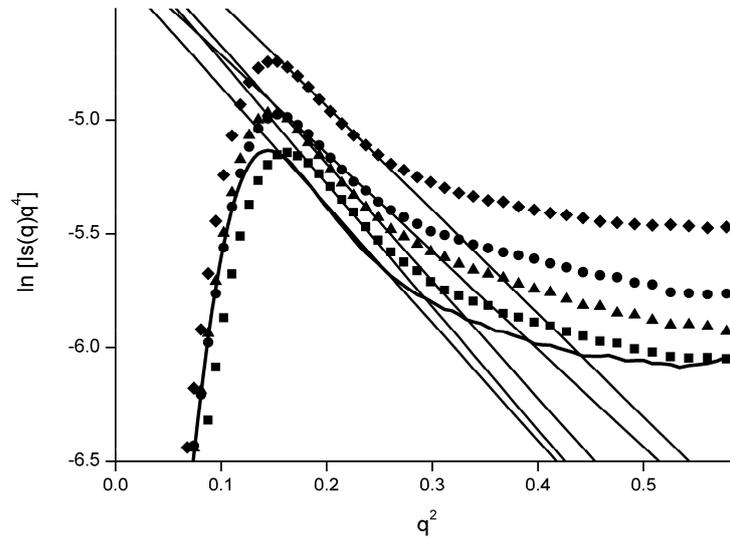


**Figura 50 - Espalhamento de background da amostra PUSi01**

Após calculado o  $I_b$ , este é subtraído de  $I(q)$  e é calculada a invariante  $Q$ . Como não é possível medir  $I(q=0)$  nem  $I(q=\infty)$  faz-se necessário o uso de aproximações.

Como proposto por Koberstein, o valor de  $I_s(q=0)$  foi obtido por extrapolação da curva usando um modelo gaussiano e foi definido que  $q_{\max} = 2$ .

Segundo o modelo senoidal, da curva  $\ln I_s q^4$  versus  $q^2$  obtemos uma reta onde temos que  $\sigma = (-\text{inclinação}/4\pi^2)^{1/2}$  e  $K_p = \exp(\text{intersecção})$ , Figura 51.



**Figura 51 - Exemplo do cálculo de  $K_p$  e transição de fase segundo Koberstein**