

Maíra Debarba Mallmann

**Desenvolvimento de Revestimentos de Polímeros Híbridos  
Orgânico-Inorgânicos**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Mallmann, Maíra Debarba

Desenvolvimento de Revestimentos de Polímeros Híbridos Orgânico-Inorgânicos / Maíra Debarba Mallmann ; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado. Florianópolis – SC – 2016.

130 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Polímeros híbridos orgânico-inorgânicos. 3. Poliestireno. 4. Polissilazanos. 5. Polissilazanos. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Desenvolvimento de Revestimentos de Polímeros Híbridos  
Orgânico-Inorgânicos**

por

**Maira Debarba Mallmann**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
**orientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
**coordenadora**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

---

Dr<sup>a</sup>. Estela de Oliveira Nunes

---

Dr<sup>a</sup>. Patricia Francisco de Oliveira

**Florianópolis, 06 de maio de 2016.**



## RESUMO

Ao longo dos últimos anos estudos têm sido feitos na área de produção de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos, de modo ampliar as propriedades e, conseqüentemente, a gama de aplicações desses materiais. O foco principal está na combinação das propriedades dos polímeros orgânicos e inorgânicos para que funcionem com sinergismo como um só material, visando aplicações de grande necessidade, como por exemplo revestimentos protetores. O presente trabalho teve como objetivo fundamental desenvolver polímeros híbridos orgânico-inorgânicos, caracterizar suas propriedades, compreender sua estrutura química e testar seu desempenho como revestimento em substratos metálicos. Os polímeros foram sintetizados por meio da técnica de polimerização em solução utilizando duas rotas de síntese: reticulação por hidrossililação (com auxílio de catalisador metálico) e hidrossililação com pré-polimerização da fração orgânica (com auxílio de iniciador radicalar). Os materiais sintetizados foram caracterizados e as estruturas químicas determinadas. Os melhores resultados foram obtidos para os produtos das reações em que aplicou-se 60% de fração orgânica e 40% de inorgânica, com duração de 48 h. Obtiveram-se polímeros híbridos orgânico-inorgânicos de classe I. Pelo método de síntese com catalisador metálico as moléculas orgânicas foram imobilizadas em uma rede inorgânica, reticulada por reação de desidrogenação, com raros sinais de interação das ligações  $\text{CH}_2$  com Si-H. E, pela síntese com catalisador metálico e iniciador radicalar houve a formação de rede semi-IPN, em que a rede inorgânica sofreu reação de desidrogenação e a interação entre as fases ocorreu por meio de ligações entre os hidrogênios metálicos do polímero orgânico formado e ligações N-H da fração inorgânica. Não foi possível identificar sinais claros de ocorrência da reação de hidrossililação para nenhuma das rotas, indicando que o catalisador empregado não foi eficiente para a reação. Por último, os materiais sintetizados foram aplicados como revestimento em substratos metálicos e apresentaram total aderência. A presença de poliestireno não mudou o comportamento dos revestimentos, que apresentaram desempenho semelhante ao polissilazano puro, indicando que os polímeros híbridos desenvolvidos proporcionam bons resultados para aplicação como revestimentos em substratos metálicos.

**Palavras-chave:** Polímeros híbridos orgânico-inorgânicos. Poliestireno. Polissilazanos. Hidrossililação. Revestimentos protetores.



## ABSTRACT

Over the last few years studies have been made in the production area of hybrid organic-inorganic polymers in order to expand the properties and, thus, the range of applications of these materials. The main focus is the combination of properties of organic and inorganic polymers to work in synergism as a single material, aiming great needs of applications, such as protective coatings. This study had as main objective to develop hybrid organic-inorganic polymers and then characterize their properties, understand their chemical structure and test their performance as protective coatings on metal substrates. The polymers were synthesized by solution polymerization technique using two different synthesis routes: crosslinking through hydrosilylation (with metal catalyst) and hydrosilylation with prepolymerization of the organic fraction (with radical initiator). The synthesized materials were characterized and their chemical structures were determined. The best results were obtained for the reaction products in which 60 % of organic fraction and 40 % of inorganic were applied, with duration of 48 h. It was obtained hybrid organic-inorganic polymers of class I. By the method of synthesis with metal catalyst the organic molecules were immobilized in an inorganic network, crosslinked by dehydrogenation reaction, with rare signs of CH<sub>2</sub> to Si-H bonds. And, in the synthesis with metal catalyst and radical initiator there was the formation of a semi-IPN network, in which the inorganic network suffered dehydrogenation reaction and the phases interaction occurred by means of bonds between methinic hydrogens from formed organic polymer bonds and N-H bonds from inorganic fraction. It was not possible to identify clear signs of occurrence of the hydrosilylation reaction to any of the routes, indicating that the catalyst employed was not effective for the reaction. Finally, the synthesized materials were applied as coatings on metal substrates and had great adhesion. The presence of polystyrene has not changed the coatings profile, which had similar performance to pure polysilazane, indicating the developed hybrid polymers provide good results for application as coatings on metallic substrates.

**Keywords:** Hybrid organic-inorganic polymer. Polystyrene. Polysilazane. Hydrosilylation. Protective coatings.





## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Classificação dos polímeros com base na forma estrutural das moléculas que compõem uma cadeia. ....   | 26 |
| Figura 2 - Forma estrutural dos polímeros de acordo com o grau de ramificação das cadeias: (A) Linear, (B) Ramificada e (C) Reticulada. ....   | 27 |
| Figura 3 - Representação simplificada da estrutura molecular de polímeros pré-cerâmicos com Si na cadeia principal. ....   | 32 |
| Figura 4 - Reações de reticulação de oligossilazanos: hidrossililação por adição- $\alpha$ e adição- $\beta$ (a); transaminação (b); polimerização vinílica (c); acoplamento por desidrogenação (d). ....  | 35 |
| Figura 5 - Faixas de temperatura de transformação de precursores inorgânicos em materiais cerâmicos. ....  | 36 |
| Figura 6 - Fluxograma do processo de formação de materiais cerâmicos a partir de precursores inorgânicos. ....   | 37 |
| Figura 7 - Reações de adição por hidrossililação. ....   | 38 |
| Figura 8 - Mecanismo de reação Chalk-Harrod para hidrossililação de olefinas. ....   | 39 |
| Figura 9 - Ciclo catalítico de hidrossililação de olefinas por monossilanos. ....  | 40 |
| Figura 10 - Polimerização radicalar livre do estireno. ....  | 44 |
| Figura 11 - Mecanismo de aderência do polissilazano a um substrato. ....   | 49 |
| Figura 12 - Diagrama da visão geral do Capítulo 3 - Materiais e Métodos. ....  | 51 |
| Figura 13 - Sistema utilizado para reações de polimerização em solução: (1) linha de vácuo e argônio; (2) condensador de refluxo; (3) entrada para argônio; (4) agitador magnético com aquecimento equipado com banho de óleo; (5) termômetro e entrada para reagentes; (6) borbulhador; (7) manômetro; (8) <i>trap</i> para vácuo. .... | 53 |
| Figura 14 - Fluxograma da síntese do polímero híbrido orgânico-inorgânico. ....  | 55 |
| Figura 15 - Etapas do processo <i>dip-coating</i> . ....   | 61 |
| Figura 16 - Classificação do teste de aderência pela norma ASTM D 3359-97. ....  | 62 |
| Figura 17 - Gráfico de TGA de estireno e poliestireno. ....  | 66 |
| Figura 18 - Espectros FTIR de estireno e poliestireno entre 3500-400 $\text{cm}^{-1}$ . ....   | 66 |
| Figura 19 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ de estireno e as constantes de acoplamento ( $J$ ). ....  | 68 |
| Figura 20 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ de PS. ....   | 68 |
| Figura 21 - Gráfico de TGA do ML33 e ML33r. ....   | 69 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 22 - Espectro FTIR do oligossilazano ML33 entre 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ .....  | 70  |
| Figura 23 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do oligossilazano ML33. ....   | 71  |
| Figura 24 - Curvas de TGA dos produtos das reações de 5 h de ML33/Estireno/Catalisador de Pt com variação de proporção.....   | 72  |
| Figura 25 - Mecanismo de reação de hidrossililação de estireno e ML33 com auxílio de catalisador de Pt .....  | 77  |
| Figura 26 - Gráfico de TGA das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de reação de 5, 10 e 48 h.....  | 78  |
| Figura 27 - Espectros FTIR das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de reação de 5, 10 e 48 h.....  | 80  |
| Figura 28 - Espectros de RMN $^1\text{H}$ das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de reação de 5, 10 e 48 h.....   | 83  |
| Figura 29 - Gráfico de TGA das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 %/AIBN 0,015 mol em tempos de reação de 5 e 48 h. ....  | 86  |
| Figura 30 - Espectros FTIR das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 %/AIBN 0,015 mol em tempos de reação de 5 e 48 h. ....  | 88  |
| Figura 31 - Espectros de RMN $^1\text{H}$ das reações ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol, com e sem catalisador de Pt, em tempos de reação de 5 e 48 h. ....                              | 90  |
| Figura 32 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do ML33.....  | 93  |
| Figura 33 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do poliestireno. ....   | 94  |
| Figura 34 - Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ dos polímeros A e B. ....  | 95  |
| Figura 35 - Expansão do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do poliestireno. ....   | 96  |
| Figura 36 - Expansão do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do polímero A.....  | 96  |
| Figura 37 - Expansão do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do polímero B.....  | 97  |
| Figura 38 - Espectros de RMN $^{29}\text{Si}$ do ML33r e dos polímeros A e B. ....  | 102 |
| Figura 39 - Estrutura química proposta para os polímeros A e B. ....  | 104 |
| Figura 40 - Equação da reação de reticulação por desidrogenação do ML33. ....   | 105 |
| Figura 41 - Equação das reações de desidrogenação e poliadição do polímero B. ....  | 105 |
| Figura 42 - Placas de aço carbono revestidas pelas composições: PS (a), ML33r (b), polímero A (c), polímero B (d), polímero C (e) após teste de aderência vistas sob aumento de 50 x. ....    | 106 |
| Figura 43 - Placas de aço inoxidável revestidas pelas composições: PS (a), ML33r (b), polímero A (c), polímero B (d), polímero C (e) após teste de aderência vistas sob aumento de 50 x. .... | 107 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 44 - Espectro EDX de placa de aço inoxidável recoberta pelo polímero A. ....  | 108 |
| Figura 45 - Placas de aço carbono revestidas pelas composições: PS, polímero A, ML33r, polímero B, polímero C após serem submetidas a aquecimentos de 200, 400 e 600 °C. ....    | 109 |
| Figura 46 - Placas de aço inoxidável revestidas pelas composições: PS, polímero A, ML33r, polímero B, polímero C após serem submetidas a aquecimentos de 200, 400 e 600 °C. .... | 110 |



## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1 - Propriedades dos reagentes utilizados.....   | 52  |
| Tabela 2 - Formulações de ML33 e estireno testadas para síntese.....  | 54  |
| Tabela 3 - Formulações empregadas na síntese de polímero híbrido orgânico-inorgânico por meio de reação de hidrossililação.....   | 56  |
| Tabela 4 - Formulações empregadas na síntese de polímero híbrido orgânico-inorgânico por meio de reação de hidrossililação com pré-polimerização da fração orgânica.....  | 57  |
| Tabela 5 - Identificação dos deslocamentos químicos do RMN $^1\text{H}$ de estireno.....  | 67  |
| Tabela 6 - Identificação dos deslocamentos químicos do RMN $^1\text{H}$ de PS.....  | 68  |
| Tabela 7 - Identificação dos deslocamentos químicos do RMN $^1\text{H}$ do oligossilazano ML33.....   | 71  |
| Tabela 8 - Valores teóricos e reais de perda de massa a 1000 °C em atmosfera de $\text{N}_2$ das reações com variação de proporção de orgânico/inorgânico.....  | 73  |
| Tabela 9 - Aspectos visuais dos materiais sintetizados pelas Rotas 1 e 2.....   | 75  |
| Tabela 10 - Valores teóricos e reais de perda de massa em 1000 °C em atmosfera de $\text{N}_2$ das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de 5, 10 e 48 h.....                        | 79  |
| Tabela 11 - Identificação dos deslocamentos químicos de RMN $^1\text{H}$ das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de reação de 5, 10 e 48 h.....                                    | 83  |
| Tabela 12 - Valores teóricos e reais de perda de massa em 1000 °C em atmosfera de $\text{N}_2$ das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol, com e sem catalisador de Pt 0,2 %, em tempos de 5 e 48 h..... | 87  |
| Tabela 13 - Identificação dos deslocamentos químicos de RMN $^1\text{H}$ das reações ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol, com e sem catalisador de Pt, em tempos de reação de 5 e 48 h.....                      | 89  |
| Tabela 14 - Teor de gel dos polímeros A e B.....  | 92  |
| Tabela 15 - Acoplamentos entre $^1\text{H}$ identificados por RMN COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ dos polímeros A e B.....   | 98  |
| Tabela 16 - Acoplamentos entre $^1\text{H}$ identificados por RMN NOESY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ dos polímeros A e B.....  | 99  |
| Tabela 17 - Quantificação elementar do espectro EDX de placa de aço inoxidável 304 pura e recoberta pelo polímero A.....  | 108 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                   |   |
|-------------------|---|
| ABSE              | Policarbossilazano  |
| AIBN              | 2,2-azobisobutironitrila  |
| ASTM              | <i>American Society for Testing and Materials</i>   |
| BN                | Nitreto de Boro   |
| BPO               | Peróxido de Benzoíla  |
| COSY              | <i>Homonuclear Correlation Spectroscopy</i><br>(Espectroscopia de Correlação Homonuclear)                       |
| CDCl <sub>3</sub> | Clorofórmio deuterado   |
| DCP               | Peróxido de Dicumila  |
| EDX               | <i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i><br>(Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia)             |
| FTIR              | <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i><br>(Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) |
| HTT 1800          | Oligossilazano comercial  |
| IPN               | <i>Interpenetrating Polymer Networks</i> (Rede Polimérica Interpenetrante)                                      |
| LPO               | Peróxido de Lauroíla  |
| MEV               | Microscópio Eletrônico de Varredura   |
| ML33              | Oligossilazano comercial  |
| ML33r             | Oligossilazano comercial reticulado   |
| MMA               | Metacrilato de Metila   |
| NOESY             | <i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>  |
| PDC               | <i>Polymer Derived Ceramic</i> (Polímero Pré-Cerâmico)  |
| PET               | Politereftalato de Etileno  |
| PHPS              | Perhidropolissilazano   |
| PMMA              | Polimetacrilato de Metila   |
| PSN1              | Polissilazano vinílico comercial  |
| RMN               | Ressonância Magnética Nuclear   |
| Semi-IPN          | <i>Semi-Interpenetrating Polymer Networks</i> (Rede Polimérica Semi-Interpenetrante)                            |
| Tg                | Temperatura de Transição Vítea  |
| TGA               | <i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)   |





## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>21</b> |
| 1.1 OBJETIVOS .....  | 22        |
| <b>1.1.1 Objetivo Geral .....</b>  | <b>22</b> |
| <b>1.1.2 Objetivos Específicos.....</b>  | <b>22</b> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>25</b> |
| 2.1 POLÍMEROS .....  | 25        |
| <b>2.1.1 Classificação dos polímeros .....</b>   | <b>25</b> |
| 2.2 POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS.....   | 29        |
| <b>2.2.1 Polímeros inorgânicos .....</b>   | <b>31</b> |
| 2.2.1.1 Polissilazanos .....   | 33        |
| 2.2.1.1.1 <i>Hidrossililação</i> .....   | 37        |
| 2.2.1.1.2 <i>Aplicação de polissilazanos como revestimentos</i> .....  | 41        |
| 2.2.2.1 Poliestireno.....  | 43        |
| 2.2.2.1.1 <i>Aplicação de poliestireno como revestimento</i> .....   | 44        |
| 2.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS .....   | 45        |
| <b>2.3.1 Polimerização em solução .....</b>  | <b>46</b> |
| 2.4 REVESTIMENTOS A PARTIR DE POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS .....  | 48        |
| 2.5 CONCLUSÕES.....  | 49        |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>  | <b>51</b> |
| 3.1 REAGENTES .....  | 51        |
| 3.2 MÉTODOS EMPREGADOS PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS .....                               | 53        |
| <b>3.2.1 Síntese de polímeros híbridos com variação de composição de material orgânico/inorgânico .....</b>          | <b>54</b> |
| <b>3.2.2 Síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos por meio de reação de hidrossililação (Rota 1) .....</b> | <b>55</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.2.3 Síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos por meio de reação de hidrossilação com pré-polimerização da fração orgânica (Rota 2).....</b> | <b>56</b> |
| <b>3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS.....</b>  | <b>57</b> |
| <b>3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) .....</b>   | <b>58</b> |
| <b>3.3.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>   | <b>58</b> |
| <b>3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....</b>  | <b>59</b> |
| <b>3.3.4 Determinação de grau de reticulação.....</b>  | <b>60</b> |
| <b>3.4 MÉTODOS DE APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS COMO REVESTIMENTO.....</b>  | <b>60</b> |
| <b>3.4.1 Preparação dos substratos.....</b>  | <b>61</b> |
| <b>3.4.2 Dip-coating .....</b>   | <b>61</b> |
| <b>3.4.3 Teste de aderência.....</b>   | <b>62</b> |
| <b>3.4.5 Teste de degradação térmica.....</b>  | <b>63</b> |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>   | <b>65</b> |
| <b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS .....</b>   | <b>65</b> |
| <b>4.1.1 Caracterização do poliestireno e do oligossilazano ML33.....</b>  | <b>65</b> |
| <b>4.1.1.1 TGA, FTIR e RMN do Estireno e Poliestireno.....</b>   | <b>65</b> |
| <b>4.1.2 Definição da proporção de orgânico/inorgânico para síntese de polímeros híbridos .....</b>  | <b>72</b> |
| <b>4.1.3 Aspectos visuais dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos resultantes das sínteses feitas pelas Rotas 1 e 2 .....</b>                          | <b>74</b> |
| <b>4.1.4 Caracterização dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos obtidos através da Rota 1 .....</b>  | <b>75</b> |
| <b>4.1.4.1 Conclusões preliminares relativas à Rota 1: .....</b>   | <b>84</b> |
| <b>4.1.5 Caracterização dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos obtidos através da Rota 2 .....</b>  | <b>85</b> |
| <b>4.1.5.1 Conclusões preliminares relativas à Rota 2.....</b>   | <b>91</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>4.1.6 Caracterização e elucidação estrutural dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos das rotas 1 e 2 que apresentaram mais indícios de interação química .....</b> | <b>92</b>  |
| 4.1.6.1 Determinação de grau de reticulação .....   | 92         |
| 4.1.6.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....  | 93         |
| 4.1.6.2.1 RMN <sup>13</sup> C.....  | 93         |
| 4.1.6.2.2 RMN COSY e NOESY <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H.....  | 97         |
| 4.1.6.2.3 RMN <sup>29</sup> Si.....   | 100        |
| 4.1.6.3 Determinação estrutural dos polímeros A e B.....  | 103        |
| <b>4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS APLICADOS COMO REVESTIMENTO EM SUBSTRATOS METÁLICOS .....</b>   | <b>105</b> |
| <b>4.2.1 Teste de aderência .....</b>   | <b>106</b> |
| <b>4.2.2 Teste de degradação térmica .....</b>  | <b>109</b> |
| <b>5 CONCLUSÃO .....</b>  | <b>113</b> |
| 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....   | 114        |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>115</b> |
| <b>ANEXO A - RMN COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero A (Corte 1).....</b>  | <b>125</b> |
| <b>ANEXO B - RMN COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero A (Corte 2).....</b>  | <b>125</b> |
| <b>ANEXO C - RMN COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero A (Expansão 8,0- 6,0 ppm).....</b>  | <b>126</b> |
| <b>ANEXO D - RMN COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero B (Corte 1).....</b>  | <b>126</b> |
| <b>ANEXO E - RMN COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero B (Corte 2).....</b>  | <b>127</b> |
| <b>ANEXO F - RMN COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero B (Expansão 9,0-5,5 ppm).....</b>   | <b>127</b> |
| <b>ANEXO G - RMN NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero A (Corte 1).....</b>   | <b>128</b> |
| <b>ANEXO H - RMN NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero A (Corte 2).....</b>   | <b>128</b> |
| <b>ANEXO I - RMN NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero B (Corte 1) .....</b>  | <b>129</b> |
| <b>ANEXO J - RMN NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do Polímero B (Expansão 1: 9,0-6,0 ppm).....</b>   | <b>129</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>ANEXO K - RMN NOESY <math>^1\text{H}</math>-<math>^1\text{H}</math> do Polímero B (Expansão 2: 2,5--1,0 ppm) .....</b> | <b>130</b> |
|---|------------|

# 1 INTRODUÇÃO

A criação, o aprimoramento e a redução de custos de materiais que atendam as nossas necessidades são buscas constantes do meio científico e tecnológico. Os avanços obtidos nessas buscas têm levado ao aumento da compreensão das propriedades dos materiais, tornando possível a síntese de novos produtos com características diferenciadas.

Os polímeros são exemplos de materiais orgânicos resultantes de esforços de cientistas de diferentes meios com o objetivo comum de sintetizar novos materiais e encontrar novas propriedades e aplicações. Devido à sua grande versatilidade, fácil moldagem e leveza, os polímeros são largamente utilizados nas mais diversas áreas.

As cerâmicas, por sua vez, são substâncias inorgânicas com excelentes propriedades físicas e mecânicas. No entanto, o método tradicional de preparação de cerâmicas avançadas utiliza de processos que exigem o uso de altas temperaturas e agentes de sinterização. A produção de cerâmicas avançadas a partir da pirólise de precursores poliméricos baseados em Si, de outro modo, tem sido aplicada como uma alternativa que possibilita a obtenção de materiais cerâmicos por meio de técnicas de polimerização. Os processos de obtenção dos polímeros pré-cerâmicos, designados PDCs, permitem o uso de matérias-primas de elevada pureza, temperaturas mais baixas de conversão cerâmica em relação ao método convencional, composição química ajustada, organização estrutural estreitamente definida, além do aumentada gama de aplicações, incluindo fibras e revestimentos, que não são facilmente obtidos pelas tecnologias tradicionais de produção de cerâmicas (COLOMBO *et al.*, 2010; SCHIAVON *et al.*, 2015).

A demanda pela produção de novos materiais, portanto, impulsionou muitos estudos com polímeros orgânicos e inorgânicos, o que levou a ideia de incorporação das duas matrizes. Tais materiais têm sido estudados há cerca de 30 anos e receberam a denominação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. A partir dessa incorporação é possível obter materiais com aplicações comerciais de grande interesse, em razão de suas ótimas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas, que são obtidas a partir da combinação da estabilidade térmica e química dos precursores cerâmicos com a versatilidade e facilidade no processamento dos polímeros orgânicos (JOSÉ; PRADO, 2005).

A possibilidade de desenvolver materiais associando polímeros orgânicos e inorgânicos de modo a combinar sinergicamente suas propriedades é a principal motivação desse trabalho. Além disso, a

manipulação de suas características pode resultar em produtos com aplicações de interesse industrial, como revestimentos protetores.

É de interesse de diversos setores da indústria e da construção civil proteger superfícies, principalmente metálicas, contra a oxidação, corrosão e desgaste. Revestimentos poliméricos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, podem trazer contribuições para o desempenho de superfícies expostas a condições ambientais adversas. Os polímeros inorgânicos têm sido muito utilizados como revestimentos protetores devido a sua resistência a temperaturas elevadas e condições químicas severas. Os polímeros orgânicos, por sua vez, apresentam ótima resistência química e elétrica, além de excelente processabilidade.

A síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos com o intuito de aplicá-los como revestimentos protetores, portanto, pode ser considerada uma área muito interessante do ponto de vista científico. O presente trabalho buscou-se desenvolver um novo material a partir do monômero amplamente utilizado estireno e do oligossilazano comercial ML33, que apresenta excelentes propriedades térmicas e mecânicas, e aplicá-lo como revestimento em substratos metálicos, com ênfase nos aspectos das reações envolvidas na síntese.

O avanço tecnológico depende amplamente do desenvolvimento de novos materiais com propriedades inovadoras e/ou aprimoradas, e a idoneidade de procurar alternativas para solucionar problemas e evoluir é responsável por impulsionar esse avanço.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um polímero híbrido orgânico-inorgânico com ligações químicas entre as fases e que apresente solubilidade em solventes orgânicos e boa aderência para ser aplicado como revestimento em superfícies metálicas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar um polímero híbrido orgânico-inorgânico de classe I do tipo semi-interpenetrante por meio de polimerização em solução utilizando-se duas rotas sintéticas: hidrossililação e hidrossililação com pré-polimerização da parte orgânica;
- b) Caracterizar os materiais obtidos usando as técnicas de TGA, FTIR e RMN;

- c) Elucidar a conformação estrutural dos materiais sintetizados, bem como as reações envolvidas;
- d) Investigar e determinar os mecanismos de reação;
- e) Aplicar os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos sintetizados como revestimento em substratos metálicos pelo método *dip-coating*.
- f) Avaliar a aderência do revestimento nos substratos metálicos e seu comportamento térmico.





## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estão descritas neste capítulo as informações presentes na literatura consideradas importantes para a contextualização do trabalho. Ao longo do capítulo encontram-se definições sobre polímeros híbridos orgânico-inorgânicos, bem como suas propriedades e técnicas de polimerização. Além disso, são apresentadas características desses materiais para aplicação como revestimento de superfícies metálicas.

### 2.1 POLÍMEROS

O termo “polímero” foi primeiramente citado em 1832 por *Jöns Jacob Berzelius*, no intuito de criar um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos, mas não necessariamente as mesmas propriedades químicas. Após anos de estudo e esforços, principalmente de *Hermann Staudinger*, é que então o polímero foi definido como um composto químico de massa molar elevada (macromolécula) (HAGE JUNIOR, 1998).

Por definição, polímero é um composto químico de elevada massa molar formado por muitas moléculas de baixa massa molar, formado a partir de reação de polimerização de monômeros. Por sua vez, os meros são formados por monômeros. Essas ligações são resultantes de dois possíveis métodos: polimerização por adição ou por condensação (NOGUEIRA; MACHADO; SCHLISCHTING, 2002). A massa molar de polímeros é normalmente da ordem de  $10^4$  e  $10^6$  (para polímeros de interesse industrial) e até  $10^8$  kDa (de origem natural). Há também macromoléculas de massa molar mais baixa, da ordem de  $10^3$ , os quais não são considerados polímeros, mas sim oligômeros (MANO; MENDES, 1999).

As características dos polímeros são: distribuição de comprimento de cadeia, grau de ramificação, composição, taticidade, morfologia e propriedades químicas e físicas (MEYER *et al.*, 2005). Tais características são consequência das condições operacionais, do tipo de reator, do tempo de reação e da técnica de polimerização, exigindo-se assim, um rigoroso controle da variação desses parâmetros.

#### 2.1.1 Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados conforme: forma estrutural, composição química (tipo de polímero), mecanismo cinético de obtenção, comportamento mecânico, características de fusibilidade,

tipo de aplicação e escala de fabricação. Entretanto, as maneiras mais comuns de classificar os polímeros são através da estrutura química, do método de preparação e das características tecnológicas (MANO; MENDES, 1999). Nos próximos parágrafos estão contidas informações sobre os tipos de classificação dos polímeros, que são:

1) Estrutura química: um polímero pode ser constituído por um ou mais tipos de meros (unidade que se repete). Dessa forma, se apenas um tipo de mero estiver se repetindo para formar um polímero, esse será chamado de homopolímero, se forem dois tipos de mero, copolímero, e se forem três tipos, terpolímero. Os copolímeros podem ainda ser classificados conforme a disposição dos meros na cadeia polimérica: alternado, em bloco, aleatório ou enxertado. Considerando “A”, “B” e “C” meros diferentes, as possíveis conformações dos polímeros segundo a forma estrutural das moléculas que compõem a cadeia, são representadas na Figura 1:

Figura 1 - Classificação dos polímeros com base na forma estrutural das moléculas que compõem uma cadeia.

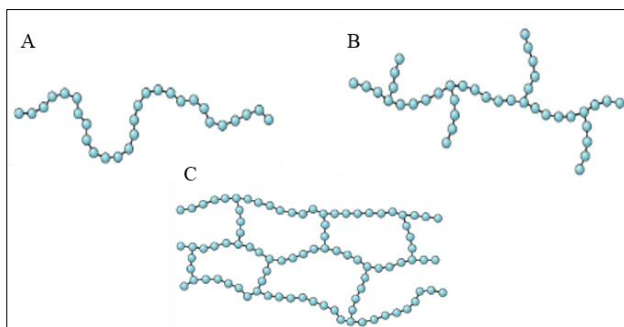
|              |   |
|--------------|---|
| Homopolímero | ~ A - A - A - A - A - A ~                     |
| Copolímero   | Alternado ~ A - B - A - B - A - B - A - B ~   |
|              | Em bloco ~ A - A - A - A - B - B - B - B ~    |
|              | Aleatório ~ A - B - B - A - A - B - A - B ~   |
|              | Enxertado ~ A - A - A - A - A - A - A - A ~   |
|              |   |
|              | B        B            B                       |
|              |   |
|              | B        B            B                       |
|              |   |
|              | B                    B                        |
|              |   |
|              | B   |
|              |   |
| Terpolímero  | ~ A - B - C - A - B - C - A - B - C - C - C ~ |

Fonte: do Autor.

A forma estrutural das moléculas pode também ser empregada para se classificar os polímeros conforme as ramificações que a cadeia apresenta. Caso as ligações entre os monômeros seja contínua, o polímero formado é denominado linear. Se as cadeias apresentarem ramificações, ou seja, quando houver ligações dos monômeros entre si e em pontos centrais da macromolécula, o polímero é então considerado

ramificado. Por último, se as cadeias forem mais complexas, com presença de ligações cruzadas, formam-se então polímeros reticulados. O grau de reticulação tem influência direta na resistência mecânica do polímero, portanto, se esse grau for muito alto, o polímero pode se tornar insolúvel e infusível (Figura 2).

Figura 2—Forma estrutural dos polímeros de acordo com o grau de ramificação das cadeias: (A) Linear, (B) Ramificada e (C) Reticulada.



Fonte: do Autor.

2) Método de preparação: os métodos de preparação são conhecidos como reações de polimerização. São diferenciados principalmente na escala de tempo de processo, e podem ocorrer em cadeias ou etapas. É comprovado que a taxa de polimerização depende de dois fatores importantes: da presença de catalisador e da temperatura de reação (NORRISH; BROOKMAN, 1939).

No caso da polimerização em cadeia, o mecanismo cinético é composto por três reações principais: iniciação, propagação e terminação. A reação só se inicia se há aumento de temperatura ou presença de iniciador, o qual se dissocia em radicais livres (colisão homolítica) ou íons (colisão heterolítica). A reação ocorre apenas entre a molécula de monômero e o centro ativo, sendo esse proveniente do iniciador ou de monômero iniciado termicamente. Quando essa reação acontece, o centro ativo é eliminado, porém um novo centro ativo se origina na extremidade da macromolécula em crescimento, caracterizando assim uma reação em cadeia. O crescimento de uma molécula de polímero é interrompido quando o centro ativo é destruído por alguma reação de terminação. Portanto a concentração de monômero decai gradativamente durante a reação. A massa molar não

depende do tempo de reação, pois é praticamente definido nos instantes iniciais da reação (FRIED, 1995a; NOGUEIRA; MACHADO; SCHLISCHTING, 2002; ODIAN, 2004).

Quanto às reações de polimerização via radicais livres, é importante citar que elas raramente são completas, levando à presença de monômero residual (não reagido) no material polimérico final. No entanto, a conversão polimérica pode ser intencionalmente incompleta para manter propriedades específicas do polímero (ARAUJO et al., 2004). Na polimerização em etapas o mecanismo cinético é composto por apenas um tipo de reação, (como esterificação, transesterificação, amidação, entre outros) capaz de iniciar, propagar e terminar uma cadeia polimérica. Na polimerização em etapas o crescimento da cadeia acontece lentamente, de monômero a dímero, trímero, tetrâmero, oligômero e polímero (MEYER *et al.*, 2005). A reação ocorre entre os grupos funcionais, não exige a presença de catalisadores e é encerrada com a diminuição da concentração de grupos funcionais, excesso de viscosidade no meio reacional ou quando deseja-se terminá-la, empregando-se, por exemplo, um inibidor de reação. Diferentemente da polimerização em cadeia, o monômero é quase totalmente consumido no início da reação, sendo que a massa molar e quantidade de polímero formado dependem do tempo de reação (NOGUEIRA; MACHADO; SCHLISCHTING, 2002).

Existem diversas técnicas de polimerização, as quais são primeiramente distintas em dois grupos principais: homogêneos e heterogêneos.

#### I. Sistemas homogêneos:

a) Polimerização em massa: o meio consiste essencialmente pelo monômero, e o iniciador, no caso de reação em cadeia. E, resulta polímeros de elevadas massas molares, alto grau de pureza e apresenta baixo custo de operação. O monômero atua como solvente para o polímero. O controle de temperatura e de agitação tornam-se difíceis a medida que a viscosidade do meio aumenta (MANO; MENDES, 1999; NOGUEIRA; MACHADO; SCHLISCHTING, 2002).

b) Polimerização em solução: reação em que, além do monômero e do iniciador, tem a presença de um solvente. A viscosidade é baixa, favorecendo o controle da temperatura (FRIED, 1995a).

#### II. Sistemas heterogêneos:

a) Polimerização em lama: o polímero formado é insolúvel no meio reacional, precipitando conforme é formado. Não necessita da aplicação de elevadas temperaturas e o sistema permite fácil agitação (MANO; MENDES, 2004).

b) Polimerização em emulsão: conduzida em meio aquoso, onde monômero e polímero são insolúveis. Requer a presença, além do iniciador, de alguns aditivos, como: emulsificantes, tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial e ativadores(MANO; MENDES, 2004).

c) Polimerização em suspensão: o monômero é disperso numa fase contínua (geralmente água) na qual é insolúvel. É iniciada com a presença de iniciador solúvel no monômero. A reação ocorre dentro de cada gotícula suspensa, por meio de agitação vigorosa e adição de agentes de suspensão, que podem ser estabilizadores ou dispersantes(BISHOP, 1971; MANO; MENDES, 2004).

d) Polimerização interfacial: ocorre na interface de dois solventes imiscíveis, normalmente água e solvente orgânico. A taxa de reação é comandada pela taxa de difusão dos dois reagentes até a interface (FRIED, 1995b; MANO; MENDES, 1999; NOGUEIRA; MACHADO; SCHLISCHTING, 2002)

3) Características tecnológicas: do ponto de vista das características tecnológicas, os polímeros dividem-se em termoplásticos (que podem ser fundidos e solidificados várias vezes, sem haver expressivas variações em suas propriedades básicas) e termofixos (que após sofrerem processo de cura, não podem ser fundidos ou dissolvidos sem que haja degradação de sua estrutura química) (MANO; MENDES, 1999).

## 2.2 POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

O desenvolvimento de novos materiais é essencial para o avanço tecnológico. São raros os materiais que possuem em sua forma pura a combinação de todas as propriedades desejáveis para determinada aplicação. Por esse motivo, cada vez mais se busca modificar e combinar diferentes componentes, de modo que o produto final apresente sinergicamente as propriedades dos constituintes puros (ZOPPI; NUNES, 1997).

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações (JOSÉ; PRADO, 2005). O termo “material híbrido” é usado para diferentes sistemas, abrangendo uma vasta área de diferentes materiais, como polímeros cristalinos altamente

ordenados, compostos sol-gel amorfos e materiais com e sem interações entre as partes orgânica e inorgânica. A definição mais ampla e aceita é a de que é um material que inclui frações orgânicas (moléculas ou cadeias poliméricas) e inorgânicas misturadas em escala molecular. O controle das propriedades físico-químicas e da extensão das interfaces híbridas orgânica-inorgânicas é proeminente, pois regula a estabilidade e homogeneidade química do material.

O desenvolvimento de tecnologias para a produção desses materiais surgiu nos anos 1940. Porém somente no fim do século XX e início do século XXI que os materiais híbridos começaram a ser mais amplamente pesquisados pela comunidade científica, principalmente porque a disponibilidade de novas técnicas de caracterização físico-química aumentou. A química de materiais híbridos representa um campo de pesquisa e desenvolvimento interdisciplinar, relacionando tópicos como: compostos organometálicos, coloides e nano-objetos, polímeros, polímeros coordenados, sol-gel, catálises e superfícies, argilas e compostos lamelares, nanocompósitos, materiais nano e mesoporosos, biomateriais, bioquímica e engenharia (SANCHEZ; SHEA; KITAGAWA, 2011).

Existe uma grande variedade de materiais orgânico-inorgânicos por causa das inúmeras combinações dos componentes e aplicações previstas (GRAZIOLA et al., 2012). Podem ser usados diretamente como materiais avançados ou como precursores, fornecendo possíveis aplicações em óptica, eletrônica, mecânica, membranas, revestimentos funcionais e protetores, catálise, sensores e biologia (KICKELBICK, 2007).

Os materiais híbridos apresentam grande interesse econômico devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a processabilidade e flexibilidade dos compostos poliméricos orgânicos. A mistura dos componentes ocorre em nível molecular, portanto são macroscopicamente homogêneos (JOSÉ; PRADO, 2005).

A síntese utilizada é fator determinante para se obter um material com as características desejadas. Elapode ser feita de três maneiras principais: incorporação apenas física dos constituintes, ligações químicas entre os componentes ou pela combinação dos dois métodos (JOSÉ; PRADO, 2005).

As propriedades desses materiais são determinadas pela natureza química dos componentes orgânicos e inorgânicos, bem como sua interação na interface (GRAZIOLA et al., 2012; LEBEAU; SANCHEZ, 1999). Devido a função central que é exercida pela

interface híbrida, sua natureza tem sido usada como parâmetro para definição desses materiais em duas diferentes classes (SANCHEZ; SHEA; KITAGAWA, 2011):

a) Classe I: materiais que possuem componentes orgânicos e inorgânicos com interações fracas como van der Waals, pontes de hidrogênio e ligações iônicas. Os materiais dessa classe podem ser sintetizados por três diferentes rotas: colocados em um solvente comum, componentes orgânicos podem ser imobilizados em uma rede inorgânica (processo sol-gel); através de processo de polimerização, no qual o polímero produzido fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN) orgânico-inorgânica; ou pela formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, sendo essa conhecida por formar uma rede polimérica interpenetrante (IPN).

b) Classe II: materiais híbridos orgânico-inorgânicos parcialmente ou totalmente ligados por ligações químicas fortes, como ligações covalentes ou iônico-covalentes. Esse processo pode ocorrer usando macromônmeros funcionais pré-sintetizados que são compatibilizados com o componente orgânico por meio de enxertia química (JOSÉ; PRADO, 2005; SANCHEZ; SHEA; KITAGAWA, 2011).

José e Prado (2005) definem ainda uma terceira classe de híbridos, a “Classe III”, caracterizada por ser uma combinação dos tipos de interação em que se baseiam as classes I e II.

Nos próximos itens do capítulo atual serão abordadas informações sobre as frações (orgânica e inorgânica) que compõem os materiais híbridos.

## **2.2.1 Polímeros inorgânicos**

Polímeros inorgânicos são aplicados como polímeros pré-cerâmicos (Polymer Derived Ceramics, PDCs), ou seja, têm sido usados como precursores na fabricação de cerâmicas à base de silício. Os primeiros trabalhos que se têm registro são de Ainger e Herbert (1960) e Chantrell e Popper (1965), nos quais os autores relatam a produção de cerâmicas não óxidas a partir de precursores moleculares. Nos anos seguintes, outros trabalhos surgiram, como os de Verbeek, Winter e Mansmann (1974), os quais apresentaram a transformação de polímero para cerâmica de polissilanos, polissilazanos e policarbossilanos, e Yajima, Hayashi e Imori (1975) que estudaram a síntese de cerâmicas a base de carbetos de silício (SiC) empregando o processo de termólise de policarbossilanos (COLOMBO *et al.*, 2010; RIEDEL *et al.*, 2006).

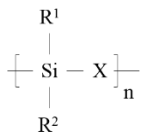
O método tradicional de preparar cerâmicas exige o uso de elevadas temperaturas e aditivos de sinterização. A utilização de polímeros inorgânicos é uma alternativa ao método tradicional, apresentando como principais vantagens sua homogeneidade intrínseca em nível atômico, baixas temperaturas de processamento (transformação dos precursores em cerâmicas amorfas entre 800 e 1000 °C) e a aplicabilidade de técnicas de processamento polimérico estabelecidas (COLOMBO *et al.*, 2010; ZIEGLER *et al.*, 1999).

O processo de formação de materiais cerâmicos a partir de precursores inorgânicos envolve três etapas principais: (1) a síntese do precursor polimérico a partir do monômero adequado, (2) reticulação do polímero para transformação em uma rede infusível e, em seguida, (3) a pirólise do polímero reticulado (CHAVEZ *et al.*, 2011).

Polímeros com Si na cadeia principal têm se mostrado como precursores promissores na produção de componentes cerâmicos avançados como fibras, revestimentos, meios porosos para infiltração ou peças com formatos complexos. Diversos exemplos de polissilanos, policarbossilanos, polissiloxanos e polissilazanos têm sido relatados como excelentes precursores cerâmicos (RIEDEL *et al.*, 2006).

A estrutura geral desses polímeros pode ser observada na Figura 3, onde o grupo X define as classes dos precursores. O grupo X pode representar Si (poliorganossilanos), CH<sub>2</sub> (policarbossilanos), O (poliorganossiloxanos), NH (poliorganossilazanos) e N=C=N (poliorganossilcarbodiimidias). Os substituintes R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são os grupos funcionais ligados ao átomo de Si, que são responsáveis pela solubilidade, estabilidade térmica, propriedades eletrônicas, ópticas e reológicas do polímero (COLOMBO *et al.*, 2010).

Figura 3 - Representação simplificada da estrutura molecular de polímeros pré-cerâmicos com Si na cadeia principal.



Fonte: Adaptado de Colombo *et al.* (2010).

A estrutura molecular e o tipo de polímero pré-cerâmico têm influência na composição, quantidade e distribuição de fases e na



microestrutura do material cerâmico final. Dessa forma, as propriedades dos polímeros pré-cerâmicos podem ser largamente modificadas e adaptadas manipulando-se sua estrutura molecular (IONESCU; KLEEBE; RIEDEL, 2012).

Algumas das características desejáveis dos polímeros pré-cerâmicos são descritas por Seyferth e Wiseman (1984). Segundo os autores, esses materiais devem ser formados em grande produção a partir de matérias-primas relativamente baratas, prontamente disponíveis, atóxicas e não perigosas; devem ser líquidos ou, se sólidos, solúveis em solventes orgânicos comuns; e devem prover alto rendimento em cerâmica após a pirólise.

### 2.2.1.1 Polissilazanos

Da grande quantidade de compostos contendo Si, precursores polissilazanos têm sido examinados profundamente. Esses são usualmente preparados pelo processo de amonólise de silanos e clorossilanos, apresentam em sua rede polimérica estruturas Si-N alternadas (TOREKI et al., 1990) e são dotadas de propriedades químicas e físicas adaptáveis (RIEDEL; IONESCU; CHEN, 2008).

Os polissilazanos são os precursores ideais para obter cerâmicas ternárias Si-C-N, sendo que a aplicabilidade desses precursores em várias técnicas de processamento cerâmico depende das propriedades físicas e químicas dos polímeros selecionados (LI et al., 2001). As propriedades térmicas, mecânicas e elétricas das cerâmicas SiCN obtidas as tornam adequadas para aplicações a altas temperaturas (GARDELLE *et al.*, 2011). Embora a energia de ligações Si-O seja maior do que a de ligações Si-N, polissilazanos têm se mostrado mais estáveis termicamente do que polissiloxanos (RIEDEL; IONESCU; CHEN, 2008). Polissilazanos são vistos como solução em casos onde fatores como alta estabilidade térmica, resistência a corrosão e longa durabilidade são problemas, pois esses materiais são extremamente versáteis, com uma vasta gama de aplicações. Têm sido amplamente usados como revestimentos protetores, pois além de suas ótimas propriedades químicas e físicas, aderem facilmente a substratos metálicos, vidros, grafite e compósitos (RIEDEL *et al.*, 2006).

Os trabalhos pioneiros com relação a síntese de polissilazanos surgiram ainda nos anos 1960, primeiramente por Kruger e Rochow (1964). Os autores realizaram a conversão de oligômeros silazanos em polissilazanos em reações de amonólise, utilizando haletos de amônio como catalisadores da polimerização. Durante o transcorrer da reação, a

amônia volatilizou, e um polímero oleoso foi obtido, contendo algumas ligações silício-halogênio, os quais são convertidos em ligações Si-N, obtendo-se polissilazanos cerosos incolores após a evaporação do solvente.

Produtos formados da reação de clrossilanos com amônia são usualmente oligômeros voláteis, o que reduz drasticamente o rendimento cerâmico do material durante a pirólise. Por esse motivo, diversas abordagens têm sido escolhidas com o objetivo de transformar oligômeros silazanos em precursores não voláteis (polissilazanos). Essa transformação é feita por reações de reticulação. A reticulação feita previamente à pirólise tem apontado oferecer maior rendimento cerâmico ao material depois da pirólise. Tal processo pode ser controlado para que o polissilazano seja solúvel e/ou fusível ou infusível, conforme a aplicação desejada. Precursores solúveis e fusíveis são adequados para a geração de revestimentos, enquanto que precursores altamente reticulados e infusíveis são requeridos para a preparação de peças densas (LAVEDRINE *et al.*, 1991; LI *et al.*, 2001; YIVE *et al.*, 1992).

A reticulação de polissilazanos pode acontecer termicamente ou com o uso de reagentes químicos, como catalisadores e peróxidos. Podem ocorrer quatro reações principais de reticulação de polissilazanos, denominadas hidrossililação, polimerização vinílica, transaminação e acoplamento por desidrogenação (KROKE *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2001; YIVE *et al.*, 1992).

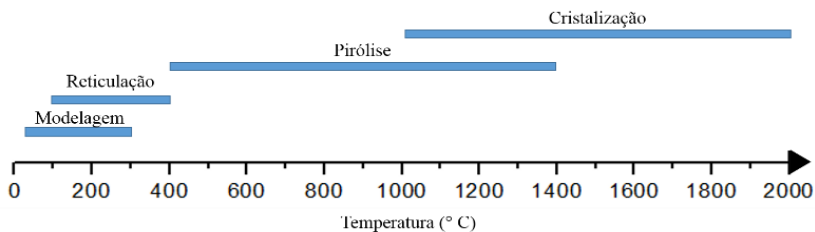
Nas reticulações estimuladas termicamente, as reações podem ocorrer em diferentes faixas de temperatura. A hidrossililação ocorre entre 100 e 120 °C, a transaminação entre 250 e 500 °C, a polimerização dos grupos vinílicos e o acoplamento por desidrogenação entre 300 e 400 °C (KROKE *et al.*, 2000), conforme mostrado na Figura 4.



A pirólise dos precursores inorgânicos previamente reticulados consiste na termólise e volatilização de grupos orgânicos a altas temperaturas, mas os mecanismos envolvidos na pirólise ainda não são totalmente conhecidos e compreendidos. Técnicas como Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN-ES), Análises Termogravimétricas (TGA), FTIR e Espectroscopia Raman são aplicadas para investigar as reações que ocorrem durante a pirólise (IONESCU; KLEEBE; RIEDEL, 2012).

Durante conversão de polímero para cerâmica ocorre a decomposição e eliminação de frações orgânicas, como grupos vinílicos, metil e fenil, além de grupos Si-H, Si-OH e Si-NH<sub>x</sub> (COLOMBO *et al.*, 2010). Na Figura 5 é possível observar as faixas de temperatura de transformação do polímero orgânico em cerâmica.

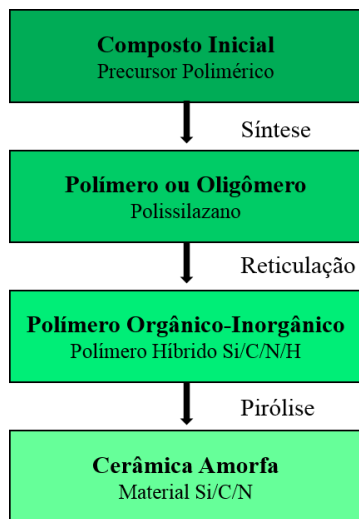
Figura 5 - Faixas de temperatura de transformação de precursores inorgânicos em materiais cerâmicos.



Fonte: Adaptado de Colombo et al. (2010).

Na pirólise são obtidos materiais cerâmicos amorfos. Se o material for aquecido a temperaturas mais altas, são formados materiais (poli) cristalinos (IONESCU; KLEEBE; RIEDEL, 2012). Na Figura 6 pode-se observar um fluxograma simplificado com as três etapas para formar um material cerâmico amorfo do tipo SiCN.

Figura 6 - Fluxograma do processo de formação de materiais cerâmicos a partir de precursores inorgânicos.

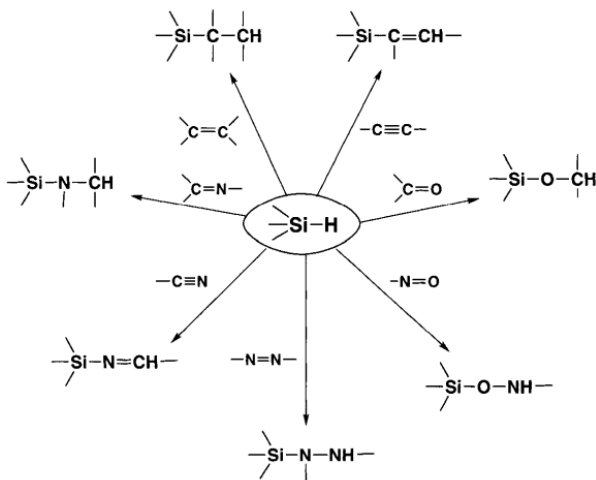


Fonte: Adaptado de Kroke *et al.* (2000).

#### 2.2.1.1.1 Hidrossililação

Reações de hidrossililação referem-se a reações de adição de hidretos orgânicos e inorgânicos de silício através de ligações múltiplas, principalmente C-C e C-heteroátomo (ex: C-O e C-N), bem como ligações heteroátomo-heteroátomo (ex: N-N e N-O), como pode ser visto na Figura 7 (MARCINIEC, 2009; SORARU *et al.*, 2012). A hidrossililação pode também ser definida como a adição catalítica de compostos contendo ligação Si-H, que embora seja polar, longa e fraca, é muito reativa, a substratos insaturados. É a técnica mais importante para formar ligações Si-C na síntese orgânica e química de polímeros (BRUNNER, 2004; GLASER; TILLEY, 2003; IMLINGER; KRELL; BUCHMEISER, 2007).

Figura 7 - Reações de adição por hidrossililação

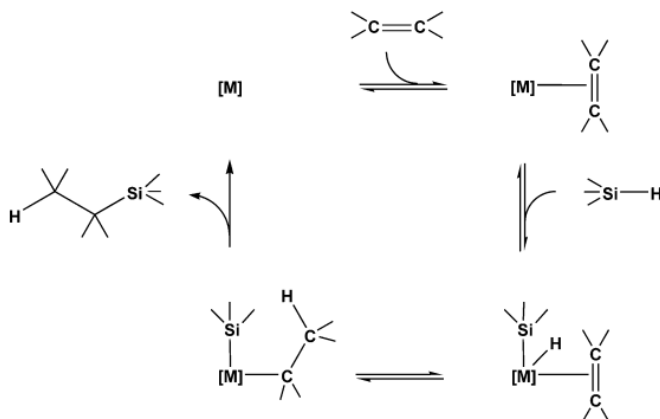


Fonte: Marciniac (2002)

Yive *et al.* (1992) investigaram a reticulação térmica e pirólise sob fluxo de argônio de vários oligossilazanos. Das possíveis reações que ocorreram, os autores concluíram que a hidrossililação mostra-se como uma reação de reticulação eficiente para a preparação de precursores SiCN. Ligações Si-C-Si e Si=C=Si foram formadas, as quais não são afetadas por reações de depolimerização, levando assim a maior concentração de carbono no material cerâmico final e rendimento após a pirólise.

Existe uma grande variedade de catalisadores que promovem reações de hidrossililação, os quais normalmente agem de acordo com o mecanismo Chalk-Harrod, algumas vezes modificado, resultando na adição de ligações Si-H a alcenos. Na Figura 8 é apresentado o mecanismo Chalk-Harrod para hidrossililação de olefinas, que são hidrocarbonetos insaturados de cadeia aberta. Conforme o esquema, a ligação Si-H passa por reação de adição oxidativa com o metal presente no complexo. Ocorre então migração do hidreto em direção a olefina, gerando o intermediário silil-alkil, o qual sofre eliminação redutiva para formar ligação Si-C no produto (BRUNNER, 2004; MARCINIEC, 2009).

Figura 8 - Mecanismo de reação Chalk-Harrod para hidrossililação de olefinas.

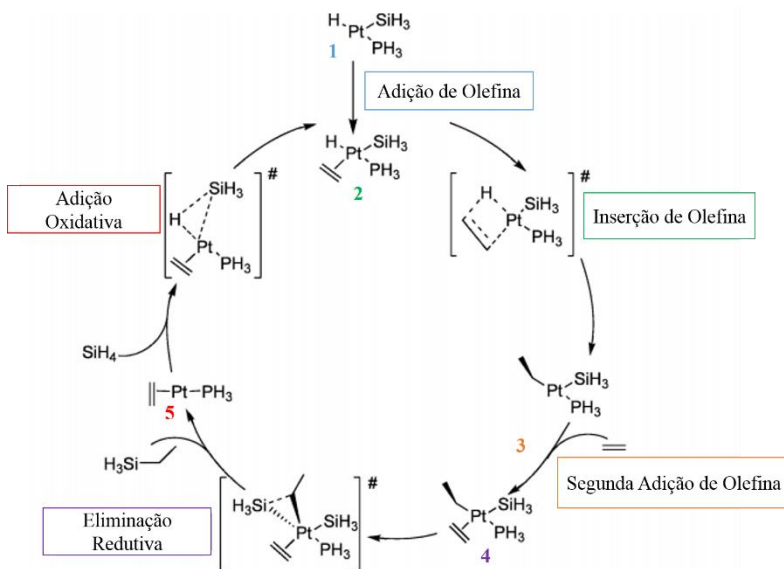


Fonte: Brunner (2004).

Dentre os catalisadores aplicados nas reações de hidrossililação realizadas nas áreas de pesquisa e indústria utiliza-se largamente os baseados em complexos de platina. O mais usado é o ácido hexacloroplatínico  $H_2(PtCl_6)$ , conhecido como catalisador de Speier's. Muitos catalisadores baseados no ácido cloroplatínico foram relatados desde o ano 1957. Em 1973 foi sintetizado, por meio do tratamento de  $H_2(PtCl_6)$  com vinilsiloxano, o catalisador conhecido como Karstedt's. Nas duas últimas décadas diversos complexos de platina (0) e (II) têm sido desenvolvidos e provaram ser eficientes catalisadores na hidrossililação de ligações  $C=C$  (MARCINIEC, 2009).

Baseado mecanismo de reação Chalk-Harrod é representado na Figura 9 o ciclo catalítico de hidrossililação de olefinas por monossilanos através da aplicação de complexos de Pt. O mecanismo de reação consiste em cinco etapas: (1) adição da olefina; (2) coordenação da olefina em uma espécie formato-T  $[Pt(X)(PH_3)H]$ , onde  $X = SiH_3$ ,  $CN$  ou  $NH_2$ ; (3) inserção da olefina na ligação  $Pt-H$ , gerando uma ligação insaturada intermediária  $Pt$ -alequino (4) eliminação reductiva do produto final; (5) adição oxidativa que regenera o catalisador (MARCINIEC, 2009; TSIPIS; KEFALIDIS, 2007).

Figura 9 - Ciclo catalítico de hidrossililação de olefinas por monossilanos.



Fonte: Adaptado de Tsipis e Kefalidis (2007) e Marciniec (2009)

Reações de hidrossililação catalisadas por complexos metálicos como a Pt têm sido aplicadas na síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos com reagentes de reticulação multifuncionais contendo ligações Si-H ou grupos vinílicos (MARCINIEC, 2009). Alguns trabalhos que utilizaram esse tipo de reação e de catalisador para a produção de polímeros híbridos são comentados abaixo.

Nyczyk *et al.* (2012) estudaram a reticulação por hidrossililação de vinilpolissiloxanos lineares por meio de análises de espectroscopia FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier). Foram sintetizados polissiloxanos lineares com distribuição regular de grupos vinílicos ao longo das cadeias e então reticulados por hidrossililação através da aplicação do catalisador de Pt Karstedt's. Os autores relatam que a reação de hidrossililação levou a formação de redes poliméricas com presença de grupos funcionais não reagidos, e que essa presença depende da funcionalidade e da estrutura molecular do siloxano aplicado. Diversos tempos de reação foram testados, e os autores puderam concluir que a taxa máxima de reação foi atingida dentro de 24 h, depois disso houve decaimento na produção. Além disso, concluíram



que a quantidade e distribuição de grupos vinílicos ao longo da cadeia polimérica afetam a extensão da reação de hidrossililação.

Aerogéis de polissilazano e de policarbossilano foram produzidos por Soraru *et al.* (2012) através de reações de reticulação por hidrossililação na presença de catalisador de Pt (complexo de platina-diviniltetrametildissiloxano, Pt ~ 2% em xileno) entre frações de Si-H e C=C. Outro catalisador, o Cloreto de platina (II) foi utilizado na hidrossililação de 1,1,3,3-tetrametildissiloxano e divinilbenzeno por Imlinger, Krell e Buchmeiser, (2007). Caseri e Pregosin (1988) realizaram a hidrossililação de estireno com trietilsilano testando dois catalisadores de Pt: *trans*-PtCl<sub>2</sub>(PhCH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> e Pt(PhCH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, obtendo melhores resultados com o segundo.

#### 2.2.1.1.2 Aplicação de polissilazanos como revestimentos

Dentre as diversas áreas de aplicação dos polímeros pré-cerâmicos, uma das mais promissoras é a área de revestimentos. Os materiais podem ser depositados em substratos de vários tipos por meio de diferentes técnicas de deposição líquida, com o polímero fundido ou em solução, ou de deposição a vapor. Existe um grande interesse em desenvolver maneiras de proteger superfícies metálicas contra a oxidação, desgaste e corrosão (COLOMBO *et al.*, 2010).

Filmes de SiCN apresentam grande potencial para aplicações como revestimentos protetores em diversos setores, principalmente da indústria e da construção civil (RIEDEL *et al.*, 2006). É possível encontrar na literatura trabalhos sobre revestimentos a partir de polissilazanos, e alguns deles estão brevemente comentados a seguir.

Günthner *et al.* (2009) produziram revestimentos para aço contra oxidação e corrosão a partir de PHPS usando BN (nitreto de boro), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nitreto de silício), SiC (carbeto de silício) e ZrO<sub>2</sub> (dióxido de zircônio) como cargas passivas. Após a dispersão do PHPS com alguma das cargas passivas, o revestimento foi aplicado em substratos metálicos por meio da técnica *dip-coating* e a reticulação e pirólise foram feitas até 800 °C na presença de ar. A espessura do revestimento foi ajustada entre 5 e 20 μm, sendo que tal valor depende da velocidade do *dip-coating* e da concentração da suspensão. O uso do aditivo BN proporcionou os melhores resultados. Ligações químicas entre o revestimento e o aço foram formadas, o que levou a sua excelente adesão. A pirólise do PHPS puro leva a ganho de massa devido a oxidação de Si livre e substituição do nitrogênio por oxigênio, sendo que o maior ganho de massa ocorreu entre 150 e 500 °C. O rendimento

cerâmico após a pirólise foi de 111% a 1000 °C. No caso dos revestimentos, a pirólise até 800 °C revelou revestimento compósito de partículas de BN em matriz amorfa SiNO. Foi possível obter revestimentos com espessura de 12 µm, uniformes, densos e sem rachaduras, com bom desempenho contra oxidação até 700 °C.

Outro trabalho utilizando partículas de BN como carga passiva em revestimentos foi desenvolvido por Kraus *et al.* (2009). O precursor inorgânico selecionado foi o policarbossilazano ABSE. O revestimento foi produzido a partir de agitação e tratamento ultrassônico do precursor com as partículas. E, o material resultante foi aplicado em substratos de aço por *dip-coating*. Os autores concluíram que os revestimentos ficaram mais densos durante a pirólise até 800 °C, e a espessura pode ser ajustada entre 13 e 17 µm. A adição da carga passiva levou a uma menor variação de massa do revestimento após a pirólise em comparação ao revestimento com o policarbossilazano puro.

Trabalho correlato foi produzido por Günthner *et al.* (2011). Os autores desenvolveram revestimentos para aço com o intuito de garantir as seguintes características: revestimentos espessos (aproximadamente 100µm), protetores, densos e com boa aderência. Utilizou-se os polissilazanos comerciais KiON HTT1800 e PHPS (perhidropolissilazano) como precursores inorgânicos. Foram incorporadas cargas passivas cerâmicas de BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e ZrO<sub>2</sub> e os aditivos vítreos 8472 (vidro boro-chumbo), G018-198 (vidro de passivação sem chumbo), 8470 (vidro boro-silicato) e G018-311 (vidro bário-silicato). Os revestimentos foram aplicados pela técnica *dip-coating* em substratos metálicos previamente tratados por jateamento de areia. Testes cíclicos de oxidação foram conduzidos a 700 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 K.min<sup>-1</sup> e tempos de espera de 30 min a 700 °C. As características dos revestimentos foram avaliadas por MEV (Microscopia Eletrônica de varredura) e a espessura dos revestimentos medida com um Fischerscope® MMS. O PHPS apresentou viscosidade muito baixa, não podendo ser aplicado por *dip-coating*, mas foi testado como revestimento de ligação (*bond coating*), o que levou a formação de ligações metal-O-Si, criando forte adesão do precursor no metal. Os melhores revestimentos foram obtidos com HTT1800 como precursor, ZrO<sub>2</sub> como carga cerâmica e pós de vidro 8470 e G018-311 como aditivos vítreos. De acordo com os resultados obtidos por TGA, a conversão do HTT1800 em cerâmica ocorreu em três etapas: (1) perda de massa devido a volatilização de monômeros e oligômeros aos 130 °C, (2) reticulação do precursor, (3) remoção de NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O entre 300 e 700 °C. O rendimento cerâmico foi de 82% a 1000 °C em ar,

sendo que o rendimento aumentou à medida que a adição de cargas foi acrescida. Os autores puderam concluir que a combinação de PDCs com cargas passivas e aditivos vítreos possibilitam o processamento de revestimentos uniformes, densos e sem rachaduras, com espessura crítica de 100  $\mu\text{m}$  e resistência à oxidação em testes até 700  $^{\circ}\text{C}$ .

Xiao *et al.* (2013) preparam revestimentos a partir do polissilazano PSN1 com pó de alumínio como carga ativa. O DCP (peróxido de dicumila) foi utilizado como iniciador para promover a reação de reticulação dos grupos vinílicos. Foi aplicado em quantidade fixa de 0,5 % em massa e misturado ao pó de alumínio e ao PSN1, os quais tiveram suas concentrações variadas, e a mistura foi diluída no solvente xileno. Após agitação, o revestimento foi então aplicado em substratos de aço e mantidos a 170  $^{\circ}\text{C}$  por 2 h para reticulação. As amostras foram aquecidas a 1  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 450  $^{\circ}\text{C}$  e mantidas por 1 h e então até 800  $^{\circ}\text{C}$  a 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e mantidas por 1 h sob fluxo de nitrogênio. O rendimento cerâmico do PSN1 reticulado sem a presença de pó de Al foi de 72,9 % a 800  $^{\circ}\text{C}$ . Enquanto com pó de Al esse rendimento subiu para até 90,7%, além disso, a incorporação de pó de Al proporcionou a produção de revestimentos uniformes e sem rachaduras.

### 2.2.2 Polímeros orgânicos

Nas seções anteriores deste trabalho foram descritos aspectos importantes em relação aos polímeros, polímeros híbridos orgânico-inorgânicos e polissilazanos. Nessa seção serão abordadas informações sobre o poliestireno, que foi o polímero orgânico selecionado para, junto ao oligossilazano, sintetizar o polímero híbrido orgânico-inorgânico.

#### 2.2.2.1 Poliestireno

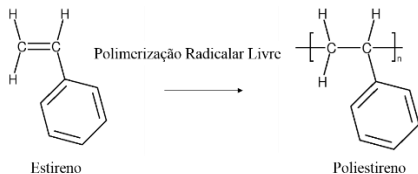
O poliestireno (PS) é um dos polímeros de maior produção em todo o mundo, com características como transparência, facilidade de coloração e baixo custo (BIANCHI, 2011). É ótimo isolante elétrico, possui alta resistência a ácidos e bases e é facilmente transformado em produtos. Além das inúmeras funções como embalagem e componentes rígidos em diversas áreas, trata-se de um polímero termoplástico amplamente usado na sua forma expandida como isolante térmico (ODIAN, 2004).

Estruturalmente, é um polímero vinílico que consiste em cadeias longas e flexíveis de alta massa molar e com um grande grupo

aromático. É obtido a partir da polimerização do estireno que, por sua vez, é um líquido incolor a temperatura ambiente, usado em todo o mundo como matéria-prima para a criação de polímeros de alta performance, compósitos e outros produtos (FRIED, 1995a; ODIAN, 2004).

O poliestireno pode ser polimerizado tanto via radicais livres como por via aniônica, pois apresenta um grupo substituinte estável por ressonância com anéis aromáticos (FRIED, 1995a). Na Figura 10 encontra-se representada a síntese do poliestireno por polimerização radicalar livre.

Figura 10 - Polimerização radicalar livre do estireno.



Fonte: Adaptado de Fried (1995).

O método mais utilizado para a produção comercial de poliestireno é a polimerização em solução. O solvente é aplicado para controlar a viscosidade e a massa molar por transferência de cadeia. A massa molar numérica média de poliestirenos comerciais fica entre 50.000 e 150.000. O poliestireno é um típico plástico rígido, completamente amorfo. A temperatura máxima de uso do poliestireno é baixa devido à falta de cristalinidade e baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g = 85\text{ }^\circ\text{C}$ ) (BISHOP, 1971; ODIAN, 2004).

#### 2.2.2.1.1 Aplicação de poliestireno como revestimento

Devido a possibilidade de se desenvolver vários tipos de materiais usando o poliestireno, é possível encontrar na literatura trabalhos em que é aplicado como revestimento de diferentes substratos. Entretanto, é possível perceber que normalmente algum aditivo, muitas vezes à base de Si, é usado junto ao poliestireno para que melhores propriedades sejam alcançadas.

Cayless e Perry (1988) testaram a incorporação do metoxissilano diaminofuncional A1120 em uma resina de poliestireno para aplicação como revestimento em substrato de aço. O objetivo foi

compreender o mecanismo de promoção de adesão realizado pelo silano. Os resultados de teste de adesão possibilitaram concluir que a adição de 0,5 % em massa de A1120 dobra a capacidade de adesão do revestimento de poliestireno.

Guo *et al.* (2010) desenvolveram um revestimento nanocompósito de poliestireno super-hidrofóbico. A síntese foi conduzida em meio agitado formado por poliestireno contendo nanopartículas de SiO<sub>2</sub> de superfície modificada em solvente. Gotas da solução foram aplicadas em substrato vítreo e secas a 25 °C. Os autores concluíram que a adição das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> tornou o revestimento super-hidrofóbico, pois o ângulo de contato que era de 96±1° com o poliestireno puro, passou para 162±1°, e também tornou o revestimento repelente a vários outros líquidos corrosivos.

### 2.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Dentre as técnicas de síntese de polímeros híbridos, o processo sol-gel é o mais empregado (JOSÉ; PRADO, 2005). A parte chamada de sol é uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido. O gel é o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. A base do processo sol-gel está nas reações de polimerização inorgânica e os precursores empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. São duas as reações químicas envolvidas nesse método: hidrólise do precursor e reações de condensação (olação ou oxolação). Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares (AIROLDI; FARIAS, 2004; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1994; WEN; WILKES, 1996).

Além do processo sol-gel, rotas em que ocorre a mistura dos componentes orgânicos e inorgânicos, com ou sem solvente, podem ser aplicadas. A polimerização em solução é uma alternativa eficiente quando são utilizados polissilazanos sensíveis à umidade. É o caso do oligossilazano selecionado para o presente trabalho, o qual reage com umidade e O<sub>2</sub>, formando reticulações, e torna o processo sol-gel inadequado para a síntese desse tipo de material. Desse modo, optou-se pela polimerização em solução como técnica para síntese do polímero híbrido orgânico-inorgânico. Informações essenciais sobre esse processo de polimerização são descritas na próxima seção.

### 2.3.1 Polimerização em solução

O solvente utilizado na reação de polimerização em solução deve ser não-reativo ao monômero, caso contrário, reações indesejadas podem ocorrer. A autoaceleração da reação, conhecida também como efeito gel, na qual um excesso de calor é gerado e sua dissipação no meio torna-se difícil, resultando no aumento da viscosidade e perda no controle da reação é outro fator a ser considerado (COAN, 2008).

A polimerização em solução apresenta fácil controle da temperatura, uma vez que o meio apresenta baixa viscosidade, fácil homogeneização e purificação do polímero. Além disso, a aplicação de solventes orgânicos permite o uso de temperaturas mais altas do que quando se utiliza a água. No entanto, uma das maiores dificuldades está no custo e dificuldade no manuseio do solvente, devido a sua toxicidade, extração do solvente e no baixo rendimento em comparação a outras técnicas. Torna-se interessante utilizar essa técnica para sintetizar polímeros que serão utilizados em solução como produto final (tintas, vernizes, etc.) ou para reagentes que apresentem sensibilidade à umidade (ODIAN, 2004).

A temperatura, concentração de iniciador e de solvente aplicados no sistema são variáveis de grande implicância na conversão e massa molar do polímero. O uso de elevadas temperaturas e/ou altas concentrações de iniciador, normalmente, favorecem conversões mais rápidas, pois as constantes de propagação e difusão aumentam, porém leva a produção de polímeros com massas molares mais baixas. No entanto, o aumento da temperatura pode também afetar a qualidade do produto final, porque pode interferir na distribuição de massa molecular e até degradar as cadeias poliméricas (ARAUJO *et al.*, 2004; GHOSH; GUPTA; SARAF, 1998). Já, o tipo e quantidade de solvente tem interferência na cinética da reação e pode causar transferência de cadeia entre o solvente e a cadeia polimérica (AUGUSTINHO, 2010).

A polimerização em solução tem sido utilizada por outros autores para a síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos e alguns dos métodos apresentados auxiliaram na definição da metodologia do presente trabalho.

Toreki *et al.* (1990) investigaram rotas para obtenção de precursores SiC e SiN (com maior grau de reticulação e rendimento cerâmico) por meio de reações de polimerização em massa e em solução do oligossilazano 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivilciclotrissilazano, variando os iniciadores. Peróxido de benzofila (BPO), peróxido de lauroila (LPO),

azobisisobutironitrila (AIBN) e peróxido de dicumila (DCP) foram testados, sendo que o último apresentou os melhores resultados.

Abarca (2014) investigou a síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos a partir dos precursores inorgânicos comerciais HTT1800 e ML33 e do monômero orgânico estireno por meio de duas rotas: (1) polimerização via radicais livres e (2) hidrossililação assistida por catalisador metálico com adição de iniciador radicalar. Pela rota (1) foram utilizadas polimerização em solução e em massa, a partir do HTT1800 e estireno iniciados com DCP, o que levou a polímeros com boa resistência térmica, porém, com baixo rendimento cerâmico. A rota (2) se mostrou eficiente na formação de polímeros híbridos com rendimento cerâmico significativo e aumento da estabilidade térmica da parte orgânica. Devido a presença de catalisador de Pt foram obtidas ligações covalentes entre as moléculas orgânicas e inorgânicas, diferentemente da rota (1). No entanto, a autora conclui que são necessárias mais investigações sobre a natureza das ligações químicas da estrutura híbrida para definir melhor o mecanismo de síntese.

Coan et al. (2015) sintetizaram polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para revestimento contra a corrosão de superfícies metálicas. A reação de polimerização foi conduzida em solução, utilizando tolueno, sendo a fração orgânica composta pelo metacrilato de metila (MMA) e a inorgânica pelo HTT1800. A reticulação foi obtida por meio do iniciador DCP, a 130 °C, por 8 h, em reator pressurizado. Após a reação, o solvente foi removido e o material produzido dissolvido em THF para aplicação nos substratos metálicos por *dip-coating*. Os substratos revestidos foram secos a 60 °C por 24 h. Os resultados obtidos com o polímero híbrido em diferentes relações da parte orgânica/inorgânica, foram comparados com o PMMA puro e o HTT1800 reticulado. As melhores respostas foram obtidas quando foram aplicados na síntese até 25 % em massa de polímero inorgânico, pois foram os materiais que tiveram o menor grau de reticulação. As análises de FTIR possibilitaram concluir que houve a formação de fracas interações entre as partes orgânica e inorgânica, havendo ainda a presença de grupos funcionais do HTT1800 presentes após a reação. As análises de TGA apontaram melhoramento da estabilidade térmica da parte orgânica devido a reação de reticulação do HTT1800, que envolveu as moléculas de PMMA e evitou maior perda de massa. A presença do HTT1800 também melhorou a adesão do revestimento ao substrato metálico, o ângulo de contato com a água (maior hidrofobicidade) e a resistência à corrosão ácida em relação ao PMMA puro.

## 2.4 REVESTIMENTOS A PARTIR DE POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

A exposição de metais como o aço a ambientes reativos e corrosivos leva ao aumento da velocidade de degradação desses materiais, causando desvantagens econômicas, principalmente na indústria e na construção civil. Normalmente são utilizadas duas opções para solucionar esses problemas, os quais possuem custos elevados: usam-se ligas especiais anti-corrosão ou trocam-se as partes degradadas com frequência. Uma alternativa é a aplicação de revestimentos resistentes à degradação que protejam superfícies metálicas e prolonguem sua duração. Tais revestimentos consistem majoritariamente em quatro tipos de materiais: metais/ligas, cerâmicas, polímeros e compósitos (SCHÜTZ *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2014).

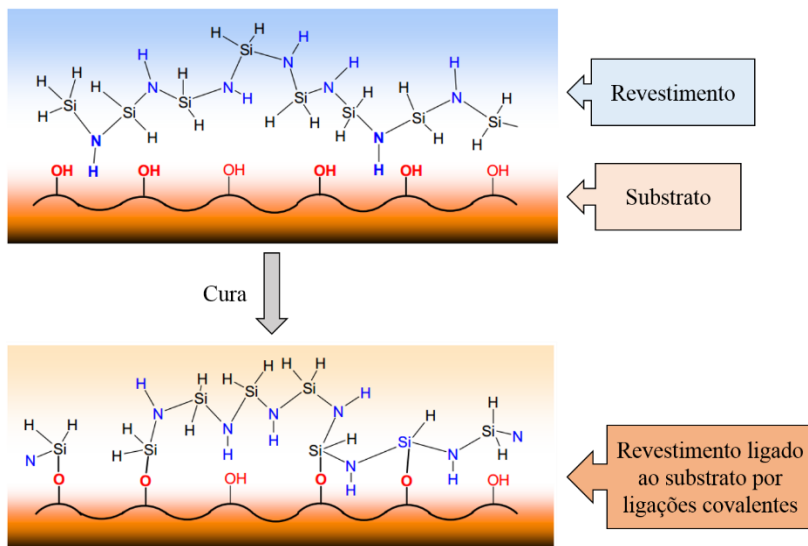
No entanto, os métodos tradicionais de produção desses revestimentos englobam técnicas de alto consumo energético e, muitas vezes, o uso de elementos tóxicos como o cádmio. Alternativamente, polímeros pré-cerâmicos têm se mostrado excelentes revestimentos protetores e apresentam condições mais amenas de processamento. Suas vantagens são a temperatura de processamento (<1000 °C) e a estabilidade térmica e química. Estudos evidenciam que aplicação de polímeros pré-cerâmicos como revestimentos aumenta a resistência de metais à oxidação, corrosão e a resistência térmica, prolongando seu tempo de uso (MARCEAUX *et al.*, 2014; TORREY; BORDIA, 2008; WANG *et al.*, 2014).

De acordo com o exposto nos capítulos anteriores, os polissilazanos são polímeros pré-cerâmicos muito utilizados como revestimentos de proteção térmica, ambiental e ao desgaste, pois possuem ótimas propriedades a altas temperaturas e em condições quimicamente severas (TORREY; BORDIA, 2008). O PS, por sua vez, apresenta excelente processabilidade e resistência química e elétrica, podendo também ser aplicado como revestimento (GUO *et al.*, 2010; ODIAN, 2004).

Os polissilazanos apresentam boa aderência ao aço, vidro, policarbonato, PET, PMMA, alumínio, entre outros, como é possível observar na Figura 11.



Figura 11 - Mecanismo de aderência do polissilazano a um substrato.



Fonte: Adaptado de Vu (2008).

De acordo com o mecanismo exposto,  $\text{NH}_3$  é liberado durante a cura e os grupos N-H e Si-H do polissilazano reagem com os grupos polares do substrato. O polissilazano se liga covalentemente ao substrato (VU, 2008).

A síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos com o intuito de aplicá-los como revestimentos protetores é atualmente vista como uma alternativa promissora. Isso porque os materiais poliméricos híbridos orgânico-inorgânicos têm atraído grande atenção por combinarem sinergicamente a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos (JOSÉ; PRADO, 2005). Dessa maneira, a síntese de polímeros híbridos a partir de polissilazano e PS pode resultar em produtos com suas características sinergicamente combinadas, gerando revestimentos de alto desempenho.

## 2.5 CONCLUSÕES

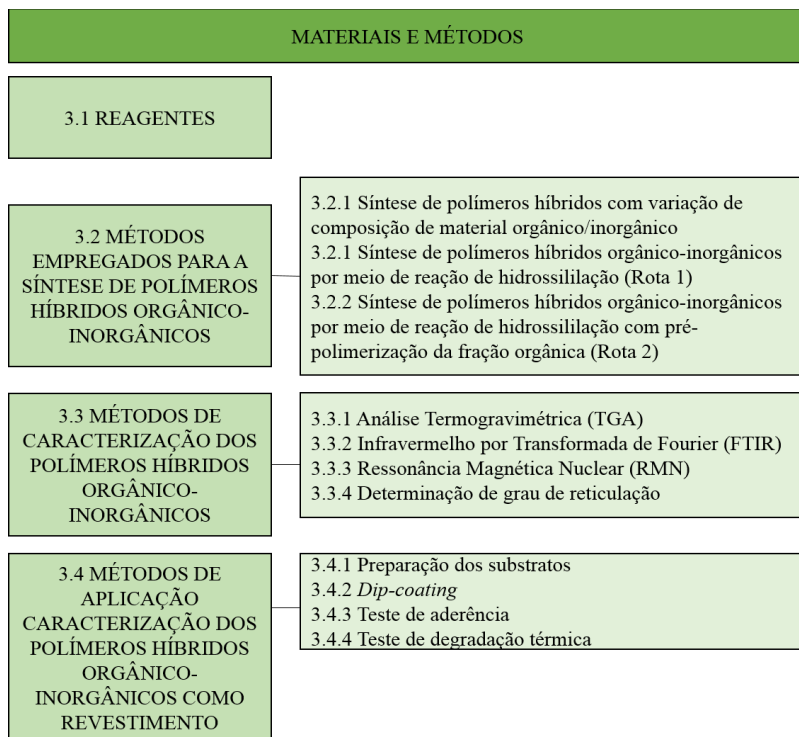
Nesse capítulo foi apresentado o estado da arte da síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos e sua aplicação como

revestimento protetor. O presente trabalho foi desenvolvido com base na pesquisa de estudos que têm sido feitos ao longo dos últimos anos. Os materiais e métodos utilizados, bem como os resultados obtidos e as conclusões inferidas ao longo do desenvolvimento do trabalho podem ser visualizados nos próximos capítulos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Estão descritos nesse capítulo os materiais e métodos utilizados para síntese do polímero híbrido orgânico-inorgânico e a metodologia selecionada para caracterizar o material desenvolvido. Na Figura 12 pode ser observado um fluxograma como visão geral do capítulo.

Figura 12 – Diagrama da visão geral do Capítulo 3 - Materiais e Métodos



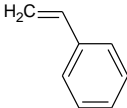
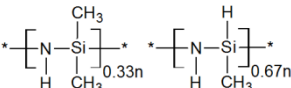
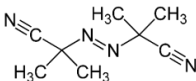
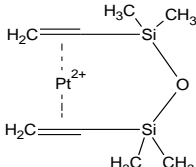
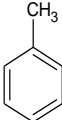
#### 3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados na síntese do polímero híbrido orgânico-inorgânico, bem como sua função e propriedades, estão expostos na Tabela 1. Não foi realizada purificação prévia dos reagentes.

O estireno utilizado provém da fornecedora Merck, com grau de pureza  $\geq 99$  %. O oligossilazano ML33 foi fornecido pela Clariant Produkte (Deutschland) GmbH. A empresa Dinâmica Química

Contemporânea Ltda é a fornecedora do tolueno aplicado, com pureza de 99,5 %. O catalisador de platina (complexo de Platina (0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano em solução de xileno, Pt ~2 %), conhecido como Catalisador Karstedt's, e o AIBN (azobisisobutironitrila), grau de pureza de 98 %, foram obtidos junto a Sigma-Aldrich.

Tabela 1 - Propriedades dos reagentes utilizados.

| Composto  | Categoria            | Densidade<br>(g.cm <sup>-3</sup> a 25 °C) | Massa<br>molar<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) |
|---|----------------------|---|--|
| <b>Estireno</b>   |                      |   |  |
|                                    | Monômero orgânico    | 0,906                                     | 104                                      |
| <b>ML33</b>   |                      |   |  |
|                                    | Oligômero inorgânico | 1,010                                     | 1500                                     |
| <b>AIBN<br/>(Azobis-<br/>isobutironitrila)</b>  |                      |   |  |
|                                    | Iniciador            | 1,110                                     | 164,21                                   |
| <b>Complexo de Platina(0)-<br/>1,3-divinil-1,1,3,3-<br/>tetrametildissiloxano em<br/>solução de xileno, Pt ~2 %</b> |                      |   |  |
|                                  | Catalisador          | 0,860                                     | 381,48                                   |
| <b>Tolueno</b>  |                      |   |  |
|                                  | Solvente             | 0,870                                     | 92,14                                    |

### 3.2 MÉTODOS EMPREGADOS PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

As reações de polimerização para obtenção do polímero híbrido orgânico-inorgânico foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

De acordo com o levantamento bibliográfico realizado, a técnica de polimerização selecionada foi a polimerização em solução. A estrutura para síntese está mostrada na Figura 13. O sistema para as reações síntese foi composto por um balão de quatro bocas de fundo redondo de 125 mL, equipado com condensador de refluxo, entrada para argônio, entrada para reagentes, agitador magnético e banho de óleo com controle de temperatura. Antes de adicionar os reagentes sempre foi feita a aplicação de vácuo no sistema para garantir atmosfera inerte, e a adição dos reagentes foi efetuada sob fluxo de argônio.

Figura 13 - Sistema utilizado para reações de polimerização em solução: (1) linha de vácuo e argônio; (2) condensador de refluxo; (3) entrada para argônio; (4) agitador magnético com aquecimento equipado com banho de óleo; (5) termômetro e entrada para reagentes; (6) borbulhador; (7) manômetro; (8) trap para vácuo.



### 3.2.1 Síntese de polímeros híbridos com variação de composição de material orgânico/inorgânico

As reações iniciais de polimerização do presente trabalho tiveram como objetivo a síntese de um polímero híbrido orgânico-inorgânico por meio de hidrossililação em diferentes frações de orgânico/inorgânico, com o intuito de definir qual composição teria a tendência de formar um produto com características híbridas. Com base em trabalhos anteriores, foram testadas quatro composições, além dos monômeros puros, apresentadas na Tabela 2, conforme o seguinte procedimento experimental: sob fluxo de argônio, tolueno e estireno foram adicionados ao reator (Figura 13) e aquecidos até 70 °C. Nesse momento foram adicionados o catalisador de Pt e o ML33, e então o sistema foi deixado reagir por 5 h sob agitação constante. O tolueno foi extraído ao fim da reação por meio de extração a vácuo. As quantidades de tolueno, estireno, ML33 e catalisador foram definidas por porcentagem em massa, sendo que a quantidade de catalisador foi fixada em 0,2 % em massa em relação a quantidade de ML33.

Tabela 2–Formulações de ML33 e estireno testadas para síntese.

| Identificação da Amostra | Composição (% em massa) |          |
|--------------------------|-------------------------|----------|
|                          | ML33                    | Estireno |
| R1                       | 100                     | 0        |
| R2                       | 75                      | 25       |
| R3                       | 60                      | 40       |
| R4                       | 40                      | 60       |
| R5                       | 25                      | 75       |
| R6                       | 0                       | 100      |

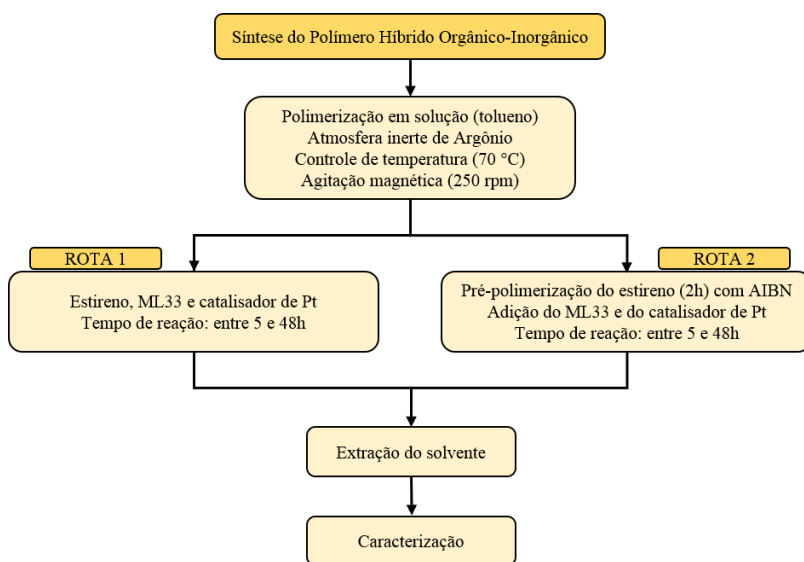
A proporção mais adequada orgânico/inorgânico dentre as testadas foi selecionada com base em análises termogravimétricas e empregada como padrão para as sínteses seguintes. Selecionou-se a TGA como análise para essa determinação por indicar a perda de massa e rendimento cerâmico, aspectos essenciais de caracterização de polímeros orgânico-inorgânicos.

Após a determinação da melhor relação orgânico/inorgânico, foram delineadas duas rotas de síntese com base na literatura. A primeira foi a síntese de polímero híbrido orgânico-inorgânico por meio de reação de hidrossililação utilizando catalisador de Pt para favorecer a interação das ligações duplas a compostos Si, e a segunda foi

semelhante a primeira, mas com pré-polimerização da fração orgânica com auxílio de iniciador radicalar (Figura 14).

Os polímeros orgânicos e inorgânicos, aqui denominados de brancos, são materiais que foram sintetizados para uso como comparativo, sendo obtidos seguindo as rotas de síntese. Desse modo, o ML33 sofreu reação pela rota 1 (formando o aqui chamado ML33r) e o estireno pela rota 2 (formando poliestireno). Informações detalhadas sobre a síntese dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos estão descritas nos próximos subitens.

Figura 14 - Fluxograma da síntese do polímero híbrido orgânico-inorgânico.



### 3.2.2 Síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos por meio de reação de hidrossililação (Rota 1)

Para as reações de síntese de polímero híbrido orgânico-inorgânico selecionou-se o ML33 como precursor inorgânico e o estireno como monômero orgânico. O solvente utilizado foi o tolueno. Como o objetivo da síntese era formar um híbrido por meio de hidrossililação, o catalisador de Pt (Catalisador Kartedt's) foi aplicado. As quantidades de tolueno, estireno, ML33 e catalisador foram definidas por porcentagem em massa, sendo que a quantidade do último foi calculada a partir da massa de ML33. A abordagem para definição de

quantidades foi definida dessa forma a fim de facilitar modificações e ampliar escalas.

O reator foi carregado com tolueno e estireno e aquecido até 70 °C. Quando a temperatura final foi atingida, o catalisador de Pt e o ML33 foram adicionados, sendo o ML33 adicionado gota a gota no centro do meio reacional. A adição dos reagentes aconteceu sob fluxo de argônio. Depois da adição de todos os reagentes o sistema foi deixado reagindo à temperatura de 70 °C por tempos entre 5 e 48 horas, sob agitação de 250 rpm. Utilizou-se extração a vácuo para remover o solvente do produto final. De acordo com o exposto na seção anterior, as reações com variação da quantidade de precursor inorgânico e monômero orgânico (proporções indicadas na Tabela 2) foram feitas por esse método, com duração de 5 h. Após definida a proporção mais adequada, os experimentos foram conduzidos com as quantidades mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulações empregadas na síntese de polímero híbrido orgânico-inorgânico por meio de reação de hidrossililação.

| Reagente          | Quantidade (% em massa)                     |
|-------------------|---|
| Estireno          | 60  |
| ML33              | 40  |
| Catalisador de Pt | 0,2   |
| Tolueno           | 80 (em relação a massa total dos monômeros) |

Como citado anteriormente, o ML33 puro também foi submetido a reações com o catalisador de Pt, para que se pudesse ter um comparativo com os polímeros híbridos. As reações ocorreram conforme procedimento da rota 1, com duração entre 5 e 48 h.

### 3.2.3 Síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos por meio de reação de hidrossililação com pré-polimerização da fração orgânica (Rota 2)

Os mesmos reagentes descritos no item 3.2.1 foram selecionados para essa síntese, e as quantidades dos reagentes foram calculadas por porcentual em massa e estão apresentados na Tabela 4. A segunda rota selecionada também buscou a reação de hidrossililação, porém optou-se por realizar a pré-polimerização do estireno utilizando-se AIBN como iniciador. A quantidade de AIBN utilizada foi definida



por cálculo molar em relação ao estireno. O reator foi carregado com tolueno, estireno e AIBN e aquecido até 70 °C, mantido assim por 2 horas, para que o grau de polimerização atingisse entre 30 e 50 %. Passado esse período, o catalisador de Pt e o ML33 foram adicionados, e o sistema deixado reagir por tempos que variaram entre 5 e 48 horas. A remoção do solvente foi feita por extração a vácuo.

Tabela 4 – Formulações empregadas na síntese de polímero híbrido orgânico-inorgânico por meio de reação de hidrossililação com pré-polimerização da fração orgânica.

| <b>Reagente</b>   | <b>Quantidade</b>                      |
|-------------------|--|
| Estireno          | 60 (% em massa)                        |
| ML33              | 40 (% em massa)                        |
| Catalisador de Pt | 0,2 (% em massa)                       |
| AIBN              | 0,015 (mol.mol <sup>-1</sup> estireno) |
| Tolueno           | 80 (% em massa)                        |

Com o objetivo de obter parâmetros de comparação com os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos, foi também sintetizado e caracterizado o poliestireno puro. O PS foi sintetizado por meio dessa rota (rota 2), mas sem a adição de catalisador de Pt. Nesse caso, o reator foi carregado com tolueno e AIBN e aquecido até cerca de 50 °C, sendo então adicionado o estireno. O sistema foi deixado reagir por 5 h, a 70 °C, e o solvente extraído a vácuo.

### 3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Neste item estão descritos os métodos utilizados para caracterização dos polímeros sintetizados. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com exceção das análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química (QMC) da mesma universidade.

### 3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica pode ser definida como um método experimental para caracterização de sistema, podendo esse ser um elemento, composto ou mistura, pela medição da variação de massa da amostra em função do aumento da temperatura em atmosfera controlada. O equipamento que monitora essa variação é dotado de balança de alta precisão acoplada a um forno. O comportamento da amostra é avaliado por meio de curvas gravimétricas, que podem ser em função da temperatura ou do tempo. Existem alguns fatores que afetam as análises termogravimétricas, os quais podem ser instrumentais (taxa de aquecimento; forma, tamanho e composição do cadinho; atmosfera do forno), ou podem ser características da amostra (massa; granulometria; composição) (COATS; REDFERN, 1963).

Nesse trabalho, as análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento STA Modelo 449-F3, Jupiter, da marca Netzsch, em atmosfera controlada de nitrogênio. Condições de análise: fluxo de  $N_2$  de  $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , faixa de temperatura de 30 a  $1000^\circ\text{C}$  a taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Utilizou-se cadinhos de alumina ( $Al_2O_3$ ) cilíndricos, de diâmetro externo 6,8 mm e altura de 3,8 mm, onde foram colocados entre 10 e 15mg de amostra.

O objetivo dessas análises foi avaliar o comportamento térmico dos materiais obtidos e comparar com o do ML33 e do poliestireno, auxiliando assim na definição de suas propriedades.

### 3.3.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier é utilizada basicamente por dois motivos principais: verificar se duas substâncias são idênticas e identificar a informação estrutural de uma molécula. Nesse método, a radiação absorvida por uma molécula é convertida em energia de vibração molecular, então o espectro revela vibrações dos átomos nas moléculas. Cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração, sendo que tipos idênticos de ligação, mas em compostos diferentes, podem estar em ambientes levemente diferentes. Por esse motivo, o espectro infravermelho de duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente idênticos. Além disso, as absorções de cada tipo de ligação são encontradas apenas em certas pequenas regiões do infravermelho vibracional (PAVIA *et al.*, 2010a).

No presente trabalho, as análises de FTIR foram realizadas para identificar os grupos funcionais característicos dos materiais e as possíveis interações entre os compostos orgânicos e inorgânicos. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, com números de onda em faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (brometo de potássio), da marca Sigma Aldrich, grau de pureza de 99 %, o qual foi seco em estufa a vácuo a 70°C por 2h antes das análises.

### 3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica de elucidação estrutural utilizada nas mais diversas áreas de estudo da química. Núcleos atômicos são submetidos a um campo magnético exterior intenso, e através da absorção das radiações de radiofrequência emitidos pelos núcleos, é gerado um espectro de RMN. Os núcleos de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$ ) são os de maior interesse em química orgânica. O RMN também funciona como espectroscopia de correlação, conhecida como espectroscopia 2D, pela qual é possível correlacionar dois espectros em um gráfico de matriz, de modo a analisar quais núcleos estão acoplados entre si. As técnicas de RMN em duas dimensões (2D) permitem correlacionar hidrogênios e/ou carbonos que possuam alguma relação escalar ou espacial entre si. Não são técnicas tão difundidas quanto as de 1D, porém proporcionam um mapeamento estrutural mais preciso, principalmente na análise de estruturas mais complexas (KAISER, 2000). Os principais espectros de correlação são dados pelas técnicas COSY (*Correlation Spectroscopy*), que relaciona espectros  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  e HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*), que relaciona espectros  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Outra técnica de grande valia é a NOESY (*Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*), pela qual são investigadas as interações entre os hidrogênios que estão espacialmente próximos (distância menor que 5Å) (JACKMAN; STERNHELL, 1969; KAISER, 2000; SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, 2000; SIMPSON; MCNALLY; SIMPSON, 2011).

Nesse trabalho foram realizadas as seguintes investigações de RMN: hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ), carbono (RMN $^{13}\text{C}$ ), silício (RMN  $^{29}\text{Si}$ ) e em duas dimensões (RMN COSY e NOESY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ). As análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram feitas em equipamento da marca Bruker, modelo AC-200F operando em 200MHz para  $^1\text{H}$  e 50MHz para  $^{13}\text{C}$ . Já as análises de RMN  $^{29}\text{Si}$ , COSY e NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  foram executadas em equipamento da marca Varian, modelo NMR AS 400, operando em 400

MHz. O clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) fornecido pela Sigma-Aldrich, o qual apresenta deslocamentos  $\delta$  7,27 no RMN  $^1\text{H}$  e  $\delta$  77,0 no RMN  $^{13}\text{C}$ , foi utilizado como solvente para todas as amostras, as quais foram colocadas em tubos de 5 mm para as análises. Os deslocamentos foram registrados em ppm e as constantes de acoplamento (J) foram calculadas em Hz.

### 3.3.4 Determinação de grau de reticulação

O grau de reticulação das amostras foi medido a partir da determinação do conteúdo de gel, o qual corresponde a parte da amostra não solúvel, ou seja, a fração que está reticulada. Trata-se de um dos diferentes métodos existentes com esse objetivo, e é uma técnica que consome significativamente menos tempo do que outras (HIRSCHL *et al.*, 2013).

As amostras foram solubilizadas em tolueno (cerca de 0,15 g de amostra/6 mL de solvente) e filtradas a vácuo em membrana filtrante de celulose com poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , da marca Unifil. Após esse processo, os filtros foram secos em estufa a 60 °C até que a massa fosse estabilizada. O teor de gel (%) foi calculado com base nas massas do filtro antes e depois da filtração, a partir do quociente da massa final após filtração e secagem ( $M_f$ ) e da massa inicial ( $M_i$ ) multiplicados por 100.

## 3.4 MÉTODOS DE APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS COMO REVESTIMENTO

Nesta seção são relatados os métodos de aplicação e caracterização dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos sintetizados como revestimento. A limpeza dos substratos, bem como a aplicação do revestimento por *dip-coating* e os testes de degradação foram realizados no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os testes de aderência foram realizados no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa Anjo Tintas e Solventes (Unidade I), Criciúma, Santa Catarina. As análises de EDX foram efetuadas no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC.

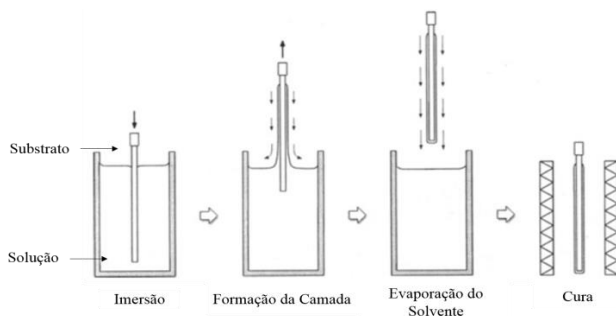
### 3.4.1 Preparação dos substratos

Foram testados dois tipos de substrato para aplicação do revestimento: aço inoxidável 304 e aço carbono 1020. As placas metálicas, com espessura nominal de 1,5 mm, largura de 30 mm e comprimento de 60 mm, foram adquiridos junto a Metalporto Metalúrgica. Os substratos de aço carbono passaram por processo de limpeza com solução de  $H_2SO_4$  1M para remoção da camada oxidada, e após foram limpos em banho ultrassônico de acetona durante 15 min em temperatura ambiente, assim como as placas de aço inoxidável. O banho utilizado é da marca Unique, modelo USC 750.

### 3.4.2 Dip-coating

O *dip-coating* é uma técnica de deposição de revestimentos em superfícies por meio da imersão e retirada do substrato em meio líquido (DARHUBER et al., 2011). É o método ideal para a preparação de finas camadas a partir de soluções químicas, pois é um processo de fácil ampliação de escala e oferece bom controle da espessura (GROSSO, 2011). O processo *dip-coating* é composto pelas etapas de imersão na solução, retirada (formação da camada), evaporação do solvente e cura (Figura 15)(PUETZ; AEGERTER, 2004). A velocidade de subida e a viscosidade da solução são fatores determinantes para a espessura da camada (GÜNTNER et al., 2009; KRAUS et al., 2009).

Figura 15 - Etapas do processo *dip-coating*.



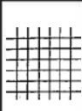
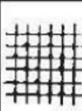

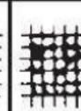
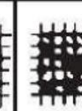
Fonte: Adaptado de Puetz e Aegerter (2004).

No presente trabalho, as amostras das reações foram solubilizadas em tolueno em concentração fixa de 5 % em massa. O *dip-coater* utilizado é da marca Construmaq, versão 1.3, velocidade máxima  $25,4 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . As condições de aplicação e cura do revestimento empregadas foram primeiramente baseadas em trabalho desenvolvido por Coan (2014), porém a velocidade de subida não estava adequada para as amostras. Diante disso, foram realizados vários testes para definir as melhores condições, até ser possível obter a velocidade de subida apropriada. Dessa forma, utilizou-se tempo de imersão de 10 s e velocidade de subida de  $5,08 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os substratos recobertos foram então levados à estufa para cura na presença de ar, onde permaneceram por 24 h a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4.3 Teste de aderência

Com o objetivo de determinar a aderência dos revestimentos às placas metálicas, foram realizados testes segundo a norma ASTM D 3359-97 “*Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*”. Foi aplicado o método B, de corte em grade. O método consiste em fazer cortes na placa metálica com dispositivo apropriado, colar uma fita filamentososa e arrancá-la. A avaliação do resultado é feita com base na verificação da área ensaiada quanto ao destacamento após remoção da fita, classificando a aderência conforme Figura 16.

Figura 16 - Classificação do teste de aderência pela norma ASTM D 3359-97.

|                                     |  |  |  |  |  |                |
|-------------------------------------|--|--|--|--|--|----------------|
| Superfície da área cortada em grade |  |  |  |  |  | Maior que 65 % |
| <b>CLASSIFICAÇÃO</b>                | 5  | 4  | 3  | 2  | 1  | 0              |

Fonte: Adaptado de American Society for Testing and Materials(1997).

De acordo com a norma, o destacamento é classificado de forma decrescente, em 6 diferentes níveis, como segue abaixo:

5: as beiradas dos cortes permanecem e nenhum dos quadrados do corte é arrancado;

4: pequenos pedaços do revestimento são arrancados nas interseções (<5 % da área é afetada);

- 3: pequenos pedaços do revestimento são arrancados nas beiradas dos cortes e nas interseções (5-15 % da superfície é afetada);  
2: o revestimento é arrancado ao longo das beiradas e em partes dos quadrados (15-35 % da área é afetada)  
1: o revestimento é arrancado ao longo das beiradas dos cortes em grandes proporções e quadrados inteiros são arrancados (35-65 % da superfície é afetada)  
0: destacamento ainda maior do que da classificação 1 (>65 % do revestimento é arrancado).

Neste trabalho foi utilizado um kit de aderência fornecido pela Omicron, modelo 185, série 1006. Os revestimentos foram analisados após o teste em microscópio óptico da marca Leica, modelo DM 4000 M.

Complementarmente, utilizou-se da técnica de espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX) para análise elementar dos revestimentos. Trata-se de uma análise realizada pela medição de energia e intensidade de distribuição de sinais de raio x gerados por um feixe de elétrons focado no espécime. O equipamento utilizado está acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Hitachi, modelo TM3030 de bancada e operação em baixo vácuo. Os dados foram obtidos a partir de aquisição de 100 s, com aceleração de voltagem de 15 kV.

### **3.4.5 Teste de degradação térmica**

As placas metálicas recobertas pelos polímeros híbridos foram submetidas a aquecimento em diferentes temperaturas, com o objetivo de observar possíveis mudanças de cor e destacamentos dos revestimentos. Os testes de degradação térmica foram realizados em forno elétrico com controle digital de temperatura, modelo F6,7-2, marca Maqlabor, nas temperaturas de 200, 400 e 600 °C na presença de ar, por 1 hora.





## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho estão apresentados e discutidos neste capítulo. Este capítulo está dividido em seções, seguindo a ordem em que o trabalho foi realizado. Primeiramente estão apresentados dados de ensaios de caracterização dos componentes básicos desse trabalho, poliestireno e ML33. Após isso, estão discutidos os resultados das reações de síntese utilizadas para definir a proporção mais adequada de orgânico/inorgânico. Em seguida, são apresentadas as caracterizações das reações feitas pelas Rotas 1 e 2, sendo então caracterizado o produto que evidenciou as melhores propriedades físico-químicas e proposto o mecanismo de reação que o formou. No último item do capítulo são abordados os resultados de aplicação dos produtos como revestimentos.

### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS**

#### **4.1.1 Caracterização do poliestireno e do oligossilazano ML33**

Para facilitar a interpretação dos resultados que serão descritos ao longo do Capítulo 4, nessa seção são apresentadas as características físico-químicas do poliestireno e seu monômero de origem estireno, do ML33 e do ML33 pós-reação com catalisador de Pt. Os resultados estão divididos em dois subcapítulos, sendo o primeiro com a caracterização do estireno e do poliestireno, e o segundo com a do ML33 e ML33r.

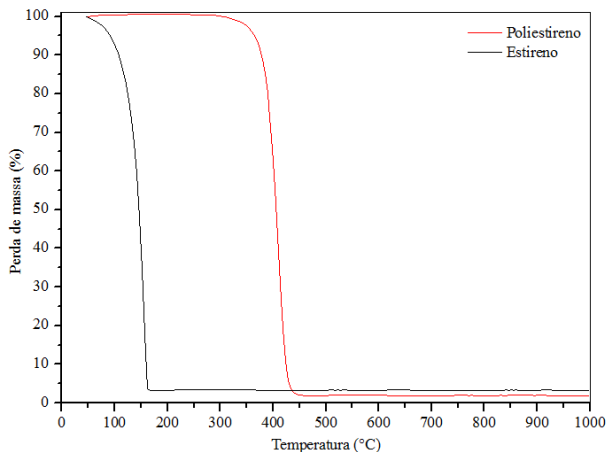
##### **4.1.1.1 TGA, FTIR e RMN do Estireno e Poliestireno**

O poliestireno caracterizado nessa seção foi sintetizado por polimerização em solução com iniciador AIBN, conforme Rota 2, e foi usado como padrão para comparação dos resultados de todas as sínteses.

As primeiras análises efetuadas foram de TGA até 1000 °C, à taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera controlada de N<sub>2</sub>. As curvas de degradação térmica do estireno e do OS estão representadas na Figura 17. O estireno tem seu ponto de ebulição em 145 °C, fato que pode ser comprovado pela temperatura de degradação exibida no gráfico. Com base nas curvas de TGA, é possível perceber que a degradação do PS começa em aproximadamente 300 °C e se estende até cerca de 430 °C, onde a perda de massa chegou aos 98 %, alcançando os 100 % por volta dos 500 °C. Essa degradação ocorre devido a decomposição de gases e compostos voláteis, levando a uma mistura de compostos de baixa

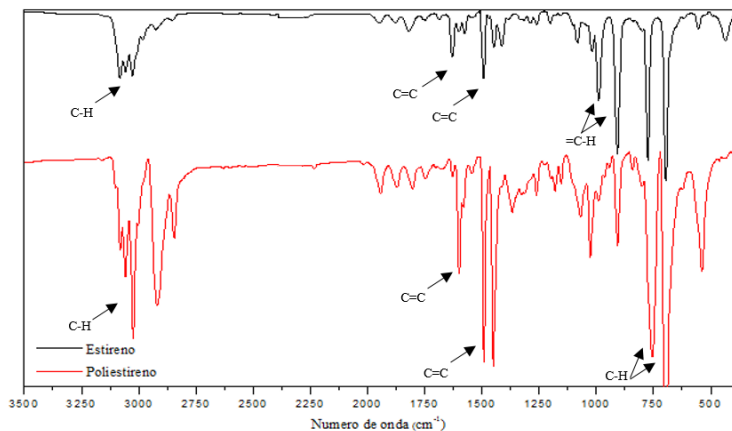
massa molecular, como o estireno (40 %), tolueno (2,4 %), metil estireno (0,5 %) entre outros produtos (ASALETHA; KUMARAN; THOMAS, 1998).

Figura 17 - Gráfico de TGA de estireno e poliestireno



Além das análises de TGA, estireno e PS também foram caracterizados por FTIR, a fim de observar os picos vibracionais desses compostos. Os espectros gerados entre 3500-400  $\text{cm}^{-1}$  com os principais picos identificados podem ser conferidos na Figura 18.

Figura 18 - Espectros FTIR de estireno e poliestireno entre 3500-400  $\text{cm}^{-1}$ .



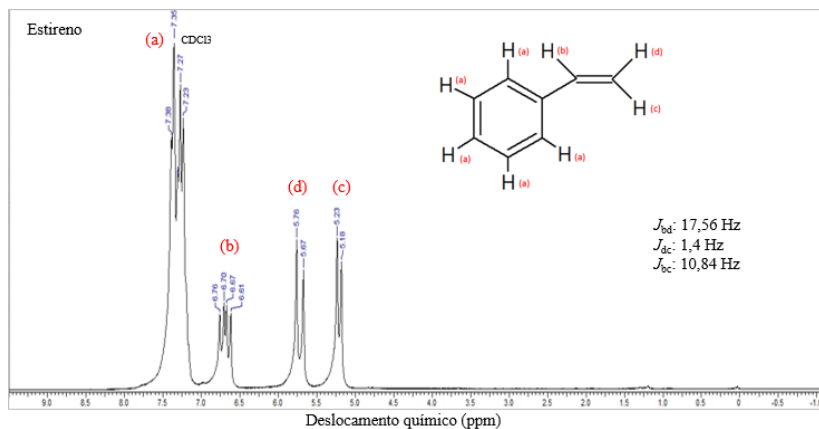
A região entre 3200 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  representa a área de estiramento C-H. Há três picos bem visíveis em 3081, 3060, 3026  $\text{cm}^{-1}$  em ambos os espectros, que correspondem a absorções das vibrações do estiramento aromático C-H. As bandas em 2917 e 2842  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de PS provêm dos grupos metilênicos  $-\text{CH}_2$ . As bandas que aparecem entre 1946 e 1683  $\text{cm}^{-1}$  dizem respeito aos anéis aromáticos monossustituídos, que são comumente encontrados na região 2000-1665  $\text{cm}^{-1}$ . É possível identificar três picos que representam ligações C=C vinílicas, em 1631, 1601 e 1571  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que no espectro de estireno o pico em 1631  $\text{cm}^{-1}$  aparece com muito mais intensidade do que os outros, e no caso do PS a vibração em 1601  $\text{cm}^{-1}$  é mais evidente. As absorções entre 1496 e 1413  $\text{cm}^{-1}$  também representam ligações C=C, mas provenientes do anel aromático. A região 1300-900  $\text{cm}^{-1}$  é comumente citada como a impressão digital de um composto. No espectro de estireno, ligações C-H vinílicas podem ser vistas em 992 e 902  $\text{cm}^{-1}$ , e bandas intensas de monossustituído em 774 e 700  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro de PS há duas bandas muito próximas na região 900-675  $\text{cm}^{-1}$ , mais precisamente em 752 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , que são características do padrão de substituição aromática (OLMOS; MARTIN; GONZÁLEZ-BENITO, 2014; PAVIA et al., 2010a).

Além das análises de TGA e FTIR, estireno e PS também foram caracterizados por RMN. Os resultados obtidos estão de acordo com a base de dados da SDBS (*Spectral Database for Organic Compounds - National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*), 2015. São apresentados a seguir os deslocamentos químicos do  $\text{RMN}^1\text{H}$  de estireno (Tabela 5) e PS (Tabela 6) e suas respectivas identificações, juntamente com os espectros dos compostos nas Figuras 19 (estireno) e 20 (PS).

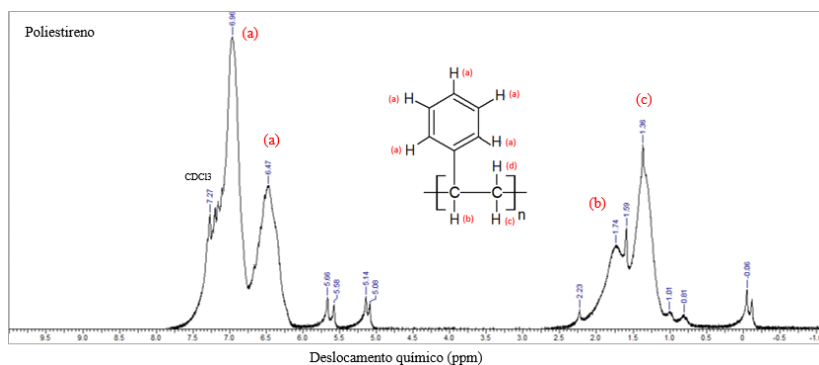
No espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de estireno os deslocamentos na região entre 7,38 e 7,23 correspondem aos H do anel aromático, enquanto que os entre 6,76 e 6,61 se referem a ligação anel aromático-C-H. Na região 5,76-5,18 encontram-se os H ligados à C=C (PAVIA et al., 2010b).

Tabela 5 - Identificação dos deslocamentos químicos do  $\text{RMN}^1\text{H}$  de estireno

| <b>Deslocamento Químico (ppm)</b> | <b>Identificação</b> |
|-----------------------------------|----------------------|
| 7,38-7,23                         | Ar-H (a)             |
| 7,27                              | $\text{CDCl}_3$      |
| 6,76-6,61                         | Ar-C-H (b)           |
| 5,76-5,67                         | =C-H (d)             |
| 5,23-5,18                         | =C-H (c)             |

Figura 19 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de estireno e as constantes de acoplamento (*J*).Tabela 6 - Identificação dos deslocamentos químicos do RMN <sup>1</sup>H de PS.

| Deslocamento Químico (ppm) | Identificação     |
|----------------------------|-------------------|
| 7,42-6,2                   | Ar-H (a)          |
| 7,27                       | CDCl <sub>3</sub> |
| 2,23-1,59                  | Ar-C-H (b)        |
| 1,36-0,81                  | H-C-H (c)         |

Figura 20 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H de PS.

No espectro de RMN <sup>1</sup>H de PS são observados picos na região 7,5-6,2 ppm, a qual é correspondente aos hidrogênios aromáticos. Além disso, é possível perceber picos na região entre 5,66 e 5,08 ppm, os

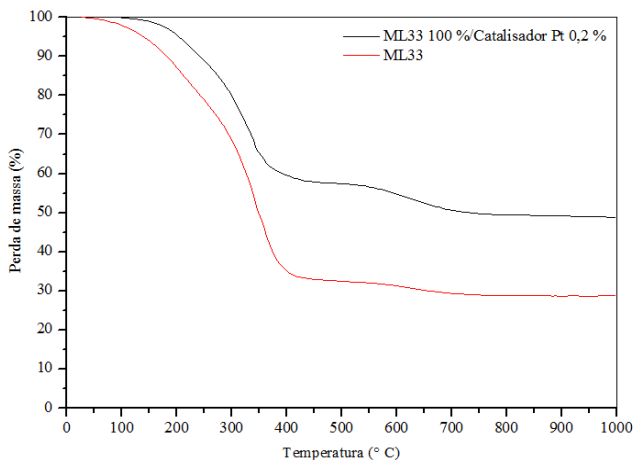
quais são provenientes dos hidrogênios das ligações vinílicas do estireno, indicando que há monômero residual na amostra. Os deslocamentos abaixo de 2,5ppm são característicos dos hidrogênios alifáticos, sendo que a região esperada para os metilênicos é entre 1,3-0,7 ppm. Dessa maneira, pode-se perceber picos de C-H entre 2,23 e 1,59 ppm e ligações CH<sub>2</sub> entre 1,36 e 0,81 ppm (BEVINGTON; HUCKERBY, 2006; BIANCHI, 2011; SATOH; AOSHIMA; KAMIGAITO, 2008; WRIGHT; CHIROWODZA; PASCH, 2012).

#### 4.1.1.2 TGA, FTIR e RMN do oligossilazano puro (ML33) e pós-reação com catalisador de Pt (ML33r)

Assim como o PS e o estireno, os precursores inorgânicos ML33 e ML33r foram caracterizados por análises de TGA, FTIR e RMN. Os resultados de TGA apontaram que houve diminuição da perda de massa do ML33 após reação, mas que o tempo de reação não alterou a decomposição. Dessa forma, foi possível concluir que o tempo de reação não interfere nas propriedades térmicas do ML33, mas sim a presença do catalisador de Pt. Já as análises de FTIR e RMN <sup>1</sup>H não apontaram nenhuma mudança na composição e estrutura do oligossilazano.

Podem ser visualizados na Figura 21 as curvas de degradação do ML33 e ML33r (ML33 100 %/Catalisador de Pt 0,2 %) até 1000 °C, a taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob fluxo de N<sub>2</sub>.

Figura 21 - Gráfico de TGA do ML33 e ML33r.

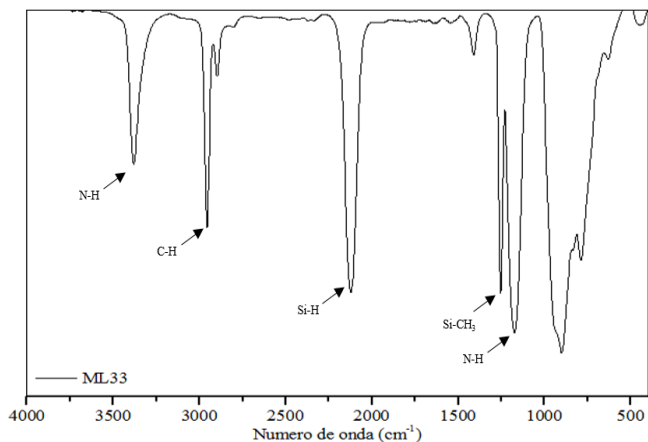


A partir do gráfico de TGA, é possível concluir que a decomposição do ML33 ocorre em três etapas principais: (1) antes dos 200 °C, com perda de massa de cerca de 5 %, correspondente a oligômeros de baixa massa molecular; (2) entre 200 e 400 °C, pela perda de oligômeros voláteis e evolução de amônia (TRASSL, et al., 2000); (3) entre 500 e 700 °C, pela transformação dos polímeros em cerâmica, que é caracterizada pela degradação dos substituintes orgânicos e liberação de metano, hidrocarbonetos voláteis, produtos voláteis em decomposição contendo Si, H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> (FLORES et al., 2013).

A massa residual do ML33 puro foi de 28,75 % (perda de massa de 71,25 %). Já a massa residual de ML33r foi de 51,19 % (perda de massa de 48,81 %), valor 22,4 % maior do que o ML33 puro. Resultado similar para o ML33 puro foi obtido por Flores et al. (2013), com 71% de perda de massa. Abarca (2014) obteve 66,9% de perda de massa para o ML33 reagido com catalisador de Pt e peróxido de dicumila (DCP), valores superiores de perda de massa em relação ao ML33r sintetizado no presente trabalho. A redução da perda de massa do ML33 demonstra que a aplicação de catalisador de Pt propicia reações de reticulação, levando ao aumento da massa molar.

O ML33 e o ML33r foram então caracterizados por FTIR, mas não foram constatadas distinções entre os espectros. Dessa forma, o FTIR do ML33 encontra-se abordado na Figura 22.

Figura 22 - Espectro FTIR do oligossilazano ML33 entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>.



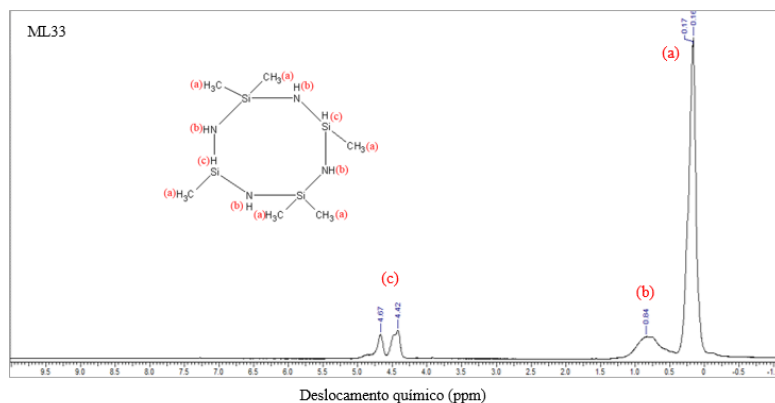
O espectro FTIR do ML33 exibe bandas bem definidas que confirmam sua composição. A ligação N-H é representada pelas bandas em 3380 e 1176  $\text{cm}^{-1}$ , de estiramento e dobramento, respectivamente. Em 2950  $\text{cm}^{-1}$  há sinal correspondente ao estiramento C(sp<sup>3</sup>)-H. A ligação Si-H aparece em 2125  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que a banda de Si-CH<sub>3</sub> é encontrada em número de onda 1250  $\text{cm}^{-1}$  (ABARCA, 2014; FLORES et al., 2013; TRASSL, et al., 2000).

Para melhor compreensão da estrutura química, foram realizados ensaios de RMN<sup>1</sup>H do ML33. A Tabela 7 dispõe os deslocamentos químicos presentes no espectro e suas devidas interpretações, feitas com base em trabalhos correlatos, como os de Abarca (2014), Flores et al. (2013) e Trassl (2001), além de literatura específica de espectroscopia por RMN, de Pavia et al. (2010). O espectro de RMN<sup>1</sup>H está apresentado na Figura 23.

Tabela 7 - Identificação dos deslocamentos químicos do RMN<sup>1</sup>H do oligossilazano ML33.

| Deslocamento Químico (ppm) | Identificação          |
|----------------------------|------------------------|
| 5,0-4,3                    | Si-H(c)                |
| 0,84                       | Si-NH-Si (b)           |
| 0,17-0,16                  | Si-CH <sub>3</sub> (a) |

Figura 23 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do oligossilazano ML33.



A fórmula estrutural proposta de ML33 com a demarcação dos hidrogênios está apresentada junto ao espectro de RMN<sup>1</sup>H. De acordo com estudos feitos por Trassl (2001), os deslocamentos químicos

entre 5,25 e 4,27 ppm correspondem ao hidrogênio presente em ligações Si-H, entre 1,2 e 0,6 ppm em ligações Si-NH-Si e entre 0,6 e -0,15 ppm em ligações Si-CH<sub>3</sub>, estando de acordo com os deslocamentos encontrados no presente trabalho.

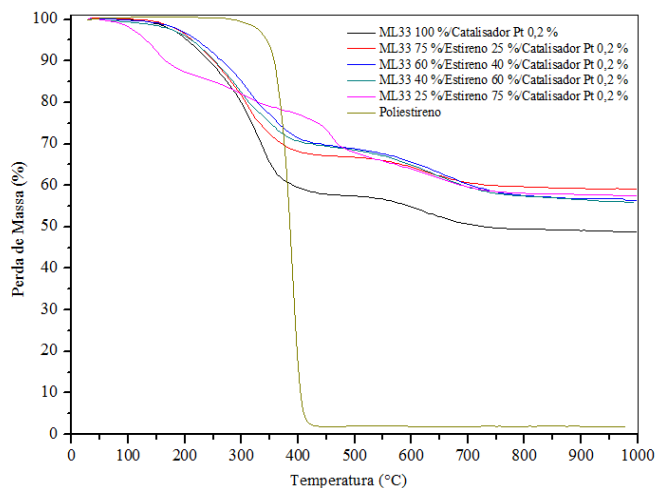
Após a apresentação das caracterizações do monômero estireno, do poliestireno e do precursor inorgânico ML33, nas próximas seções desse capítulo será abordada a síntese do polímero híbrido orgânico-inorgânico.

#### 4.1.2 Definição da proporção de orgânico/inorgânico para síntese de polímeros híbridos

Conforme escrito na metodologia desse trabalho, foram realizados experimentos iniciais variando a concentração de precursor inorgânico e monômero orgânico. As reações realizadas nessa etapa resultaram em produtos viscosos, de cor levemente amarelada. Nessa seção são apontadas considerações sobre os resultados de TGA dos polímeros resultantes dessas reações.

Na Figura 24 estão apresentadas as curvas de degradação térmica até 1000 °C a taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> dos produtos obtidos nas reações de 5 h com variação de composição, conforme Tabela 2.

Figura 24 - Curvas de TGA dos produtos das reações de 5 h de ML33/Estireno/Catalisador de Pt com variação de proporção.





Como já era esperado, o estireno puro não reagiu com a adição de catalisador de Pt, pois o monômero não apresenta ligações Si-H em sua composição, portanto não há hidrossililação. Isto foi constatado pois caso alguma reação de reticulação tivesse ocorrido, restaria produto após a reação, no entanto, o monômero acabou sendo arrastado durante a extração do solvente, indicando que o mesmo permaneceu com baixa massa molecular.

A composição ML33 25 %/Estireno 75% não seguiu o comportamento das outras curvas. Observa-se que sua degradação começou ainda em aproximadamente 100 °C, temperatura muito próxima de evaporação do tolueno (110 °C), indicando que provavelmente uma pequena quantidade de solvente ficou retida no material mesmo após a extração a vácuo.

De acordo com as curvas de TGA, os melhores resultados foram obtidos com as composições ML33 75%/Estireno 25%, ML33 60%/Estireno 40% e ML33 40%/Estireno 60%, pois elas seguiram o comportamento de degradação do ML33, mas com 57,47, 56,80 e 55,91% respectivamente, de massa residual, valores muito semelhantes entre si, mas maiores do que do ML33 100% reagido com catalisador (51,19%). O maior rendimento em massa pode ser devido a reações de reticulação da parte inorgânica, que aprisiona o estireno em uma rede, elevando sua temperatura de degradação (JOSÉ; PRADO, 2005).

De forma a investigar a influência da fração orgânica no comportamento térmico dos materiais, fez-se um cálculo teórico da perda de massa dos polímeros depois de aquecidos a 1000 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> considerando que a composição do produto final fosse igual a inicial. Assumiram-se os percentuais de perda de massa obtidos para ML33r e poliestireno como valores teóricos base para todas as composições de inorgânico/orgânico. A comparação entre os valores teóricos e reais podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores teóricos e reais de perda de massa a 1000 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> das reações com variação de proporção de orgânico/inorgânico.

| <b>Amostra</b>                | <b>Perda de massa teórica (%)</b> | <b>Perda de massa real (%)</b> |
|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| ML33 100 % (ML33r)            | 48,81                             | 48,81                          |
| ML33 75 %/Estireno 25 %       | 63,39                             | 40,86                          |
| ML33 60 %/Estireno 40 %       | 70,71                             | 43,20                          |
| ML33 40 %/Estireno 60 %       | 80,48                             | 44,09                          |
| ML33 25 %/Estireno 75 %       | 87,80                             | 42,53                          |
| Estireno 100 % (Poliestireno) | 100                               | 100                            |

Os resultados permitem concluir que houve interação entre as frações orgânica e inorgânica durante a reação, pois a perda de massa real é menor do que a teórica. No entanto, as perdas de massa ficaram dentro de uma estreita faixa, entre 40,86 e 44,09 %.

A partir desses resultados decidiu-se adotar a composição ML33 40%/Estireno 60% como proporção padrão para os experimentos seguintes, uma vez que como os demais, apresentou indícios de interação entre as fases orgânica e inorgânica, porém apresentou perda de massa similar às reações em que foram aplicadas maiores quantidades de ML33. Adicionalmente, a disponibilidade de estireno para a condução do presente trabalho era maior do que de ML33, pois o mesmo é adquirido no mercado local. Utilizando a proporção ML33 40 %/Estireno 60%, esperou-se que produtos com boas características cerâmicas pudessem ser sintetizados mesmo aplicando maior proporção de parte orgânica.

#### **4.1.3 Aspectos visuais dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos resultantes das sínteses feitas pelas Rotas 1 e 2**

Antes de começar a apresentação e discussão das características físico-químicas dos produtos sintetizados, são mostrados os aspectos visuais desses materiais na Tabela 9. As particularidades dos materiais resultantes em cada reação foram levadas em conta ao longo das reações de síntese, tendo em vista que essa é uma importante observação, tendo em vista que alterações físicas (mudanças de cor e de estado) podem indicar a ocorrência de reação química.

Tabela 9 - Aspectos visuais dos materiais sintetizados pelas Rotas 1 e 2.

| Composição   | Tempo de reação (h) | Aspectos visuais               |
|--|---------------------|--------------------------------|
| <b>ROTA 1</b>  |                     |                                |
| ML33 100 %/ Catalisador de Pt 0,2 %  | 5                   | Líquido viscoso, amarelo claro |
| ML33 100 %/ Catalisador de Pt 0,2 %  | 48                  | Líquido viscoso, amarelo claro |
| Estireno 100 %/Catalisador de Pt 0,2 %   | 5                   | Não reagiu                     |
| Estireno 100 %/Catalisador de Pt 0,2 %   | 48                  | Não reagiu                     |
| Estireno 60 %/ML33 40 % /Catalisador de Pt 0,2 %   | 5                   | Líquido viscoso, amarelo claro |
| Estireno 60 %/ML33 40 % /Catalisador de Pt 0,2 %   | 10                  | Líquido viscoso, amarelo claro |
| Estireno 60 %/ML33 40 % /Catalisador de Pt 0,2 %   | 48                  | Sólido, amarelo claro          |
| <b>ROTA 2</b>  |                     |                                |
| Estireno 100 %/AIBN 0,015 mol.mol <sup>-1</sup> estireno                                   | 5                   | Sólido, branco                 |
| Estireno 60 %/ML33 40 % /Catalisador de Pt 0,2 %/AIBN 0,015 mol.mol <sup>-1</sup> estireno | 5                   | Líquido viscoso, branco        |
| Estireno 60 %/ML33 40 % /Catalisador de Pt 0,2 %/AIBN 0,015 mol.mol <sup>-1</sup> estireno | 48                  | Sólido, amarelo claro          |
| Estireno 60 %/ML33 40 % /AIBN 0,015 mol.mol <sup>-1</sup> estireno                         | 48                  | Sólido, branco                 |

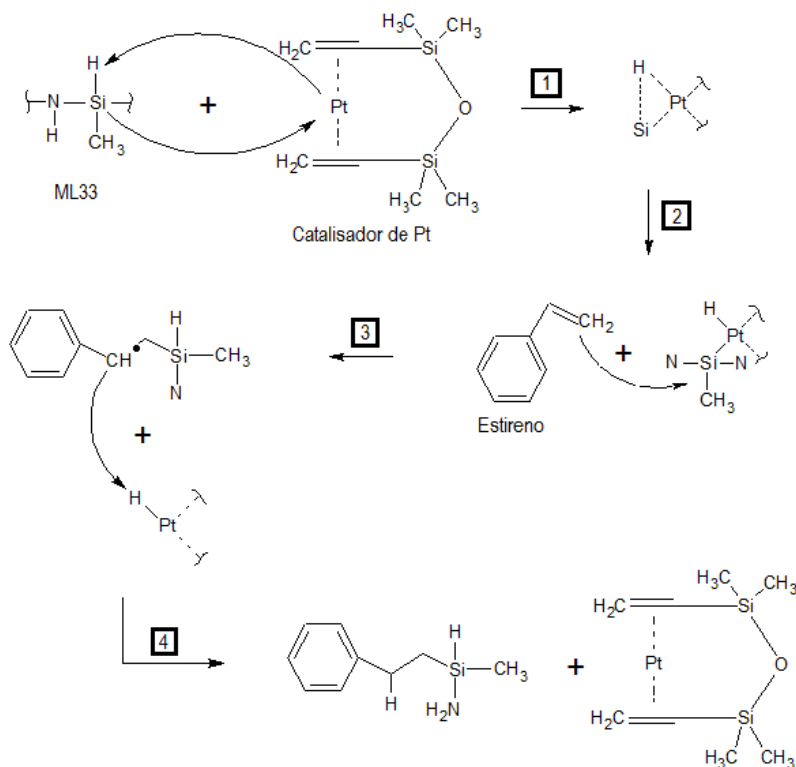
#### 4.1.4 Caracterização dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos obtidos através da Rota 1

Nessa seção estão apresentados os resultados das caracterizações dos polímeros obtidos a partir da Rota 1. Conforme citado na metodologia, nesse método de síntese o objetivo era a obtenção de um material híbrido por meio de reação de hidrossilação

facilitada pelo uso de catalisador de Pt. Com base nas estruturas químicas dos compostos aplicados e em estudos feitos por Marciniec (2009) foi proposto um mecanismo de reação (Figura 25) com suas respectivas etapas, de modo a demonstrar de que forma ocorreria a hidrossililação entre o ML33 e o estireno.

A primeira etapa do mecanismo de hidrossililação consiste na formação de uma estrutura penta-coordenada entre uma molécula de ML33 com o complexo de Pt, apresentando o Si como átomo central. A etapa passa por um estado de transição onde há a formação da ligação Pt-H, rompimento da ligação Si-H e formação da ligação Pt-C (1). As etapas (2) e (3) acontecem quase que simultaneamente. A ligação dupla do grupamento vinílico do estireno ataca o Si que apresenta uma densidade de carga positiva. Consequentemente há a formação de carbocátion no carbono vinílico vizinho ao da ligação C-Si formada. Assim ocorre a formação e rompimento das ligações C---H---Pt, passando por um segundo estado de transição de alta energia. Na quarta e última etapa do processo (4), tem-se o retorno do complexo metálico ao seu estado inicial e a formação do híbrido ML33-Estireno através da reação de adição por hidrossililação.

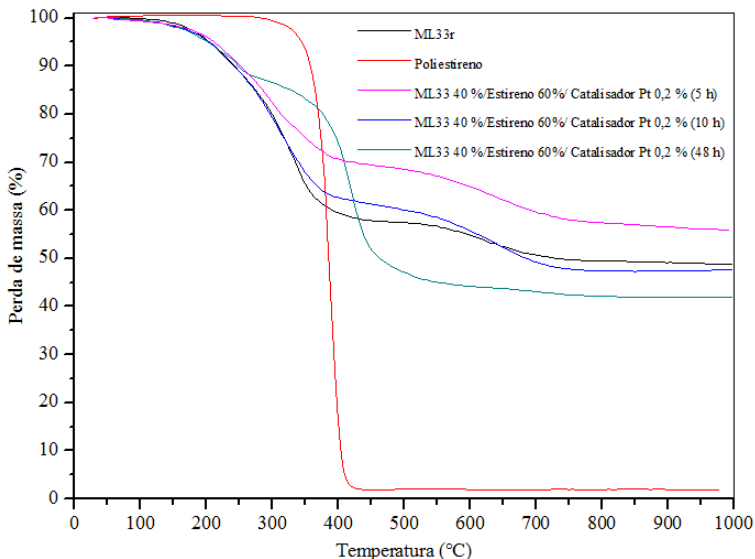
Figura 25 - Mecanismo de reação de hidrossililação de estireno e ML33 com auxílio de catalisador de Pt



Tendo em vista o mecanismo proposto e as ligações esperadas para que isso aconteça, foram feitas as caracterizações físico-químicas dos materiais sintetizados, que podem ser conferidas ao longo do capítulo.

Como explanado anteriormente, as reações de ambas as rotas foram feitas em períodos entre 5 e 48 horas. Na Figura 26 é apresentado gráfico de TGA das reações correspondentes à rota 1, feitas em tempos de 5, 10 e 48 horas. As curvas de TGA do PS e do ML33 (pós-reação com catalisador de Pt) também estão expostas, como fator de comparação.

Figura 26 - Gráfico de TGA das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de reação de 5, 10 e 48 h.



A reação de 48 h teve massa residual de 41,86 %, porém a curva de degradação apresentou comportamento distinto em relação às demais, indicando que houve interação física ou química entre as porções orgânica e inorgânica. Observando as curvas de degradação é possível perceber que ocorreram duas etapas principais: entre 200 e 300 °C, e entre 300 e 400 °C, quando a perda de massa começou a estabilizar. No entanto, analisando-se a derivada da curva por meio de cálculo em software, pode-se notar que a decomposição do produto dessa reação ocorreu em quatro etapas: a primeira, antes dos 200 °C, a segunda entre 220 e 230 °C, a terceira entre 233 e 245 °C e a quarta, mais intensa, começou em 297 °C e terminou em 414 °C. É possível notar que na terceira etapa de degradação houve menos perda de massa do que nas outras reações, mantendo a massa estável entre 245 e 297 °C, fato que pode acontecer devido a formação de uma barreira protetora contra a degradação térmica da parte orgânica, causada pela presença de Si no precursor, o que leva ao aumento da temperatura de decomposição do material (SONG *et al.*, 2008).

É possível perceber que a reação de 10 h apresentou comportamento semelhante ao ML33 quando submetida ao aumento de

temperatura. Caso houvesse algum tipo de ligação entre o estireno e o ML33, seria esperado que houvesse alguma diferença no comportamento da curva. O produto obtido da reação de 5 h teve desempenho semelhante ao da reação de 10 h ao ser submetido ao aumento de temperatura, mas teve massa residual de 55,91 % em 1000 °C.

A partir do gráfico de TGA foi possível perceber uma tendência de degradação das curvas, sendo que tempos maiores de reação levaram a maiores perdas de massa. Foram então calculadas as perdas de massa teóricas das reações, considerando que ao fim delas a relação de orgânico/inorgânico, 40 % de ML33 e 60 % de estireno, fosse mantida. Na Tabela 10 podem ser observados os percentuais de perda de massa calculados e os reais após aquecimento até 1000 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Tabela 10 - Valores teóricos e reais de perda de massa em 1000 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de 5, 10 e 48 h.

| Amostra       |      | Perda de massa teórica (%) | Perda de massa real (%) |
|---------------|------|----------------------------|-------------------------|
| ML33r         |      | 48,81                      | 48,81                   |
| Poliestireno  |      | 100                        | 100                     |
| ML33 40 %     | 5 h  |                            | 44,09                   |
| Estireno 60 % | 10 h | 80,48                      | 52,41                   |
|               | 48 h |                            | 58,14                   |

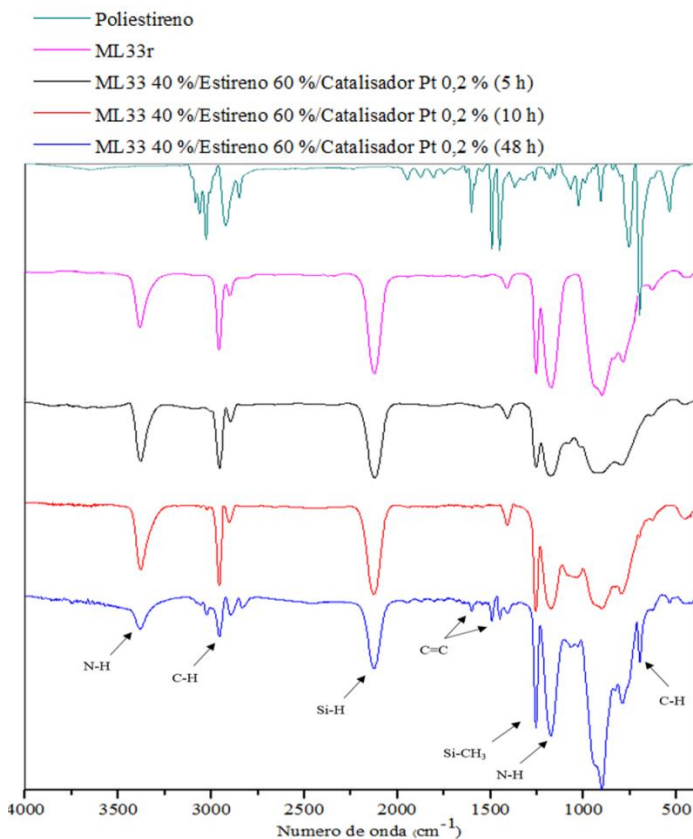
Como as curvas de degradação das reações de 5 e 10 h apresentaram o mesmo comportamento do ML33r e perda de massa muito menor do que a teoricamente esperada, é provável que a quantidade de ML33 no produto final fosse maior do que 40 %. Caso houvesse alguma diferença na curva, como a existência de mais picos de perda de massa ou prolongamentos nos existentes, seria possível afirmar que existem indícios de reação entre o ML33 e o estireno. Portanto, a menor massa residual obtida na reação de 48 h, além da curva de degradação distinta da do ML33r, são indicativos da presença de PS no produto.

Assim sendo, com base nos resultados de TGA é possível concluir inicialmente que tempos prolongados de reação (48 h) levaram a maior interação entre as frações orgânica e inorgânica, havendo elevação da temperatura de degradação. Esse comportamento pode ser devido ao aprisionamento do estireno na rede inorgânica formada pelo precursor inorgânico. A maior presença da parte orgânica no produto

está relacionada a menor massa residual obtida pela reação de 48 h em reação às de 5 e 10 h, pois o estireno/PS tem menor resistência térmica do que o precursor inorgânico, logo, a presença de maiores concentrações de estireno/PS no material híbrido tende a resultar em menores quantidades de massa residual (COAN, 2014).

Foram então realizadas análises de FTIR a fim de verificar quais grupos funcionais estão presentes, com o objetivo de caracterizar quimicamente os polímeros sintetizados. Na Figura 27 constam os espectros FTIR das reações de 5, 10 e 48 h.

Figura 27 - Espectros FTIR das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de reação de 5, 10 e 48 h.





Analisando a Figura 27 é possível constatar que no espectro da reação de 5 h estão presentes todas as bandas características do ML33, mas não há nenhum sinal de absorbâncias provenientes do PS. As bandas características do ML33 são: N-H ( $3380$  e  $1176\text{ cm}^{-1}$ ), C(sp<sup>3</sup>)-H ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ), Si-H ( $2125\text{ cm}^{-1}$ ) e Si-CH<sub>3</sub> ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) (FLORES *et al.*, 2013; TRASSL, *et al.*, 2000). A ausência de sinais de PS leva a crer que ele não reagiu e acabou sendo arrastado pelo tolueno durante sua extração a vácuo. A reação de 10 h apresentou o mesmo comportamento da reação de 5 h, mas pode-se perceber uma banda alargada entre  $1110$  e  $1005\text{ cm}^{-1}$ , que fica dentro da faixa atribuída a ligações =C-H ( $1350$ - $1000\text{ cm}^{-1}$ ) e a estiramentos C-N ( $1120$ - $1030\text{ cm}^{-1}$ ) (LAMBERT, 1987; PAVIA *et al.*, 2010a).

No espectro da reação de 48 h, além das bandas típicas do ML33, podem ser observadas várias bandas que indicam a presença de estireno e PS na amostra. Essas bandas estão nos números de onda  $1601\text{ cm}^{-1}$  (C=C vinílico do estireno),  $1496$ ,  $1450$  e  $1413\text{ cm}^{-1}$  (C=C aromático) e  $700\text{ cm}^{-1}$  (C-H dobramento fora do plano). Além disso, pode-se observar a formação de duas bandas em  $1069$  e  $1028\text{ cm}^{-1}$ . A presença de bandas nessa região nas reações de 10 e 48 h podem indicar a formação de ligações C-N ou ser banda típica do PS, e a comprovação da origem dessas bandas só é possível com a investigação aprofundada da estrutura dos materiais (PAVIA *et al.*, 2010a).

Dessa maneira, é válido afirmar que a presença de bandas de PS, a diminuição na intensidade das bandas de Si-H e de N-H em relação às outras bandas do mesmo espectro e a possível formação de ligações C-N dão indícios de que vários tipos de reação podem estar ocorrendo concomitantemente.

Em trabalhos desenvolvidos por Skoda-földes, Kollár e Heil (1991) e Nyczyk *et al.*, (2012) que testaram a reação de hidrossililação com catalisadores de Pt também obtiveram melhores resultados quando foram usados tempos mais longos de reação (acima de 4 h). Para o segundo, que testou a hidrossililação em vinilpolissiloxanos, as reações de reticulação aconteceram dentro de 24 h, havendo decaimento nas horas seguintes. A partir de análise dos resultados de FTIR pode-se afirmar que tempos mais longos de reação levam a maior interação entre as partes orgânica e inorgânica, seja ela física ou química, pois há o aparecimento dos sinais oriundos do estireno e do PS no espectro de 48 h, diferentemente dos espectros de 5 e 10 h.

No entanto, a técnica de FTIR não é suficiente para comprovar esse tipo de interação, a partir dela é possível determinar a composição do material, mas não se há ligação entre as moléculas provenientes das

frações orgânica e inorgânica. Desse modo, buscando elucidar a estrutura química dos materiais sintetizados bem como as reações envolvidas, foram realizadas análises de RMN  $^1\text{H}$ .

Os deslocamentos químicos identificados (Tabela 11) e os espectros de RMN  $^1\text{H}$  das reações de 5, 10 e 48 h (Figura 28) podem ser conferidos abaixo. Os hidrogênios das reações de 5 e 10 h aparecem identificados nas estruturas do ML33 e do PS, enquanto que os da reação de 48 h foram destacados na estrutura proposta na Figura 25 e na estrutura do PS. Isso porque os resultados de TGA e FTIR apontam que o mecanismo de reação sugerido pode ter mais claramente ocorrido nessas condições (reação de 48 h).

Figura 28 - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de reação de 5, 10 e 48 h.

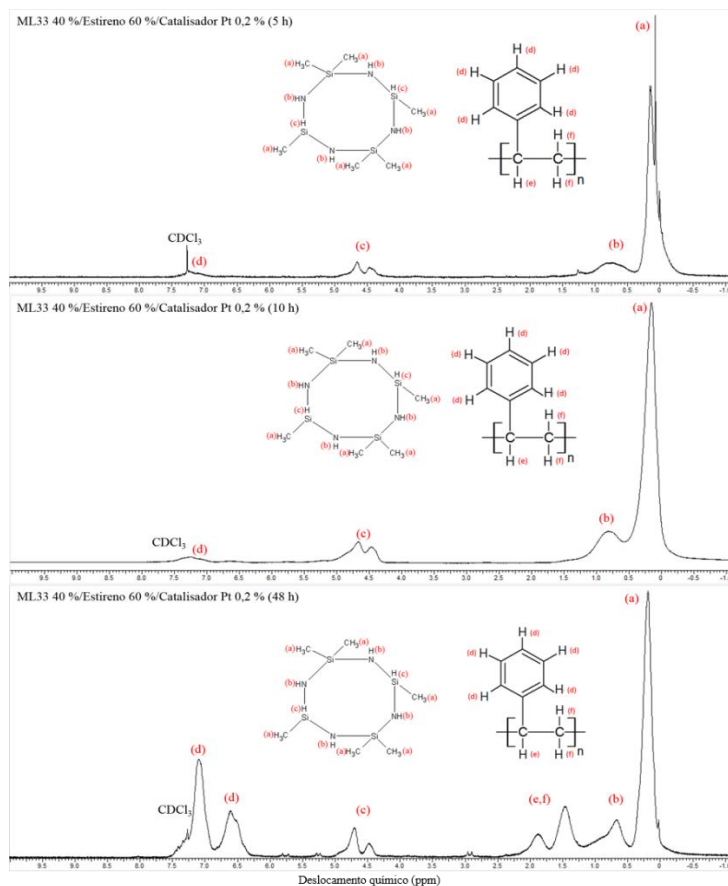


Tabela 11 - Identificação dos deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 % em tempos de reação de 5, 10 e 48 h.

| Deslocamento Químico (ppm) | Identificação         |
|----------------------------|-----------------------|
| 7,5-6,3                    | Ar-H (d)              |
| 7,27                       | $\text{CDCl}_3$       |
| 5,0-4,4                    | Si-H (c)              |
| 1,87-1,46                  | -C-H e H-C-H (e,f)    |
| 0,82-0,68                  | Si-NH-Si (b)          |
| 0,16-0,02                  | Si- $\text{CH}_3$ (a) |

Nas reações de 5 e 10 h pode-se perceber uma formação de picos muito próximos (quase imperceptível) na região de 7,5-7,0 ppm, que correspondem aos hidrogênios do anel aromático do PS (BEVINGTON; HUCKERBY, 2006; BIANCHI, 2011; SATOH; AOSHIMA; KAMIGAITO, 2008; WRIGHT; CHIROWODZA; PASCH, 2012). A região entre 5,0 e 4,4 ppm, correspondente aos picos de Si-H do ML33, são evidenciadas nos três espectros, sendo que no da reação de 48 h eles aparecem mais separados e definidos, indicando que esses hidrogênios podem estar formando ligações. No espectro da reação de 10 h, pode-se notar que o pico de N-H ficou mais intenso em comparação a reação de 5 h, mas na reação de 48 h o pico de N-H em 0,68 ppm aparece ainda mais intenso e definido do que nas outras duas reações. A região entre 0,16-0,02 ppm, indicativa da presença de ligações Si-CH<sub>3</sub>, aparece mais intensa e com somente um grande pico nas reações de 10 e 48 h, diferente da reação de 5 h, em que vários picos podem ser observados (TRASSL, *et al.*, 2000).

É possível observar que em 48 h de reação aparecem picos referentes ao PS, entre 7,5 e 6,3 ppm (Ar-H) e entre 1,87-1,46 (C-H e CH<sub>2</sub>). Sabe-se que a polimerização do estireno pode também ocorrer por iniciação térmica, e até em temperatura ambiente, mesmo que de forma mais lenta (HUI; HAMIELEC, 1972). Portanto, é possível comprovar pelas análises de FTIR e RMN <sup>1</sup>H que houve a formação de PS no polímero híbrido.

Alguns sinais correspondentes a resíduos podem ser observados na região entre 5,82 e 5,24 ppm no espectro da reação de 48 h, sendo que os quais correspondem a resíduos de ligações =C-H do estireno (PAVIA *et al.*, 2010b).

De acordo com os espectros de RMN <sup>1</sup>H é possível concluir que os polímeros produzidos em tempos de reação de 5 e 10 h apresentam apenas picos característicos do ML33. Já no espectro da reação de 48 h há picos do ML33 e de PS, o que reforça as conclusões obtidas com as análises de TGA e FTIR.

#### 4.1.4.1 Conclusões preliminares relativas à Rota 1:

Inicialmente foram feitas reações de polimerização com duração de 5 horas, mas à medida que os materiais sintetizados foram sendo caracterizados, concluiu-se que os resultados não apresentaram indícios de que interações físicas ou químicas ocorreram entre as partes orgânica e inorgânica. O principal fator que foi observado nesses materiais, é de que não puderam ser encontradas novas ligações

químicas ou sinais de estireno e/ou PS nas análises de FTIR e RMN, somente características do ML33 foram encontradas. Ao dobrar o tempo de reação não foram percebidas mudanças na composição, mas as reações de 48 h resultaram em materiais sólidos e com evidências da presença da fração orgânica no polímero. Além disso, a maior definição de picos nas regiões de Si-H e N-H podem indicar que estão ocorrendo reações com esses hidrogênios.

Baseando-se nos resultados obtidos por essa rota de síntese, é possível concluir que após 48 h de reação foram formados materiais com características que indicam a formação de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos.

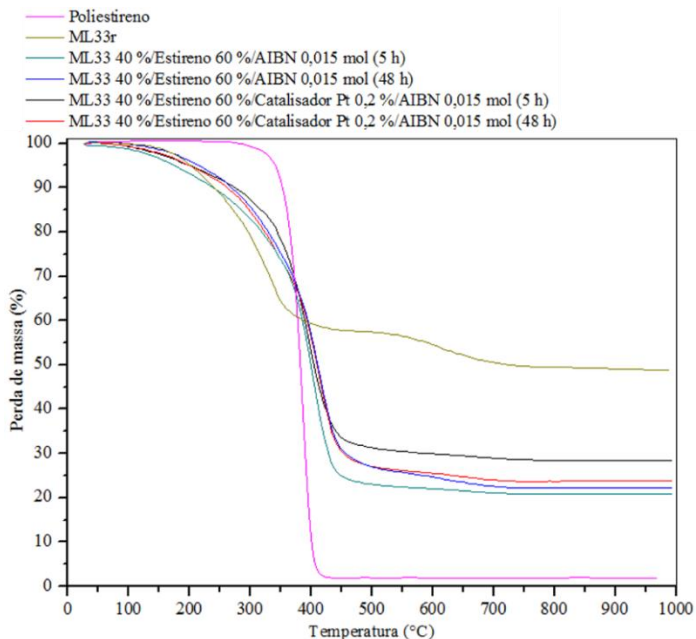
Dessa maneira, decidiu-se adicionalmente testar o uso de iniciador radicalar para polimerizar a fração orgânica, pois com as cadeias de PS em crescimento a interação entre o ML33, o estireno e o PS poderia ser facilitada. Conforme explicado na metodologia desse trabalho, essa nova abordagem foi chamada de Rota 2.

#### **4.1.5 Caracterização dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos obtidos através da Rota 2**

Na síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos pela Rota 2 foi aplicado o iniciador radicalar AIBN para realizar a pré-polimerização do estireno. Após 5 h de reação foi obtido um material com indicativos físico-químicos de formação de polímero híbrido orgânico-inorgânico. Testou-se também a síntese após 48 h, com o objetivo de verificar se existem mudanças no produto com o aumento do tempo de reação, assim como houveram com os polímeros sintetizados pela Rota 1. A reação de 10 h não foi testada devido aos resultados similares que foram obtidos para reações de 5 e 10 h pela Rota 1. Os materiais foram caracterizados por TGA, FTIR e RMN  $^1\text{H}$  e os resultados encontram-se discutidos nessa seção.

Na Figura 29 podem ser observadas as curvas de TGA obtidas nas reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol com e sem catalisador de Pt em tempos de reação de 5 e 48 h.

Figura 29 - Gráfico de TGA das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 %/AIBN 0,015 mol em tempos de reação de 5 e 48 h.



De acordo com o gráfico de TGA pode-se afirmar que o comportamento térmico das reações foi similar entre todas as reações, independentemente do tempo e da presença ou ausência de catalisador de Pt. As massas residuais variaram entre 20,94 % e 28,39 %. É possível constatar apenas uma queda de massa, que começou em aproximadamente 100 °C e se estendeu até os 440 °C, temperatura na qual todas as reações já haviam perdido entre 65 e 75 % da massa total. A partir disso a perda de massa se estabilizou até os 1000 °C.

Na Tabela 12 encontram-se os valores percentuais de perda de massa teóricos e reais após aquecimento até 1000 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>. As perdas de massa teóricas das reações foram calculadas considerando a relação de 40 % de ML33 e 60 % de estireno fosse mantida no produto final. É possível notar que as perdas de massa reais ficaram muito próximas da teórica, não havendo discrepância entre os resultados.

Tabela 12 - Valores teóricos e reais de perda de massa em 1000 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol, com e sem catalisador de Pt 0,2 %, em tempos de 5 e 48 h.

| Amostra   |                     | Perda de massa teórica (%) | Perda de massa real (%) |
|-----------|---------------------|----------------------------|-------------------------|
|           | ML33r               | 48,81                      | 48,81                   |
|           | Poliestireno        | 100                        | 100                     |
|           | AIBN (5 h)          |                            | 79,06                   |
| ML33      | AIBN (48 h)         |                            | 77,77                   |
| 40        | Catalisador de Pt + | 80,48                      | 71,61                   |
| %Estireno | AIBN (5 h)          |                            |                         |
| 60 %      | Catalisador de Pt + |                            | 76,17                   |
|           | AIBN (48 h)         |                            |                         |

Analisando as curvas de TGA e os valores de perda de massa, é possível concluir que tanto o tempo de reação quanto a presença de catalisador de Pt não tiveram influência na degradação térmica dos polímeros sintetizados pela rota 2. Além disso, as curvas tiveram comportamento parecido com o do ML33r e do poliestireno, evidenciando a presença dos dois compostos no produto. As massas residuais, muito próximas da calculada para essas condições, também indicam a presença das frações orgânica e inorgânica no polímero. Desse modo, os resultados de TGA indicam que a pré-polymerização da fração orgânica nas reações de síntese levou a interações físicas ou químicas entre os compostos.

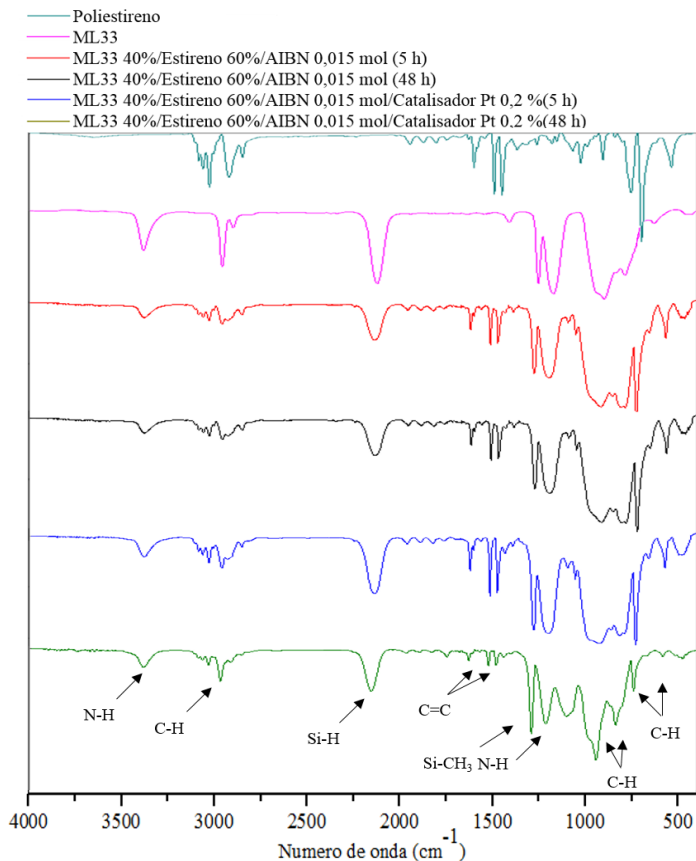
Os produtos das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol/Catalisador Pt 0,2 % em tempos de reação de 5 e 48 h foram então caracterizados por FTIR, com o objetivo de identificar os grupos químicos presentes nos polímeros, conforme Figura 30.

Foram obtidos espectros FTIR similares para todas reações, contendo bandas provenientes das frações orgânica e inorgânica. As bandas típicas do ML33 mais evidentes apareceram nos seguintes números de onda: 3380 e 1176 cm<sup>-1</sup> (N-H), 2950 cm<sup>-1</sup> (C-H), 2125 cm<sup>-1</sup> (Si-H) e 1250 cm<sup>-1</sup> (Si-CH<sub>3</sub>) (FLORES *et al.*, 2013; TRASSL, *et al.*, 2000).

As bandas características do estireno do PS podem ser observadas na região dos anéis aromáticos monossustituídos, 2000–1665 cm<sup>-1</sup>, onde um padrão de picos é encontrado nos números de onda 1950, 1873, 1804 e 1742 cm<sup>-1</sup>, em 1601 cm<sup>-1</sup> (C=C vinílico do estireno), 1496, 1450 e 1413 cm<sup>-1</sup> (C=C aromático) e 700 cm<sup>-1</sup> (C-H dobramento

fora do plano)(OLMOS; MARTIN; GONZÁLEZ-BENITO, 2014; PAVIA *et al.*, 2010a).

Figura 30 - Espectros FTIR das reações de ML33 40 %/Estireno 60 %/Catalisador de Pt 0,2 %/AIBN 0,015 mol em tempos de reação de 5 e 48 h.



Pode também ser vista a formação de bandas entre 1069 e 1028  $\text{cm}^{-1}$ , região característica de ligações C-N e de =C-H, assim como as observadas nos produtos das reações de 10 e 48 h obtidos pela rota 1. Pode-se notar também a redução da intensidade das bandas de N-H e Si-H em relação às outras bandas, principalmente a de N-H. O produto da reação ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol/Catalisador Pt 0,2 % com duração de 48 h apresentou bandas mais definidas do que as



outras reações na região entre 1070 e 795  $\text{cm}^{-1}$ , característica de ligações C-H. Além disso, distintamente das outras reações, não apresentou duas bandas entre 1069 e 1028  $\text{cm}^{-1}$  e sim uma banda mais abaulada, o que indica que mais ligações podem ter sido formadas nessa região, podendo ser correspondentes a C-N, =C-H ou ambas (PAVIA *et al.*, 2010a).

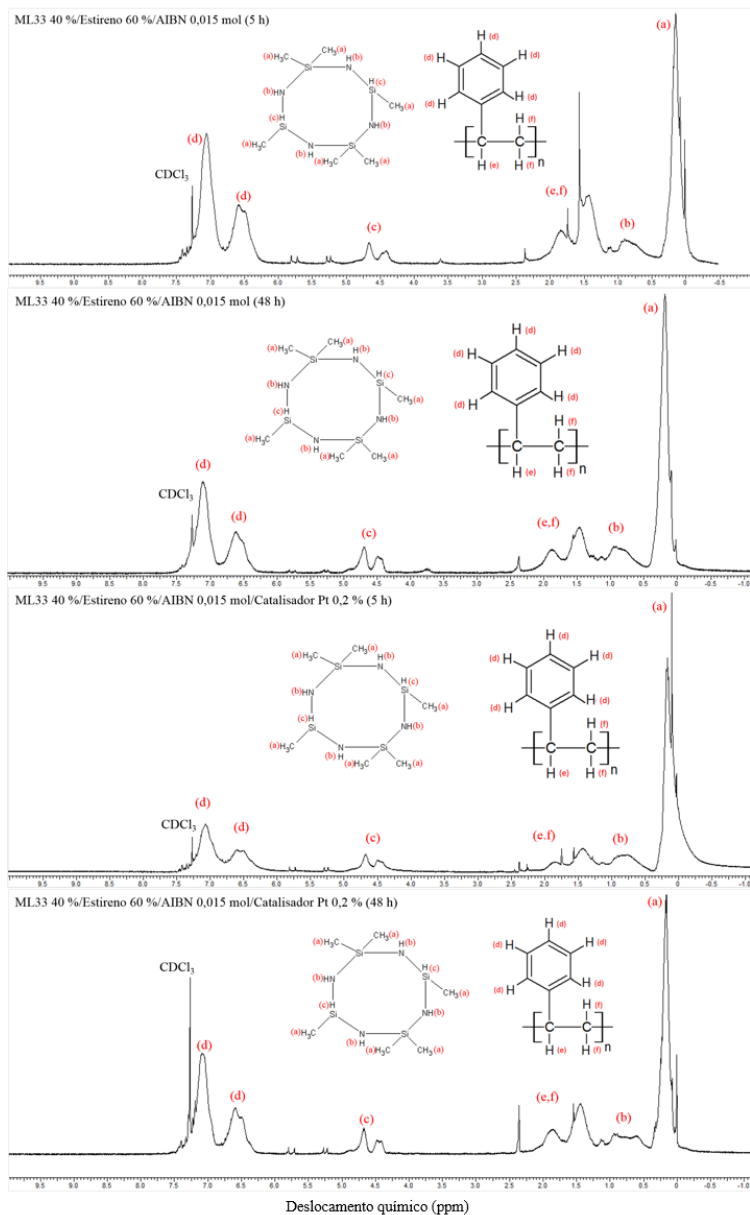
Adicionalmente, utilizou-se da técnica de RMN  $^1\text{H}$  para melhor entender a estrutura química dos materiais formados, bem como as reações envolvidas. Os espectros gerados podem ser vistos na Figura 31 e a identificação dos picos na Tabela 13.

Tabela 13 - Identificação dos deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  das reações ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol, com e sem catalisador de Pt, em tempos de reação de 5 e 48 h.

| <b>Deslocamento Químico (ppm)</b> | <b>Identificação</b>                       |
|-----------------------------------|--|
| 7,5-6,3                           | Ar- <b>H</b> (d)                           |
| 7,27                              | $\text{CDCl}_3$                            |
| 5,0-4,4                           | Si- <b>H</b> (c)                           |
| 2,54-1,13                         | -C- <b>H</b> e <b>H</b> -C- <b>H</b> (e,f) |
| 0,92-0,61                         | Si-NH-Si (b)                               |
| 0,24-0,00                         | Si- <b>CH</b> <sub>3</sub> (a)             |

Analisando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  das reações, observa-se que picos provenientes de ligações na estrutura do PS estão presentes em todos os espectros. Tais picos encontram-se nos seguintes deslocamentos: 7,41-7,06 ppm, 6,78-6,59 ppm (Ar-H) e 2,54-1,13 ppm (C-H e  $\text{CH}_2$ ). Na região entre 2,54 e 2,27 ppm dos espectros, são notados deslocamentos um pouco diferentes entre as reações. Nos gráficos das reações somente com AIBN pode-se perceber um pico intenso em 2,37 ppm para a reação de 5 h e um pico em 2,63 ppm para a reação de 48 h. Nos espectros das reações com AIBN e catalisador de Pt são observados dois picos em 2,54 e 2,43 ppm para a reação de 5 h, e para a reação de 48 h há um pico de maior intensidade do que nas outras duas reações, em 2,36 ppm. Essa diferença na intensidade dos picos pode representar uma maior definição da estrutura do material, que também está associada às pequenas diferenças nos deslocamentos (BEVINGTON; HUCKERBY, 2006; BIANCHI, 2011; SATOH; AOSHIMA; KAMIGAITO, 2008; WRIGHT; CHIROWODZA; PASCH, 2012).

Figura 31 - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  das reações ML33 40 %/Estireno 60 %/AIBN 0,015 mol, com e sem catalisador de Pt, em tempos de reação de 5 e 48 h.



Os picos em deslocamentos típicos do PS já eram esperados, pois foi realizada a pré-polimerização do estireno nessas reações. Na região entre 5,82 e 5,24 ppm dos espectros encontram-se picos residuais de ligações duplas do estireno (=C-H) (PAVIA *et al.*, 2010b).

Os sinais representativos do ML33 podem ser observados em todas as reações. Não houve disparidade entre as reações nos deslocamentos entre 4,68 e 4,42 ppm (Si-H), porém na reação com AIBN + catalisador de Pt (48 h) foram observados mais picos. No entanto, as ligações N-H, na região 0,92-0,61 ppm, ficaram diferentes para as reações. A maior diferença é vista no espectro da reação com AIBN + catalisador de Pt (48 h), para a qual podem ser vistos vários picos com sinais muito próximos, os quais ficam em uma larga banda, indicando que novas ligações ocorreram com esses hidrogênios. Além disso, os picos de Si-CH<sub>3</sub>, característicos da região 0,24-0,00 ppm ficaram mais definidos nas reações com 48 h de duração (FLORES *et al.*, 2013; TRASSL, 2001).

Fundamentando-se na análise dos espectros é possível afirmar que a reação com AIBN e catalisador de Pt com tempo de 48 h apresentou mais picos, com maior definição e intensidade do que os outros espectros. Dessa forma, é válido afirmar que essa reação foi a que apresentou maiores indícios de formação de um material híbrido com estrutura química definida. É necessária, entretanto, a elucidação estrutural desse material, principalmente no que diz respeito a formação de mais picos nas regiões de Si-H e N-H, pois são grupos reativos dos oligossilazanos (LAVEDRINE *et al.*, 1991).

#### 4.1.5.1 Conclusões preliminares relativas à Rota 2

Com base nos resultados apresentados é possível concluir que a formulação AIBN + catalisador com tempo de 48 h foi a reação que apresentou mais indícios de ligações químicas entre as partes orgânica e inorgânica. Analisando os espectros de FTIR e RMN <sup>1</sup>H e a curva de TGA, é possível correlacionar os dados obtidos por cada técnica. Com base nos dados observados é possível afirmar que vários tipos de reação ocorreram durante a síntese, os quais exigem análises mais aprofundadas para sua determinação.

#### 4.1.6 Caracterização e elucidação estrutural dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos das rotas 1 e 2 que apresentaram mais indícios de interação química

Conforme exposto nas conclusões preliminares relativas às rotas 1 e 2, foram determinados os polímeros com maiores indícios de reação química por meio da caracterização dos materiais sintetizados. Para ambas as rotas foram obtidos melhores resultados com tempo de reação de 48 horas. Nessa seção, os polímeros híbridos orgânicos-inorgânicos desenvolvidos e selecionados serão mais profundamente caracterizados, sendo aqui denominados como Polímero A (com catalisador de Pt) e Polímero B (com catalisador de Pt e AIBN).

##### 4.1.6.1 Determinação de grau de reticulação

Com o objetivo de investigar o grau de reticulação obtido para os polímeros A e B, foram determinados os teores de gel correspondentes a esses materiais, e os valores obtidos estão expostos na Tabela 14.

Tabela 14—Teor de gel dos polímeros A e B.

| <b>Polímero</b> | <b>Teor de Gel (%)</b> |
|-----------------|------------------------|
| A               | 0,578                  |
| B               | 0,538                  |

A reticulação de silazanos pode ocorrer quimicamente, na presença de um catalisador, ou termicamente, caso o silazano seja suficientemente reativo (YIVE *et al.*, 1992). No entanto, elevados graus de reticulação levam a formação de materiais termo fixos e insolúveis (LAVEDRINE *et al.*, 1991), o que pode levar a formação de rachaduras após a aplicação, impossibilitando seu uso como revestimento. Portanto, é desejável que os polímeros híbridos sintetizados tenham baixo grau de reticulação.

As duas amostras apresentaram graus de reticulação semelhantes, com valores baixos. Coan (2014) obteve valores próximos para polímeros híbridos a partir de PMMA e HTT1800 (0,3 % para proporção 60/40). No entanto, o uso dos polímeros sintetizados como revestimento é que indicará se seus graus de reticulação são adequados ou não para essa aplicação.

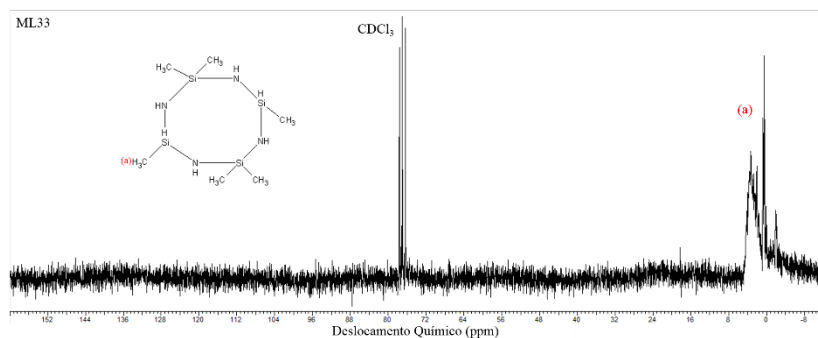
#### 4.1.6.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Devido à sua grande importância na determinação estrutural de substâncias, utilizou-se nesse trabalho de várias propriedades da técnica de espectroscopia de RMN em solução. Foram investigados os seguintes parâmetros em adição às análises de RMN  $^1\text{H}$ : análises de  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY.

##### 4.1.6.2.1 RMN $^{13}\text{C}$

Mesmo que o  $^{13}\text{C}$  represente apenas 1,1 % do carbono natural, seu núcleo tem elevada importância na análise de compostos orgânicos, pois é capaz de provocar um sinal de RMN (PAVIA *et al.*, 2010b; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Essa técnica foi aplicada com o intuito de investigar a formação de ligações Si-C e C-N nos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos sintetizados. Como padrão de comparação, o ML33 e o PS também foram submetidos à espectroscopia de RMN. É possível observar o espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de ML33 e de PS nas Figuras 32 e 33, respectivamente.

Figura 32 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ML33.

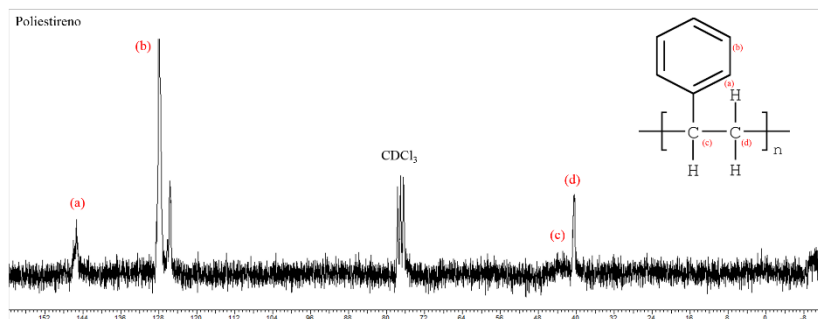


O ML33 apresenta em sua composição carbonos metilínicos ligados a silício (Si-CH<sub>3</sub>). Sinais que representam essas ligações podem ser observados entre 0 e 5 ppm (a) (SEITZ *et al.*, 1996; TRASSL, 2001; TRASSL *et al.*, 2001).

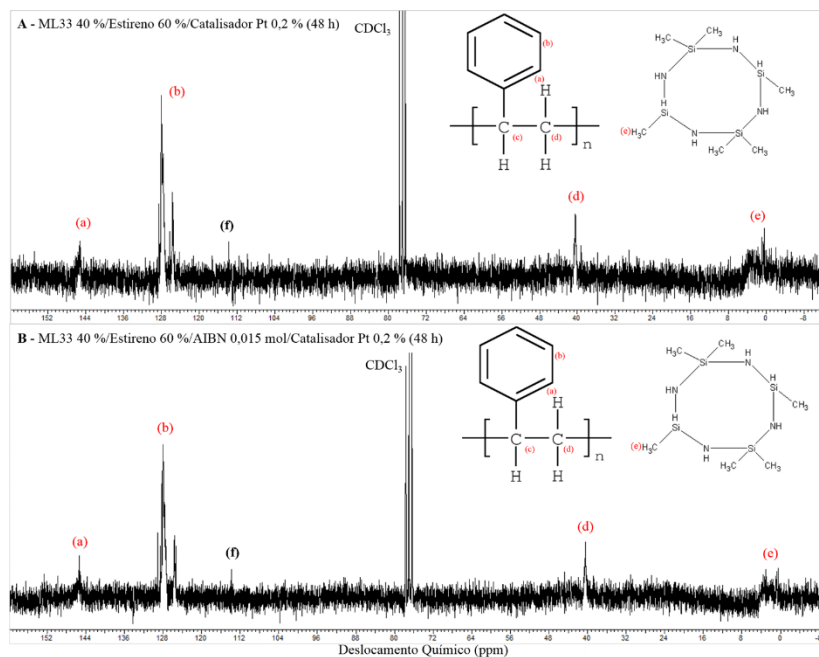
O espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do PS apresenta os seguintes deslocamentos: (a) 145,13-145,8 ppm (C=C aromático), (b) 125,63-127,98 ppm (C-C aromático), (c) 42,66-44,05 ppm (C-H) e (d) 40,34

ppm ( $\text{CH}_2$ ). É válido afirmar que tais deslocamentos estão de acordo com os encontrados na literatura (SCHLEMMER; SALES; RESCK, 2010).

Figura 33 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do poliestireno.



Os polímeros A e B foram então analisados pela técnica de RMN  $^{13}\text{C}$ , conforme Figura 34, e os sinais obtidos foram comparados aos do PS e ML33.

Figura 34 - Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos polímeros A e B.

Analisando os espectros dos polímeros A e B nota-se que são obtidos picos nas mesmas regiões para ambos. Os picos refletem o que é visto nos espectros de ML33 e de PS, com duas pequenas diferenças: o sinal referente ao carbono metínico do PS não é observado nos espectros e um pico no deslocamento 113,76 ppm que não é proveniente do ML33 ou do PS é notado. Os hidrogênios metínicos estão presentes no RMN  $^1\text{H}$ , o que indica que os carbonos correspondentes podem não ter aparecido no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  devido a algum fato relacionado ao procedimento analítico. Além disso, o pico com deslocamento químico de 113,76 ppm não pode ser identificado mesmo após profunda pesquisa literária, pois essa região não está dentre as possíveis ligações originadas pelos carbonos presentes nas estruturas dos compostos.

Conforme estudo realizado por Trassl *et al.* (2000) picos nos deslocamentos de 26 e 14 ppm são indicativos de átomos de carbonos alifáticos que indicam reação de reticulação por hidrossililação ou polimerização, os quais não são observados nos espectros.

Além disso, Su *et al.* (2014) observaram a presença de picos no deslocamento de 43,5 ppm e atribuíram a ela a formação de ligações do tipo N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N. Picos na região de 40 ppm são observados nos polímeros A e B em acordo com os sinais de hidrogênios metilênicos do PS, então expandiu-se essa área dos espectros de PS, polímero A e polímero B. É possível notar no espectro do polímero B que há outros picos sendo formados próximos a 40 ppm, porém a proximidade com os sinais relativos aos de CH<sub>2</sub> torna difícil a diferenciação entre os picos. Para o polímero A também há essa formação de picos, mas é menos perceptível do que para o polímero B. Os espectros podem ser observados nas Figuras 35, 36 e 37.

Figura 35 - Expansão do espectro de RMN <sup>13</sup>C do poliestireno.

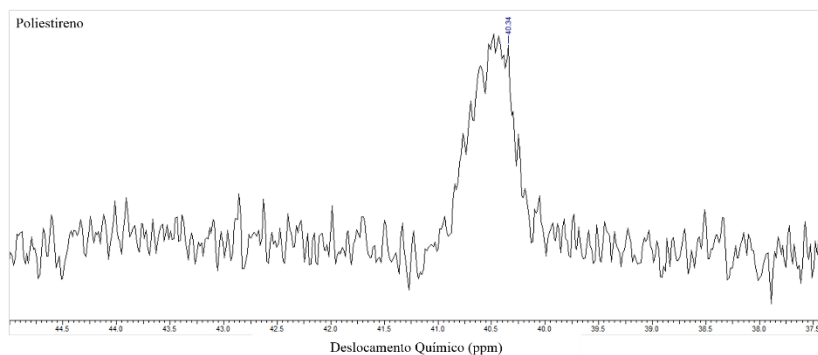


Figura 36 - Expansão do espectro de RMN <sup>13</sup>C do polímero A.

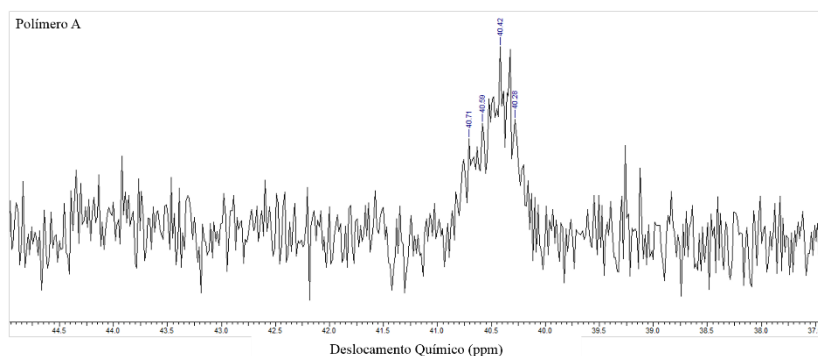
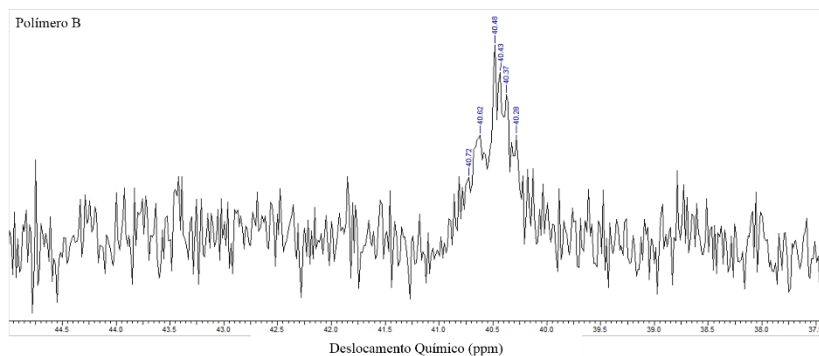




Figura 37 - Expansão do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do polímero B.



É importante citar que como a presença de  $^{13}\text{C}$  é mais rara do que a de  $^1\text{H}$ , as soluções para análise devem ser mais concentradas e o tempo de radiação maior para que sinais possam ser obtidos (PAVIA *et al.*, 2010b; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Dessa maneira, pode-se concluir que as análises de RMN  $^{13}\text{C}$  deveriam ser realizadas em tempos mais prolongados, pois vários tipos de ligação podem estar ocorrendo com os carbonos tanto da fração orgânica como inorgânica, e os sinais dessas ligações podem não ter sido obtidos pela forma como as análises foram conduzidas.

#### 4.1.6.2 RMN COSY e NOESY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

Como evidenciado pelas demais análises apresentadas nesse trabalho os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos sintetizados possuem estruturas químicas complexas. Dessa forma, optou-se por realizar uma investigação aprofundada da estrutura dos polímeros A e B por meio de espectros homonucleares ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) pelas técnicas de COSY E NOESY, de modo a identificar acoplamentos e estabelecer a configuração relativa de cada hidrogênio na molécula.

Aos hidrogênios identificados pelo método COSY foi atribuída uma numeração para melhor compreender a estrutura. Essa definição encontra-se na Tabela 15, bem como os acoplamentos com seus respectivos deslocamentos ( $\square$ ). Os espectros encontram-se nos anexos A até F desse trabalho. É importante destacar que os espectros foram divididos em cortes de aproximação e expansões, sendo que sinais que aparecem em cortes mais altos, como o corte 1, são sinais que estão em maior intensidade.

Tabela 15 – Acoplamentos entre  $^1\text{H}$  identificados por RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  dos polímeros A e B.

| $^1\text{H}$ | $\square_{\text{H}}$<br>(ppm) | Polímero | Nível de Corte             | Acoplamentos                |                                 |
|--------------|-------------------------------|----------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
|              |                               |          |                            | $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ | $\square_{\text{H-H}}$<br>(ppm) |
| H-1          | 7,08                          | A        | 1                          | H1-H2                       | 7,08-6,60                       |
| H-2          | 6,60                          |          |                            | H4-H5                       | 4,70-0,30                       |
| H-3          | 7,14                          |          |                            | H6-H7                       | 4,48-0,21                       |
| H-4          | 4,7                           |          | 2                          | H17-H4                      | 1,28-4,73                       |
| H-5          | 0,3                           |          | Expansão (8,0-<br>6,0 ppm) | H3-H2                       | 7,14-6,62                       |
| H-6          | 4,48                          |          |                            | H1-H2                       | 7,07-6,55                       |
| H-7          | 0,21                          |          |                            | H1-H2                       | 7,02-6,53                       |
| H-8          | 0,09                          | B        | 1                          | H4-H5                       | 4,70-0,28                       |
| H-9          | 1,71                          |          |                            | H6-H7                       | 4,46-0,19                       |
| H-10         | 0,56                          |          | 2                          | H1-H11                      | 7,07-1,43                       |
| H-11         | 1,44                          |          |                            | H2-H11                      | 6,59-1,43                       |
| H-12         | 1,82                          |          |                            | H14-H11                     | 6,39-1,43                       |
| H-13         | 6,53                          |          | Expansão (9,0-<br>5,5 ppm) | H3-H2                       | 7,14-6,65                       |
| H-14         | 6,39                          |          |                            | H1-H13                      | 7,09-6,53                       |
| H-15         | 1,14                          |          |                            | H1-H13                      | 7,03-6,52                       |
| H-16         | 0,97                          |          |                            |                             |                                 |
| H-17         | 1,28                          |          |                            |                             |                                 |

Pelos espectros de COSY do polímero A constaram-se os seguintes sinais de acoplamento, em ppm: os hidrogênios aromáticos em 7,08 (H-1) com os de 6,60 (H-2), o hidrogênio correspondente a ligações Si-H em 4,70 (H-4) com o metilínico em 0,30 (H-5) e o hidrogênio de ligações Si-H em 4,48 (H-6) com o metilínico em 0,21 (H-7). No corte 2 de aproximação é possível perceber um fraco sinal do hidrogênio metilênico em 1,28 ppm (H-17) com o hidrogênio de ligações Si-H em 4,73 ppm (H-4). Esse sinal de baixa intensidade pode significar que esse acoplamento possivelmente ocorre em até quarta ligação (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Expandindo a região do espectro entre 8,0 e 6,0 ppm, é possível identificar mais três sinais de acoplamento, em ppm: entre os hidrogênios aromáticos em 7,14 (H-3) e 6,62 (H-2), e os aromáticos H-1 e H-2, com dois sinais acoplando, 7,07- 6,55 e 7,02-6,53.

Para o polímero B foram feitos dois cortes no espectro de COSY, pois alguns sinais puderam ser identificados com um nível a mais de aproximação. No primeiro nível de corte são identificados os

hidrogênios provenientes de ligações Si-H correlacionando-se com hidrogênios metilínicos, nos seguintes deslocamentos: 4,70 ppm (H-4) com 0,28 ppm (H-5) e 4,46 ppm (H-6) com 0,19 ppm (H-7). No segundo nível de corte é possível observar mais três sinais de acoplamento dos hidrogênios metilênicos de deslocamento 1,43 ppm (H-11) com os aromáticos em 7,07 ppm (H-1), 6,59 ppm (H-2) e 6,39 ppm (H-14). Por meio da expansão da região 9,0 e 5,5 ppm do nível de corte 2 do espectro são observados três sinais de correlação entre os hidrogênios aromáticos, em ppm: 7,14 (H-3) e 6,65 (H-2), 7,09 (H-1) e 6,53 (H-13), e 7,03 (H-1) e 6,52 (H-13).

Além dos hidrogênios identificados pelo método COSY, puderam ser encontrados outros dois por NOESY. Os deslocamentos dos hidrogênios que apresentam correlação espacial podem ser observados na Tabela 16. Os espectros estão apresentados no fim desse trabalho, nos anexos G até K.

Tabela 16 - Acoplamentos entre  $^1\text{H}$  identificados por RMN NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  dos polímeros A e B.

| $^1\text{H}$ | $\delta_{\text{H}}$<br>(ppm) | Polímero                    | Nível de Corte               | Correlação                  |                                |           |
|--------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|
|              |                              |                             |                              | $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ | $\delta_{\text{H-H}}$<br>(ppm) |           |
| H-1          | 7,08                         | A                           | 1                            | H9-H10                      | 1,71-0,56                      |           |
| H-2          | 6,60                         |                             |                              | H1-H2                       | 7,11-6,60                      |           |
| H-3          | 7,14                         |                             |                              | H3-H4                       | 7,14-4,73                      |           |
| H-4          | 4,7                          |                             |                              | H12-H2                      | 1,88-6,63                      |           |
| H-5          | 0,3                          |                             | 2                            | H11-H2                      | 1,44-6,60                      |           |
| H-6          | 4,48                         |                             |                              | H11-H12                     | 1,44-1,82                      |           |
| H-7          | 0,21                         |                             |                              | H6-H2                       | 4,48-6,57                      |           |
| H-8          | 0,09                         |                             |                              | B                           | 1                              | H2-H11    |
| H-9          | 1,71                         | H2-H12                      | 6,66-1,43                    |                             |                                |           |
| H-10         | 0,56                         | H11-H12                     | 1,46-1,87                    |                             |                                |           |
| H-11         | 1,44                         | Expansão 1<br>(9,0-6,0 ppm) | H1-H2                        |                             |                                | 7,08-6,60 |
| H-12         | 1,82                         |                             | H3-H2                        |                             | 7,16-6,70                      |           |
| H-13         | 6,53                         |                             | Expansão 2<br>(2,5--1,0 ppm) |                             | H15-H16                        | 1,14-0,97 |
| H-14         | 6,39                         |                             |                              |                             |                                |           |
| H-15         | 1,14                         |                             |                              |                             |                                |           |
| H-16         | 0,97                         |                             |                              |                             |                                |           |

Pela técnica de NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  é possível identificar as interações entre os hidrogênios que estão espacialmente próximos,

geralmente em uma distância menor do que 5 Å (CROASMUN; CARLSON, 1994; SILVA, 2014). Com base nos espectros obtidos, é possível identificar as seguintes relações: no nível de corte 1 do espectro do polímero A o sinal de hidrogênios aromáticos em 7,11 ppm (H-1) está próximo ao de hidrogênios aromáticos do presente em 6,60 ppm (H-2) e o sinal em de hidrogênios metínicos em 1,71 ppm (H-9) está relacionado ao sinal de hidrogênios metilínicos em 0,56 ppm (H-10). No nível de corte 2 observa-se que o sinal de hidrogênios aromáticos em 7,14 ppm (H-3) apresenta proximidade com o sinal de hidrogênio de Si-H em 4,73 ppm (H-4); o sinal de hidrogênios metínicos em 1,88 ppm (H-12) está próximo ao de hidrogênios aromáticos deslocamento 6,63 ppm (H-2); dois sinais de hidrogênios metínicos são identificados em 1,44 ppm (H-11), um com proximidade do sinal hidrogênios aromáticos em 6,60 ppm (H-2) e o outro do sinal hidrogênios metínicos em 1,82 ppm (H-12); e o hidrogênio correspondente a ligações Si-H de deslocamento 4,48 ppm (H-6) apresenta proximidade com o de hidrogênios aromáticos 6,56 ppm (H-2).

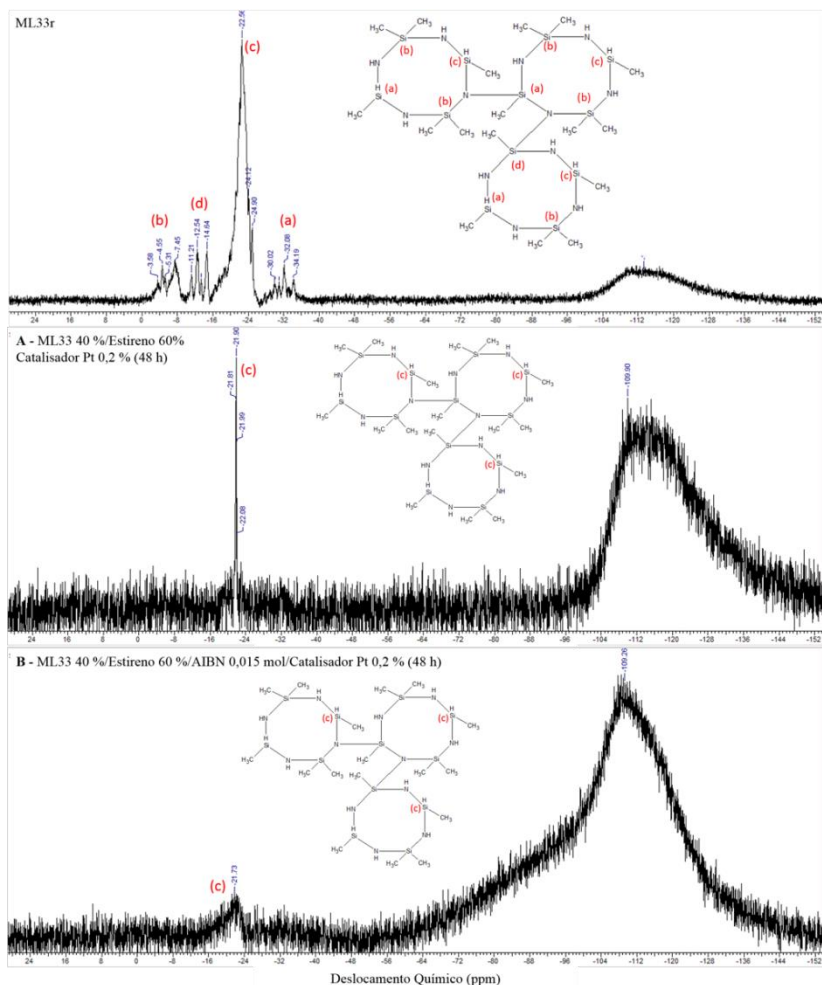
O espectro do polímero B está dividido em três imagens: nível de corte 1, expansão 9,0-6,0 ppm e expansão 2,5--1,0 ppm. No nível de corte 1 pode-se observar dois sinais no deslocamento hidrogênios aromáticos 6,66 ppm (H-2) que estão próximos aos sinais de hidrogênios metínicos em 1,45 ppm (H-11) e 1,87 ppm (H-12), sendo que os últimos também apresentam sinais de proximidade entre si. Na expansão 9,0-6,0 ppm é notado um sinal em de hidrogênios aromáticos 7,08 ppm (H-1) que relaciona-se ao sinal de hidrogênios aromáticos em 6,61 ppm (H-2) e o sinal de hidrogênios aromáticos em 7,16 ppm, que está correlacionado ao sinal de hidrogênios aromáticos em 6,70 ppm (H-2). Na expansão 2,6--1,0 ppm é possível constatar o sinal de hidrogênios metilênicos em 1,14 ppm (H-15) relacionado ao sinal de hidrogênios metilênicos em 0,97 ppm (H-16).

#### 4.1.6.2.3 RMN <sup>29</sup>Si

O núcleo <sup>29</sup>Si é o único isótopo de silício que apresenta momento magnético, portanto pode ser analisado por RMN. Os deslocamentos químicos dos silazanos são obtidos em amplitude entre 18,2 e -62,00 ppm (MARSMANN, 1981, 2007; SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, 2000; UHLIG; DORTMUND, 2000). Ao longo do presente trabalho foram realizadas várias análises para identificar ligações químicas ocorridas nos polímeros sintetizados, de modo que com base nas informações obtidas fosse possível determinar a estrutura dos

materiais e quais as reações ocorridas. A identificação de ligações de Si, portanto é de grande importância.

Os polímeros A e B e o ML33r foram submetidos à análise de RMN  $^{29}\text{Si}$  e seus espectros podem ser observados na Figura 38. Pelas demais espectroscopias realizadas para ML33 e ML33r foram obtidos resultados similares entre eles, porém, como o ML33 é um oligômero, espera-se que reações de reticulação ocorram durante a reação, independente de acontecerem reações com o PS. Essas reações de reticulação ocorrem com os grupos reativos Si-H e N-H, portanto o espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  ML33r serviu como padrão de comparação com os outros polímeros.

Figura 38 - Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  do ML33r e dos polímeros A e B.

Os sinais obtidos para o ML33r representam as seguintes ligações de Si:  $\text{SiN}_2\text{C}_2$  (-5 ppm),  $\text{SiN}_3\text{H}$  (-14 ppm),  $\text{SiN}_2\text{CH}$  (-22 ppm) e  $\text{SiN}_3\text{C}$  (-30 ppm) (MARSMANN, 2007; SEITZ *et al.*, 1996; UHLIG *et al.*, 2008). A estrutura do ML33 foi representada com seus ciclos fazendo ligações, para melhor representar esses sinais. Com base nesses deslocamentos é possível afirmar que o ML33 sofreu reações de reticulação quando submetido a 48 horas de reação com catalisador de

Pt.As reações que caracterizam os picos de  $\text{SiN}_3\text{C}$  (-30 ppm) são conhecidas por ser reações de dehidrogenação (SU *et al.*, 2014).

Nos espectros dos polímeros A e B são identificados somente sinais na região correspondente ao Si de ligações  $\text{SiN}_2\text{CH}$ . Pode-se notar que no espectro do polímero A é observado um pico intenso, enquanto que para o polímero B observa-se a presença desse pico em menor intensidade.

Em estudos feitos por Trassl, *et al.* (2000), para o RMN  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido, quando ocorre reação de hidrossililação há o surgimento de um pico no deslocamento químico de -2,5 ppm. Esse sinal não é observado nos espectros.

A banda alargada que é identificada na região de -100 ppm é caracterizada na literatura como correspondente a sinais de silicatos, presentes no tubo de vidro usado na análise (STRACHOTA *et al.*, 2015). No entanto, no espectro do polímero B essa banda é notada com deslocamento um pouco diferente, iniciando em -64 ppm e se estendendo até -150 ppm, indicando que sinais além do de silicato podem estar sendo formados.

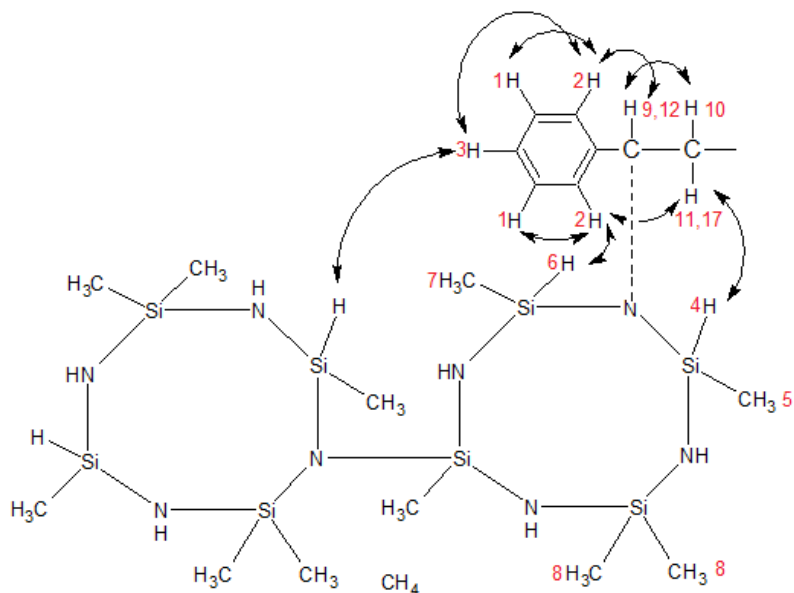
Com base nos dados obtidos torna-se válido afirmar que:

- a) O polímero A apresentou menos indícios de reação a partir do Si do que o polímero B, pois os sinais de  $\text{SiN}_2\text{CH}$  aparecem em elevada intensidade, indicando que grande parte dele não formou ligações;
- b) Outros sinais dos polímeros A e B podem não estar sendo detectados por alguns motivos: o isótopo  $^{29}\text{Si}$  é raro e difícil de ser detectado, necessitando de longos tempos de análise, e além disso, o ML33 encontra-se em menor proporção do que o estireno na reação.
- c) A análise dos espectros dos polímeros A e B não permite afirmar que houve hidrossililação, pois não estão presentes ou não puderam ser detectados devido a alguma condição analítica, picos característicos dessa reação.

#### 4.1.6.3 Determinação estrutural dos polímeros A e B

Com base em todas as caracterizações realizadas com o objetivo de definir a estrutura dos materiais sintetizados, bem como as reações envolvidas, apresenta-se a estrutura proposta dos polímeros A e B considerando as correlações de COSY e NOESY.

Figura 39 - Estrutura química proposta para os polímeros A e B.



Por meio das análises efetuadas é possível afirmar que o polímero A apresentou poucos indícios de ligações químicas entre as fases orgânica e inorgânica, com sinais fracos de interação das ligações  $\text{CH}_2$  com  $\text{Si-H}$ , caracterizando um polímero híbrido orgânico-inorgânico de classe I com a fase orgânica imobilizada numa rede inorgânica. Portanto, é possível inferir que ocorrem as reações de reticulação do ML33 e polimerização do estireno. Já o polímero B evidenciou que ligações entre o PS e o ML33 ocorreram por meio de ligações entre os hidrogênios metínicos e o  $\text{N-H}$ .

Sendo assim, não foi possível identificar provas da ocorrência de reações de hidrossilação durante a síntese dos polímeros híbridos, como afirmado em outros trabalhos. Isso significa que o uso do catalisador de Pt não gerou as reações esperadas, ou as gerou de forma inexpressiva para 48 horas de reação. A equação da reação de desidrogenação (LI *et al.*, 2001; SU *et al.*, 2014) que ocorre com o ML33 pode ser observada na Figura 40.

Além disso, no caso do uso do AIBN, a reticulação ocorre primariamente por poliadição dos grupos vinílicos ao invés de



hidrossilação (SU *et al.*, 2014). As reações de poliadição juntamente com as de desidrogenação estão representadas na Figura 41.

Figura 40 - Equação da reação de reticulação por desidrogenação do ML33.

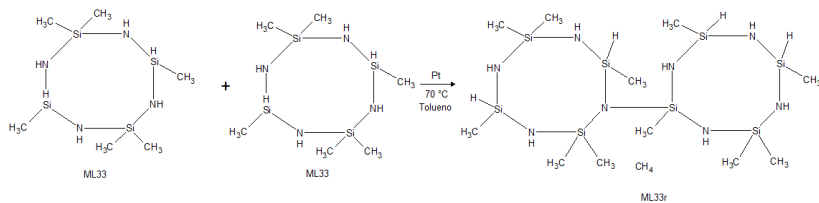
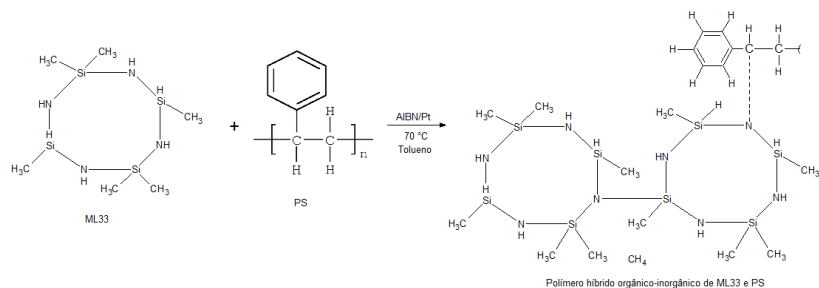


Figura 41 - Equação das reações de desidrogenação e poliadição do polímero B.



Outro fator interessante quanto ao uso do AIBN que deve ser salientado é que o mesmo foi eficiente para realizar as reações com PS e ML33 a 70 °C, em comparação com os usuais trabalhos encontrados na literatura em que o DCP é aplicado a temperatura de 130 °C.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS APLICADOS COMO REVESTIMENTO EM SUBSTRATOS METÁLICOS

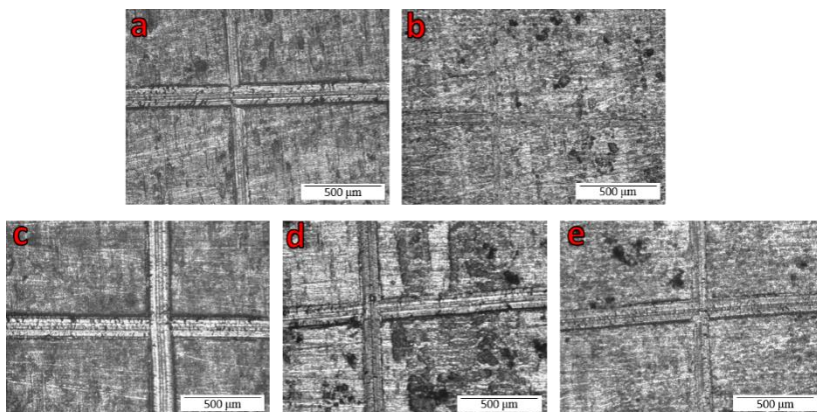
Os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos sintetizados foram aplicados como revestimentos em substratos metálicos, os quais foram caracterizados por testes de aderência e de degradação térmica. As formulações selecionadas para revestimento foram aquelas que apresentaram as melhores características como material híbrido, conforme seções anteriores: polímero A e polímero B. Como padrões de comparação foram aplicados PS, ML33r e a composição ML33/estireno/AIBN, aqui denominada polímero C. A avaliação da

composição ML33/estireno/AIBN foi considerada com o objetivo de notar se há diferença no comportamento dos revestimentos quando não foi utilizado o catalisador de Pt na síntese do material.

#### 4.2.1 Teste de aderência

Conforme descrito na metodologia desse trabalho, a aderência dos revestimentos foi aferida de acordo com a norma ASTM D 3359 (*Tape Adhesion Test*). Os revestimentos após o teste de aderência podem ser observados nas Figuras 42 (aço carbono 1020) e 43 (aço inoxidável 304) sob aumento de 50 x em microscópio óptico.

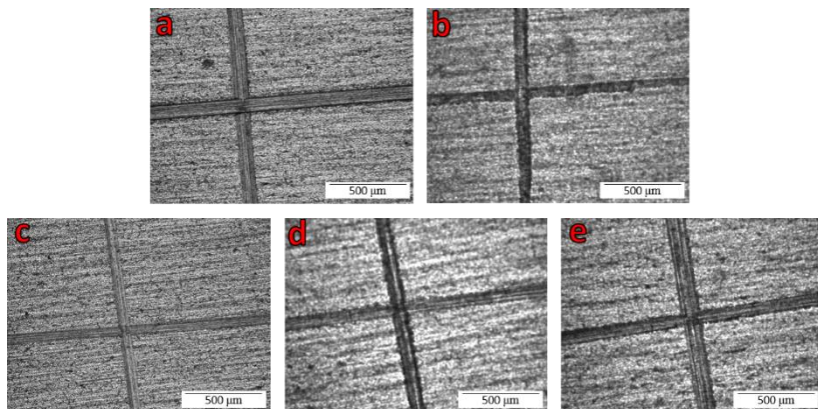
Figura 42 - Placas de aço carbono revestidas pelas composições: PS (a), ML33r (b), polímero A (c), polímero B (d), polímero C (e) após teste de aderência vistas sob aumento de 50 x.



Com base nas imagens obtidas, nota-se que não foram removidas partes do revestimento durante o teste. Desse modo, os revestimentos podem ser classificados como tipo 5 da classificação indicada na norma ASTM D 3359, para o qual as beiradas dos cortes permanecem e nenhum dos quadrados do corte é removido.

Além disso, é válido afirmar que o revestimento feito com o polímero A (Figura 42c) recobriu a superfície do aço carbono de maneira mais uniforme do que os outros revestimentos.

Figura 43 - Placas de aço inoxidável revestidas pelas composições: PS (a), ML33r (b), polímero A (c), polímero B (d), polímero C (e) após teste de aderência vistas sob aumento de 50 x.



A adesão nas placas de aço inoxidável também apresentou bons resultados, não havendo partes removidas durante o teste de aderência. Os revestimentos podem também ser classificados como classe 5 da norma em questão.

A boa adesão dos revestimentos nos substratos metálicos pode ser explicada pela presença de ligações covalentes Me-O-Si. Essas ligações são originadas pela interação entre as ligações Si-H e N-H com os grupos hidroxila do aço (AMOUZOU *et al.*, 2014).

A placa de aço inoxidável recoberta pelo polímero A (Figura 43c) foi submetida a espectroscopia de raio-x por dispersão de energia (EDX) para análise elementar. O espectro de EDX com os picos identificados encontra-se na Figura 44 e a quantificação dos elementos pode ser observada na Tabela 17, juntamente com a especificação da placa de aço inoxidável sem revestimento, obtida junto ao fornecedor.

Figura 44 - Espectro EDX de placa de aço inoxidável recoberta pelo polímero A.

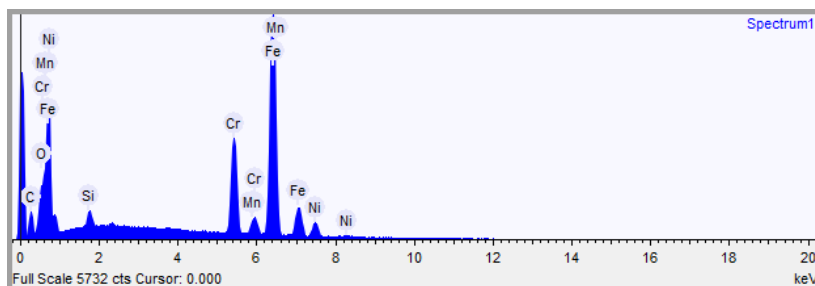


Tabela 17 – Quantificação elemental do espectro EDX de placa de aço inoxidável 304 pura e recoberta pelo polímero A.

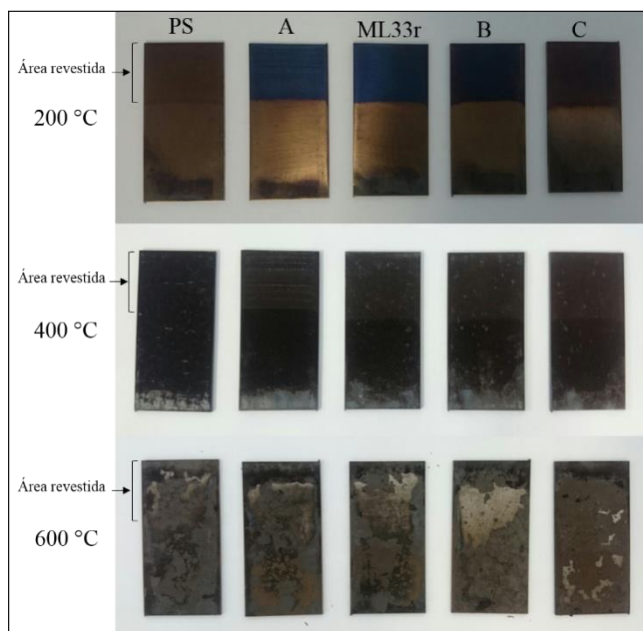
| Elemento | Concentração (%) |          |
|----------|------------------|----------|
|          | Polímero A       | Inox 304 |
| C        | 9,34             | 0,04     |
| O        | 2,58             | -        |
| Si       | 0,98             | 0,04     |
| Cr       | 15,77            | 17,90    |
| Mn       | 1,31             | 1,11     |
| Fe       | 63,06            | 72,47    |
| Ni       | 6,97             | 8,00     |
| S        | -                | 0,001    |
| Ti       | -                | 0,002    |
| P        | -                | 0,03     |
| Mo       | -                | 0,09     |
| Cu       | -                | 0,14     |
| Co       | -                | 0,18     |
| N        | -                | 409 ppm  |

Pode-se observar a presença de Si na amostra em 0,98 %, sendo ela proveniente do revestimento, além de C (9,34 %) e O (2,58 %), presentes no revestimento e do substrato, além de Cr (15,77 %), Mn (1,31 %), Ni (6,97 %) e Fe (63,06 %), oriundos do substrato metálico.

#### 4.2.2 Teste de degradação térmica

As placas metálicas recobertas com os polímeros sintetizados foram submetidas a aquecimento em diferentes temperaturas na presença de ar. Esse teste foi realizado com o objetivo de notar mudanças de coloração, rachaduras ou deslocamentos dos revestimentos com o aumento da temperatura. Os aspectos físicos resultantes foram registrados após cada aquecimento e podem ser observados nas Figuras 45 e 46.

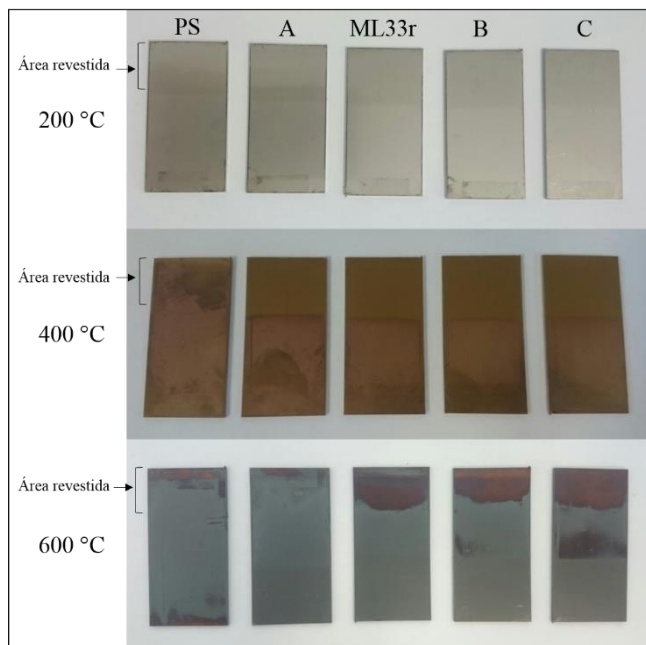
Figura 45 - Placas de aço carbono revestidas pelas composições: PS, polímero A, ML33r, polímero B, polímero C após serem submetidas a aquecimentos de 200, 400 e 600 °C.



Observando a Figura 45 nota-se que os revestimentos em placas de aço carbono mantiveram-se até 400 °C. Em 600 °C é possível notar deslocamento da camada superficial do aço carbono. Analisando cada placa individualmente é possível observar que em 200 °C o recobrimento de PS aparece como região levemente mais escura do que o restante da peça. Já as partes das placas recobertas com o polímero A e

o ML33r apresentaram cor azulada na mesma temperatura. O polímero B ficou mais escuro, mas com tonalidade levemente azulada, parecido com o polímero C, que tornou-se mais escuro. O revestimento de PS desapareceu após aquecimento a 400 °C, o que corrobora com sua TGA. O polímero A, por sua vez, permaneceu bem definido e sem manchas em 400 °C, enquanto que o ML33r e os polímeros B e C ficaram com manchas esbranquiçadas que seguiram o padrão da parte da placa não revestida. Aos 600 °C não é possível afirmar que há presença do revestimento em nenhuma das placas, pois ficaram todas danificadas. De acordo com a TGA dos materiais, a perda de massa está estabilizada em 600 °C, havendo ainda massa residual. No entanto, como não é possível identificar o filme, acredita-se que houve deslocamento da própria placa de carbono, e o filme que estava aderido a uma camada superficial dela acabou sendo removido.

Figura 46 - Placas de aço inoxidável revestidas pelas composições: PS, polímero A, ML33r, polímero B, polímero Capós serem submetidas a aquecimentos de 200, 400 e 600 °C.



Na Figura 46 encontram-se as placas de aço inoxidável revestidas após aquecimento nas mesmas temperaturas que as de aço carbono. É possível observar que em 200 °C os revestimentos permaneceram intactos, sem mudanças na coloração. Já em 400 °C percebe-se que o revestimento de PS foi removido devido a sua degradação térmica. Em 600 °C o polímero B não aparece, o que pode evidenciar dois fatos: foi degradado devido à temperatura ou não teve mudança na coloração. Já o ML33r e os polímeros B e C apresentaram tonalidade diferente do restante da placa.

Com base nas análises visuais dos revestimentos aquecidos à 200, 400 e 600 °C pode-se concluir que os polímeros A, B e C tiveram desempenho semelhante ao do ML33r no aço carbono e no inoxidável, indicando que apesar da maior concentração de PS no material não houve prejuízos das características de resistência térmica proveniente do precursor cerâmico.





## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho buscou-se desenvolver polímeros híbridos orgânico-inorgânicos com ligações químicas entre as fases que apresentassem solubilidade e boa aderência para serem aplicados como revestimentos em superfícies metálicas. O desenvolvimento dos polímeros se deu em várias etapas, envolvendo todo o processo de síntese, caracterização do material, aplicação e caracterização do produto aplicado.

Na primeira etapa do desenvolvimento dos materiais foi necessário investigar qual a melhor proporção de orgânico e inorgânico para a síntese, e obtiveram-se melhores resultados para a composição com 60 % de estireno e 40 % de ML33, a qual foi utilizada nas duas rotas de síntese empregadas. Os polímeros híbridos que apresentaram maiores indícios de interação química para ambas as rotas foram as reações com e sem adição de AIBN (polímeros A e B), de 48 horas de duração.

Após profunda caracterização dos polímeros A e B, pode-se concluir que mesmo havendo várias afirmações em outros trabalhos de que o catalisador de Pt age como facilitador da reação de hidrossililação, não foi possível identificar provas da ocorrência dessa reação durante a síntese dos polímeros híbridos. Isso significa que o uso do catalisador de Pt não gerou as reações esperadas, ou as gerou de forma inexpressiva para 48 horas de reação a 70 °C.

Portanto, diante das informações obtidas nas condições analíticas expostas, afirma-se que o polímero A consiste em um polímero híbrido orgânico-inorgânico de PS e ML33r, os quais foram formados pela polimerização do estireno e pela reticulação do ML33 por desidrogenação, formando um material de classe I, com as moléculas orgânicas imobilizadas em uma rede inorgânica. O polímero B, por sua vez, consiste em um polímero híbrido orgânico-inorgânico classe I semi-IPN, em que houveram reações de polimerização de estireno, reticulação por desidrogenação do ML33 e reações de poliadição entre as duas fases.

Em relação à aplicação como revestimento dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos sintetizados, pode-se concluir que eles apresentaram ótima aderência ao aço inoxidável 304 e ao aço carbono 1020. Além disso, o comportamento térmico dos revestimentos permite afirmar que a fração orgânica no polímero não acarretou em prejuízos, tendo apresentado comportamento semelhante ao ML33r.

Diante disso, pode-se afirmar que as duas rotas sintéticas foram eficientes na formação de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos, no entanto o polímero produzido pela rota 2 teve indícios mais claros de interação química do que o polímero sintetizado pela rota 1.

É importante afirmar que os resultados obtidos nesse trabalho contribuíram para o estado da arte dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos e que as aplicações finais ainda serão exploradas em trabalhos futuros. Além disso, foram elucidados os mecanismos de reação, os quais ainda não estavam bem estabelecidos na literatura.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se o desenvolvimento de um estudo cinético das reações para verificar o momento inicial e final de reação, de modo a otimizar a síntese. Em relação aos revestimentos, sugere-se a medição de sua espessura e a variação de concentração das soluções para *dip-coating*, para que a influência desse parâmetro no desempenho do revestimento seja observada. Além disso, indica-se testes de corrosão ácida e salina para verificar o grau de proteção que os revestimentos desenvolvidos podem oferecer.

## REFERÊNCIAS

ABARCA, S. **Synthesis of hybrid organic-inorganic polymer**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. DE. Revisão. **Quim. Nova**, v. 27, n. 1, p. 84–88, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3359: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test**, 1997. Disponível em: <[http://metalroofpaint.ca/documents/ASTM TAPE ADHESION TEST.pdf](http://metalroofpaint.ca/documents/ASTM_TAPE_ADHESION_TEST.pdf)>

AMOUZOU, D. et al. Formation of Me-O-Si covalent bonds at the interface between polysilazane and stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 519–523, 2014.

ARAUJO, P. H. H. et al. Techniques for reducing residual monomer content in polymers : A review. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, 2004.

ASALETHA, R.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Thermal behaviour of natural rubber/polystyrene blends: thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, p. 431–439, 1998.

AUGUSTINHO, T. **Otimização do Processo de Produção do Copolímero Poli(estireno-co-metacrilato de metila) via Polimerização em Suspensão**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

BEVINGTON, J. C.; HUCKERBY, T. N. Studies of end-groups in polystyrene using <sup>1</sup>H NMR. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 6, p. 1433–1436, 2006.

BIANCHI, O. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e poliedros oligoméricos silsesquioxanos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

BISHOP, R. B. **Practical Polymerization for Polystyrene**. MA: Cahners Publishing Co. Inc., 1971.

BRUNNER, H. A new hydrosilylation mechanism - New preparative

opportunities. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 21, p. 2749–2750, 2004.

CASERI, W.; PREGOSIN, P. S. Mechanistic aspects of the platinum catalysed hydrosilylation of PhCH=CH<sub>2</sub> with Et<sub>3</sub>SiH. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 356, p. 259–269, 1988.

CAYLESS, R. A.; PERRY, D. L. Adhesion Promotion by Silanes : A Study of their Interfacial Chemistry in a Model Polystyrene Coating by XPS and SIMS. **The Journal of Adhesion**, v. 26, p. 113.140, 1988.

CHAVEZ, R. et al. Effect of Ambient Atmosphere on Crosslinking of Polysilazanes Effect of Ambient Atmosphere on Crosslinking of Polysilazanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 794–802, 2011.

COAN, T. **MANIPULAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DO POLIESTIRENO PRODUZIDO EM SEMI-SUSPENSÃO**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

COAN, T. **Desenvolvimento de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para aplicação como revestimentos protetores**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

COAN, T. et al. Progress in Organic Coatings A novel organic-inorganic PMMA/polysilazane hybrid polymer for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 220–230, 2015.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric Analysis. **Analyst**, v. 88, p. 906–924, 1963.

COLOMBO, P. et al. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 1837, p. 1805–1837, 2010.

CROASMUN, W. R.; CARLSON, R. M. K. **Two-Dimensional NMR Spectroscopy**. New York: Wiley-VCH, 1994.

DARHUBER, A. A. et al. Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 9, p. 5119–5126, 2011.

FLORES, O. et al. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fi bres. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 15406–15415, 2013.

FRIED, J. R. **Polymer Science and Technology**. [s.l.] Prentice Hall PTR, 1995a.

FRIED, J. R. **Polymer Science and Technology**. [s.l.] Prentice Hall PTR, 1995b.

GARDELLE, B. et al. Thermal degradation and fire performance of polysilazane-based coatings. **Thermochimica Acta**, v. 519, p. 28–37, 2011.

GHOSH, P.; GUPTA, S. K.; SARAF, D. N. An experimental study on bulk and solution polymerization of methyl methacrylate with responses to step changes in temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 1, p. 25–35, 1998.

GLASER, P.; TILLEY, T. . D. Catalytic Hydrosilylation of Alkenes by a Ruthenium Silylene Complex. Evidence for a New Hydrosilylation Mechanism. **Journal of American Chemical Society**, v. 125, p. 13640–13641, 2003.

GRAZIOLA, F. et al. Three-components organic-inorganic hybrid materials as protective coatings for wood: Optimisation, synthesis, and characterisation. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 3, p. 479–490, 2012.

GROSSO, D. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 17033–17038, 2011.

GÜNTNER, M. et al. Particle-Filled PHPS Silazane-Based Coatings on Steel. **Applied Ceramic Technology**, v. 6, n. 3, p. 373–380, 2009.

GÜNTNER, M. et al. High performance environmental barrier coatings , Part I : Passive filler loaded SiCN system for steel. **Journal of European Ceramic Society**, v. 31, p. 3003–3010, 2011.

GUO, Y. et al. Room temperature synthesis of water-repellent polystyrene nanocomposite coating. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 7088–7090,

2010.

HAGE JUNIOR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 6–9, 1998.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Quim. Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1994.

HIRSCHL, C. et al. Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants - A comparative study. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 116, p. 203–218, 2013.

HUI, A. W.; HAMIELEC, A. E. Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 16, p. 749–769, 1972.

IMLINGER, N. C.; KRELL, M.; BUCHMEISER, M. R. Modeling the Kinetics of Hydrosilylation Based Polyaddition. **Monatshefte für Chemie**, v. 138, p. 285–291, 2007.

IONESCU, E.; KLEEBE, H.-J.; RIEDEL, R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties. **Chemical Society reviews**, v. 41, p. 5032–5052, 2012.

IONESCU, E.; RIEDEL, R. Polymer processing of ceramics. In: BANSAL, N. P.; BOCCACCINI, A. R. (Eds.). **Ceramics and Composites Processing Methods**. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2012. p. 510.

JACKMAN, L. ; STERNHELL, S. **Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry**. 2. ed. [s.l.] Pergamon Press, 1969.

JOSÉ, N. N.; PRADO, L. Revisão. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

KAISER, C. R. RMN 2D: DETECÇÃO INVERSA E GRADIENTE DE CAMPO NA DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE COMPOSTOS ORGÂNICOS. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 231–236, 2000.

KICKELBICK, G. Introduction to Hybrid Materials. In: **Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications**. [s.l.] Wiley-VCH, 2007. p. 498.

KRAUS, T. et al. cBN particle filled SiCN precursor coatings. **Advances in Applied Ceramics**, v. 108, n. 8, p. 476–842, 2009.

KROKE, E. et al. Silazane derived ceramics and related materials. **Materials Science and Engineering**, v. 26, p. 97–199, 2000.

KRUGER, C. R.; ROCHOW, E. G. Polyorganosilazanes. **Journal of Polymer Science**, v. 2, p. 3179–3189, 1964.

LAMBERT, J. **Introduction to Organic Spectroscopy**. New York: Macmillan, 1987.

LAVEDRINE, A. et al. Pyrolysis of Polyvinylsilazane Precursors to Silicon Carbonitride. **Journal of European Ceramic Society**, v. 8, p. 221–227, 1991.

LEBEAU, B.; SANCHEZ, C. Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, n. 1, p. 11–23, 1999.

LI, Y. et al. Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl) silazanes to silicon-based ceramics. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, p. 820–832, 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 1999.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2a. ed. [s.l.] Edgard Blucher, 2004.

MARCEAUX, S. et al. Development of polyorganosilazane-silicone marine coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 11, p. 1919–1928, 2014.

MARCINIEC, B. Hydrosilylation and Related Reactions of Silicon Compounds. In: CORNILS, B. .; HERRMANN, W. A. (Eds.). . **Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. p. 1494.

- MARCINIEC, B. **Hydrosilylation**. 1. ed. Poznan: Springer Netherlands, 2009.
- MARSMANN, H. <sup>29</sup>Si-NMR Spectroscopic Results. In: **Oxygen-17 and Silicon-29**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 1981. p. 65–235.
- MARSMANN, H. C. Silicon-29 NMR. **Encyclopedia of Magnetic Resonance**, p. 1–12, 2007.
- MEYER, T. et al. **Handbook of Polymer Reaction Engineering**. [s.l.] Wiley-VCH, 2005.
- NOGUEIRA, A. L.; MACHADO, R. A. F.; SCHLISCHTING, R. **POLÍMEROS E REAÇÕES**, 2002.
- NORRISH, R. G. W.; BROOKMAN, E. F. I. The polymerization of styrene and. **The Royal Society Publishing**, v. 171, n. 945, p. 147–171, 1939.
- NYCZYK, A. et al. Cross-linking of linear vinylpolysiloxanes by hydrosilylation – FTIR spectroscopic studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 59, p. 1–8, 2012.
- ODIAN, G. Radical chain polymerization. In: ODIAN, G. (Ed.). . **Principles of Polymerization**. 4. ed. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2004. p. 198–349.
- OLMOS, D.; MARTIN, E. V.; GONZÁLEZ-BENITO, J. New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS–BaTiO<sub>3</sub> composites from FTIR spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 24339–24349, 2014.
- PAVIA, D. L. et al. Espectroscopia no Infravermelho. In: **Introdução à Espectroscopia**. Tradução d ed. Bellingham: Cengage Learning, 2010a. p. 15–100.
- PAVIA, D. L. et al. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. In: **Introdução à Espectroscopia**. Tradução d ed. Bellingham: Cengage Learning, 2010b. p. 101–168.
- PUETZ, J.; AEGERTER, M. A. Dip Coating Technique. In: AEGERTER,



M.; MENNIG, M. (Eds.). . **Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users**. [s.l.] Springer US, 2004. p. 37–48.

RIEDEL, R. et al. Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications - A Review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 6, p. 425–444, 2006.

RIEDEL, R.; IONESCU, E.; CHEN, I.-W. Introduction to Hybrid Materials. In: RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. (Eds.). . **Ceramics Science and Technology**. [s.l.] Wiley-VCH, 2008. v. 1: Structup. 612.

SANCHEZ, C.; SHEA, K. J.; KITAGAWA, S. Recent progress in hybrid materials science. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 2, p. 471–472, 2011.

SATOH, K.; AOSHIMA, H.; KAMIGAITO, M. Iron(III) chloride/R-CI/tributylphosphine for metal-catalyzed living radical polymerization: A unique system with a higher oxidation state iron complex. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 18, p. 6358–6363, 2008.

SCHIAVON, M. et al. Vidros de oxycarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos. **Química Nova**, v. XY, p. 1–8, 2015.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v. 20, p. 6–13, 2010.

SCHÜTZ, A. et al. High temperature (salt melt) corrosion tests with ceramic-coated steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 159, p. 10–18, 2015.

SEITZ, J. et al. Structural Investigations of Si/C/N-Ceramics from Polysilazane Precursors by Nuclear Magnetic Resonance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 96, p. 885–891, 1996.

SEYFERTH, D.; WISEMAN, G. High-Yield Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane. **Communications of the American Ceramic Society**, p. 132–133, 1984.

SILVA, D. M. **AVALIAÇÃO ESTRUTURAL POR RMN DE ALCALOIDES CICLOPEPTÍDICOS DE 14 MEMBROS:**

**DISCARINA-C , ADOUTINA-X E CONDALINA-A.** [s.l.] UFSC, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 7. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2005.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2000.

SIMPSON, A. J.; MCNALLY, D. J.; SIMPSON, M. J. NMR spectroscopy in environmental research: From molecular interactions to global processes. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 58, n. 3-4, p. 97–175, 2011.

SKODA-FÖLDES, R.; KOLLÁR, L.; HEIL, B. Homogeneous catalytic hydrosilylation of the C=C double bond in the presence of transition metallocatalysts. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 408, n. 3, p. 297–304, 1991.

SONG, X. et al. PMMA–silica hybrid thin films with enhanced thermal properties prepared via a non-hydrolytic sol–gel process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, p. 143–147, 2008.

SORARU, G. D. et al. Novel Polysiloxane and Polycarbosilane Aerogels via Hydrosilylation of Preceramic Polymers preceramic polymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 7676–7680, 2012.

STRACHOTA, A. et al. Preparation of silicon oxynitrocarbide (SiONC) and of its ceramic-fibre-composites via hydrosilylation/radical polymerization/pyrolysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 423-424, p. 9–17, 2015.

SU, D. et al. Synthesis and characterization of ethylene-bridged copolycarbosilazane as precursors for silicon carbonitride ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 4, p. 1311–1316, 2014.

TOREKI, W. et al. Synthesis and Applications of a Vinylsilazane Preceramic Polymer. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v.

11, p. 1371–1386, 1990.

TORREY, J. D.; BORDIA, R. K. Processing of polymer-derived ceramic composite coatings on steel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 1, p. 41–45, 2008.

TRASSL, S. **Spektroskopische Charakterisierung des Einflusses der Precursorstruktur auf das Pyrolyseverhalten von Si-C-N-Precursorkeramiken**. [s.l.] Universität Bayreuth, 2001.

TRASSL, S. et al. Characterisation of the free-carbon phase in precursor-derived SiCN ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293-295, n. 1, p. 261–267, 2001.

TRASSL, S. et al. Structural characterisation of silicon carbonitride ceramics derived from polymeric precursors. **Journal of European Ceramic Society**, v. 20, p. 215–225, 2000.

TSIPIS, C. A.; KEFALIDIS, C. E. Hydrosilylation, hydrocyanation, and hydroamination of ethene catalyzed by bis(hydrido-bridged)diplatinum complexes: Added insight and predictions from theory. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 23, p. 5245–5255, 2007.

UHLIG, F. et al. **Nuclear Magnetic Resonance Data**. Berlin: Springer-Verlag, 2008.

UHLIG, F.; DORTMUND, D. **<sup>29</sup>Si NMR Some Practical Aspects**, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja027509+>>

VU, C. **Advanced coating materials based on polysilazane**. Disponível em: <[http://www.solgel.fr/exposes\\_2008/can\\_vu.pdf](http://www.solgel.fr/exposes_2008/can_vu.pdf)>. Acesso em: 3 jan. 2016.

WANG, K. et al. Corrosion resistant polymer derived ceramic composite environmental barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3597–3606, 2014.

WEN, J.; WILKES, G. L. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol–Gel Approach. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1667–1681, 1996.

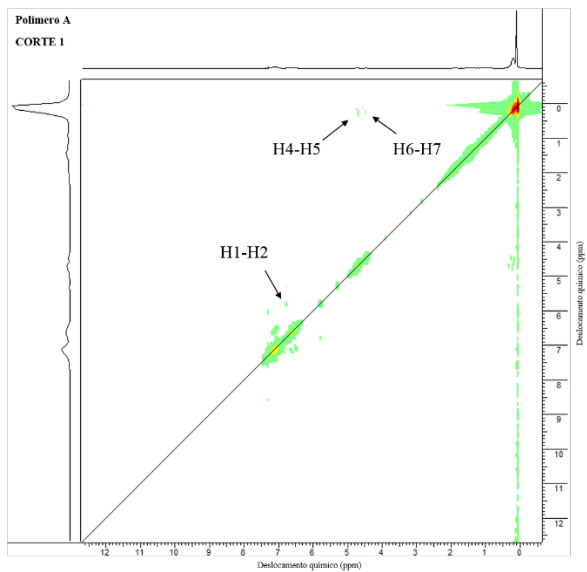
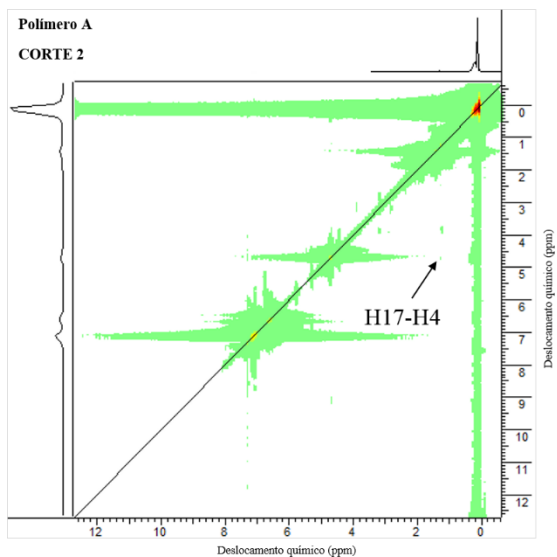
WRIGHT, T.; CHIROWODZA, H.; PASCH, H. NMR Studies on the Mechanism of Reverse Iodine Transfer Polymerization of Styrene. **Macromolecules (Washington, DC, United States)**, v. 45, n. 7, p. 2995–3003, 2012.

XIAO, F. et al. Fabrication of ceramic coatings from polysilazane/aluminum : Effect of aluminum content on chemical composition, microstructure, and mechanical properties. **Ceramics International**, p. 1–8, 2013.

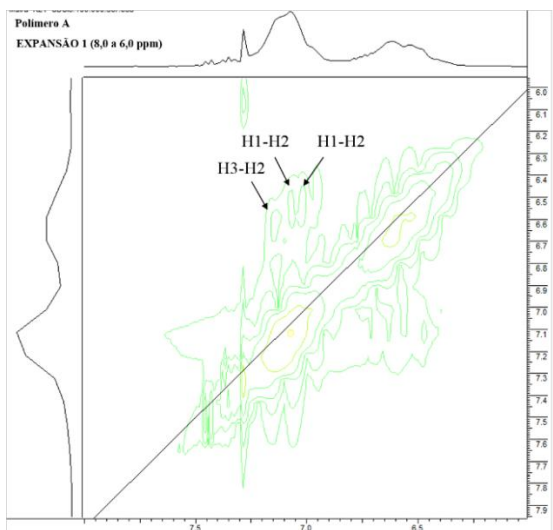
YIVE, N. C. K. et al. Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 141–146, 1992.

ZIEGLER, G. et al. Synthesis , microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 61, p. 55–63, 1999.

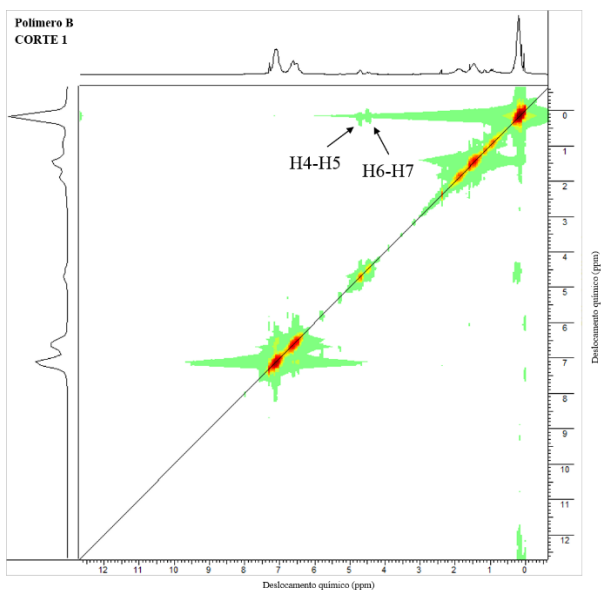
ZOPPI, R. A; NUNES, S. P. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 27–36, 1997.

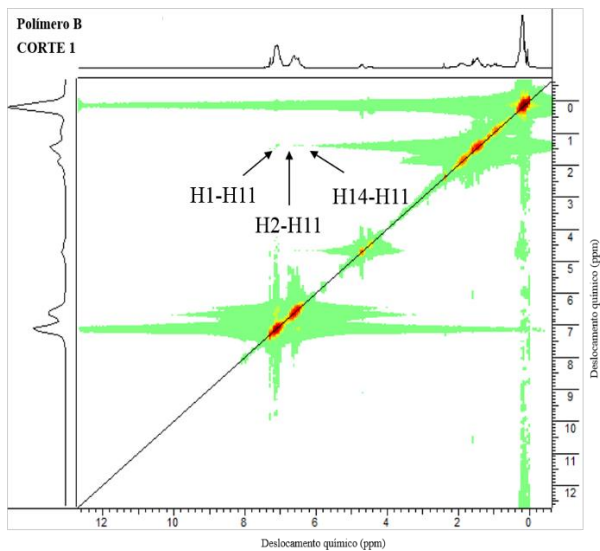
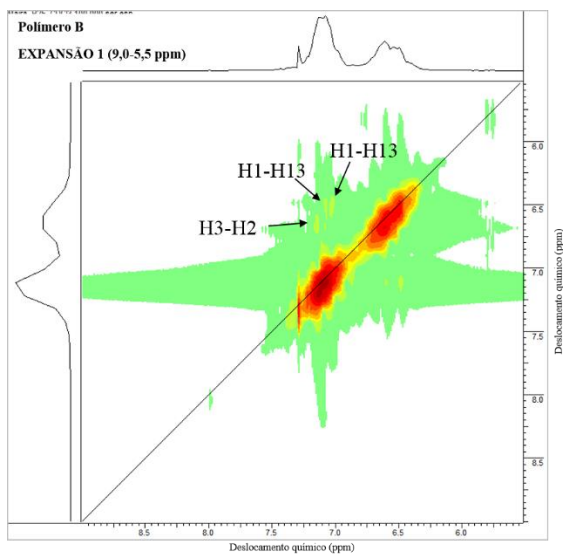
**ANEXO A - RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DO POLÍMERO A (CORTE 1)****ANEXO B - RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DO POLÍMERO A (CORTE 2)**

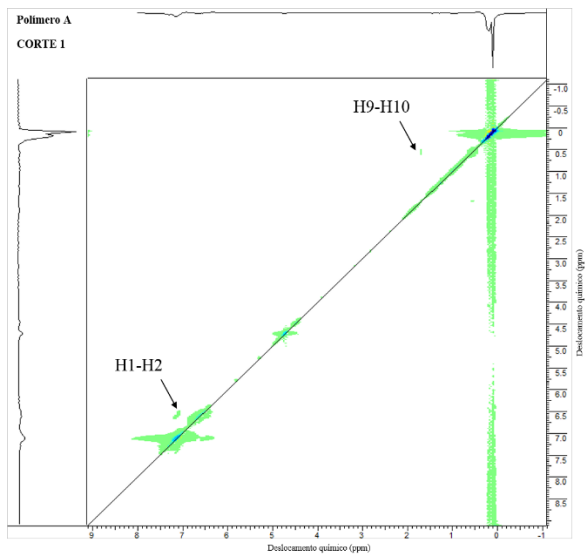
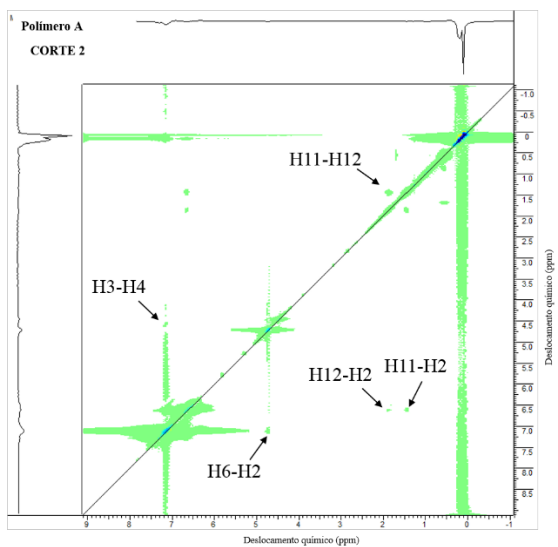
## ANEXO C - RMN COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ DO POLÍMERO A (EXPANSÃO 8,0- 6,0 PPM)



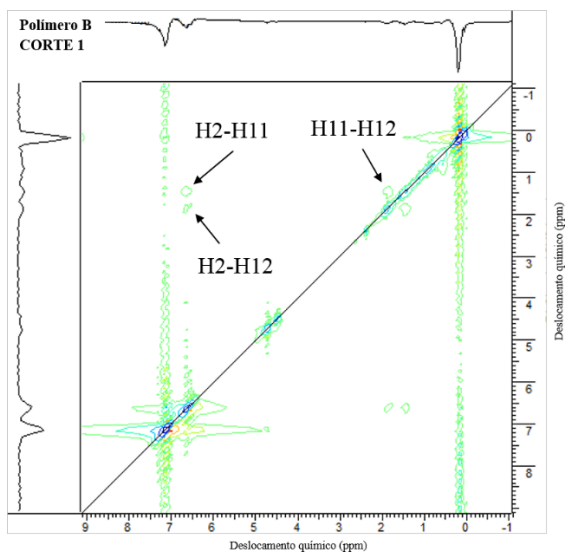
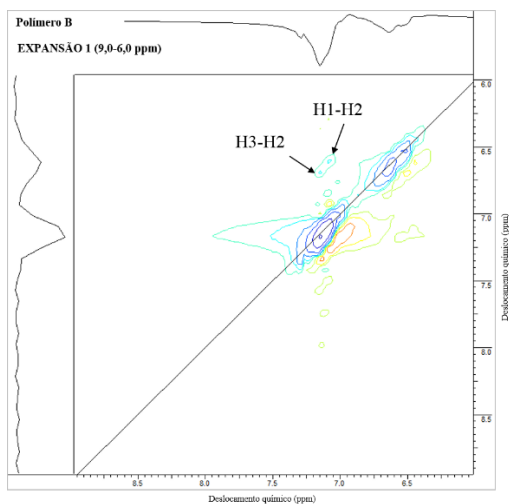
## ANEXO D - RMN COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ DO POLÍMERO B (CORTE 1)



**ANEXO E - RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DO POLÍMERO B (CORTE 2)****ANEXO F - RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DO POLÍMERO B (EXPANSÃO 9,0-5,5 PPM)**

**ANEXO G - RMN NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DO POLÍMERO A (CORTE 1)****ANEXO H - RMN NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DO POLÍMERO A (CORTE 2)**



**ANEXO I - RMN NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DO POLÍMERO B (CORTE 1)****ANEXO J - RMN NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DO POLÍMERO B (EXPANSÃO 1:9,0-6,0 PPM)**

## ANEXO K - RMN NOESY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ DO POLÍMERO B (EXPANSÃO 2:2,5--1,0 PPM)

