

Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução - LEAR

Instituto de Física de São Carlos - USP



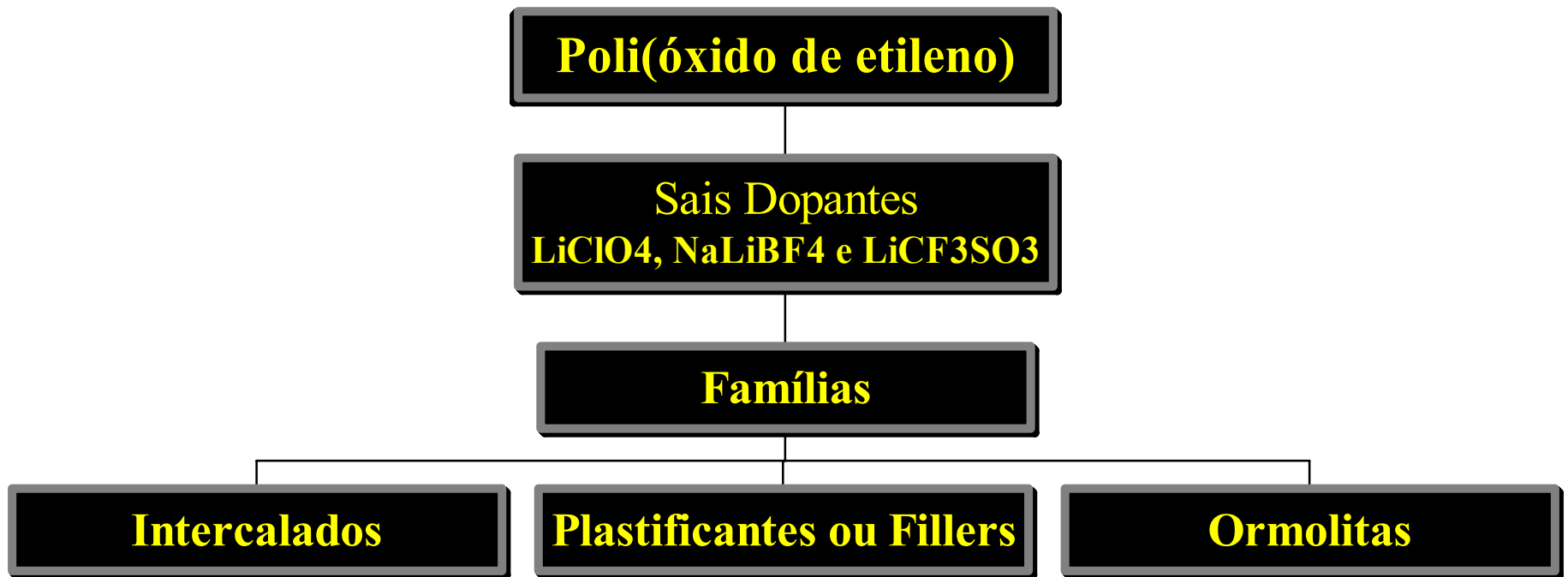
Ormolitas: PEO-Sílica

Aluno: André Luis Bonfim Bathista e Silva

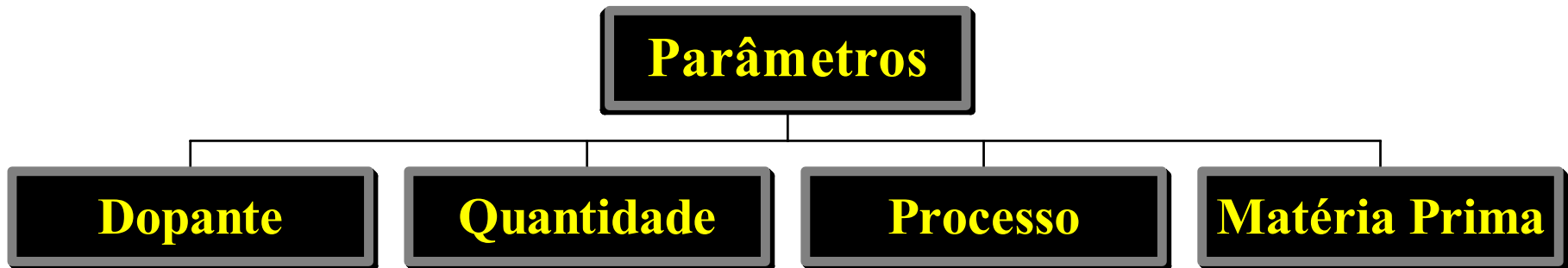
Orientador: Tito José Bonagamba

Eletrólitos Poliméricos

Os Eletrólitos poliméricos sólidos são formados pela complexação de polímeros que possuem heteroátomos em sua cadeia com sais de metais alcalinos.



Características elétricas dependem de vários parâmetros



- **Percentagem e tipo de sal de metal alcalino.**
- **Percentagem, tamanho e tipo de polímero empregado.**
- **Modo de dissolução do sal (Melting ou Solução).**
- **Polímeros amorfos ou semicristalinos.**

Família dos Plastificantes e Fillers

Adição de substâncias plasticizantes ou fillers inorgânicos: como poli(metacrilatos) ou Talco, minerais e etc.

Família dos Intercalados

Os intercalados são estruturas de argilas do tipo esmectita que recebem polímeros entre suas camadas.

Quando o Poli(óxido de etileno) é intercalado em estrutura de argilas do tipo Hectorita e Montmorilonita, este passa a ter novas conformações, as quais geram um estado amorfo do PEO, e este é o propósito de se utilizar a metodologia de intercalação ou confinamento de polímeros para que haja quebra da cristalinidade do polímero.

Processamento dos Intercalados

O PEO também pode ser intercalado ou sanduichado entre camadas de Sulfeto de Molibdênio MoS_2 . Neste caso, um significativo aumento no espaço interlaminar é observado, indicando que o polímero está incorporado no interior das galerias e que uma nova classe de materiais é produzida.

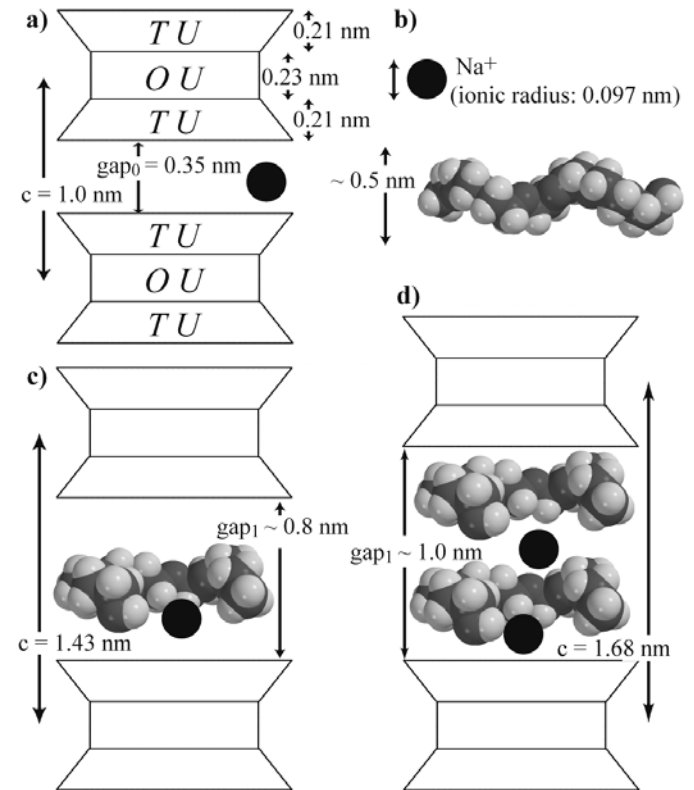
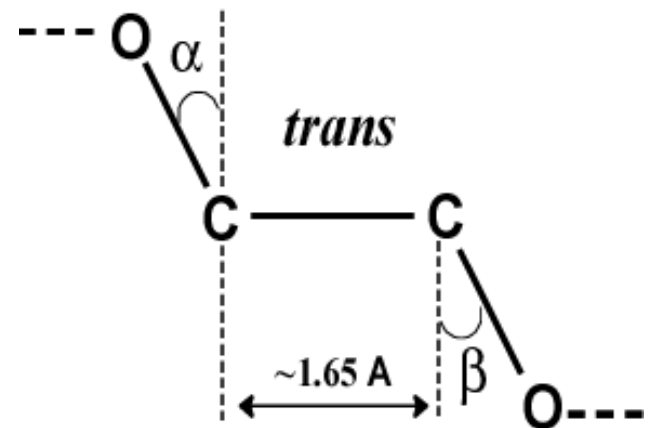


Figura 1: Argila Esmectita intercalada com PEO.

Características do PEO quando intercalado

A representação do Poli(óxido de etileno) apresenta conformação helicoidal, tendo vantagens quanto ao empacotamento das cadeias poliméricas por ser linear. Por isso apresenta maior proximidade das cadeias gerando um material cristalino. No espaço interlaminar o PEO apresenta formas complexas com cátions de permutação, facilitando a mobilidade catiônica devido ao aumento da interação cátions-silicatos. A conformação do PEO pode assumir diferentes ângulos de torções α e β de 49° a 92° .

Figura 2: Conformação *trans* do PEO



Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Acta Poly.* 1994, 45 56-67

Takahasi, Y.; Tadoko, H. *Macromolecules* 1973, 6, 672.

D. J. Harris, T. J. Bonagamba and K. Schmidt-Rohr. *Macromolecules* 1999,32, 6718-6724

Experimentos Rotineiros I

Para o caso da família dos polímeros intercalados em argilas do tipo Esmectita (Hectorita e Montmorilonita), há dois experimentos básicos e rotineiros que são realizados para observar a intercalação e quebra da cristalinidade dos polímeros intercalado: Raio-X e DSC .

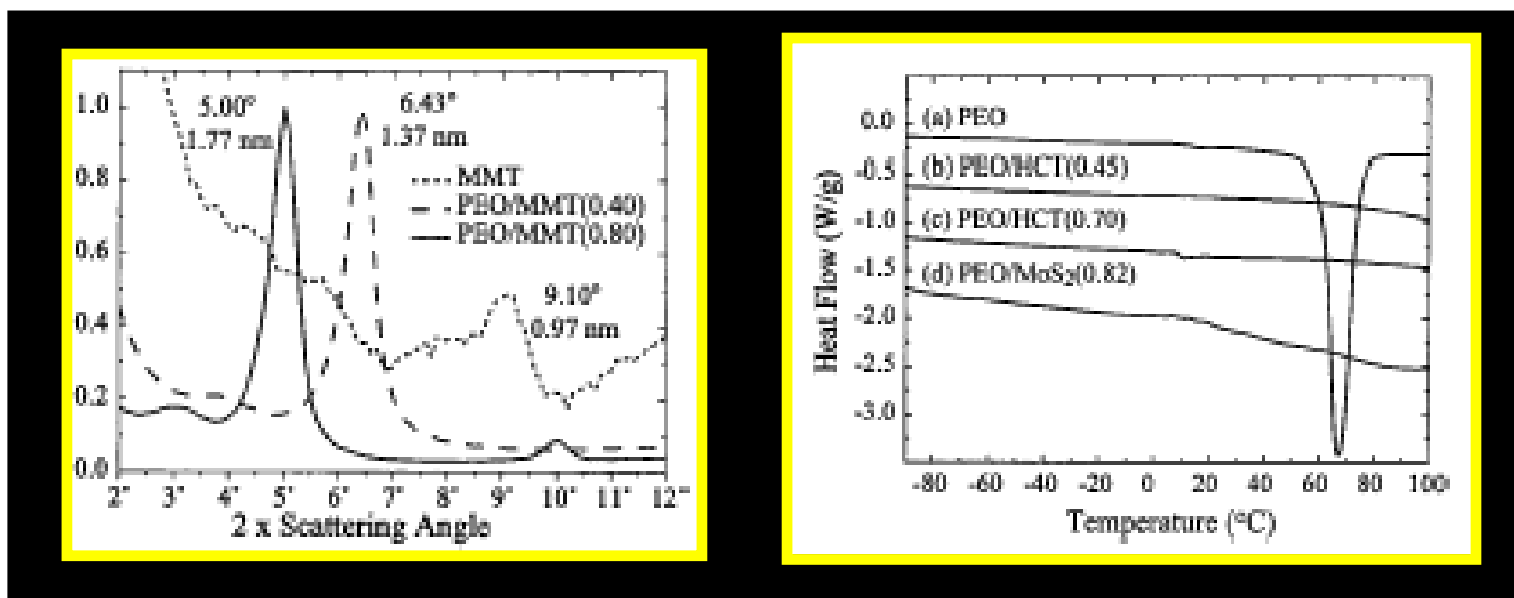


Figura 3: experimentos rotineiros para observação da intercalação

Família das Ormolitas

A Ormolita é uma classe moderna de eletrólitos poliméricos que diferencia das demais famílias principalmente no modo de preparação que visa a estabilidade química, através da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos, gerando um material híbrido de alta tecnologia, porque este apresenta simultaneamente moléculas orgânicas e inorgânicas. Estes materiais modernos são produzidos pelo processo de *sol-gel* à temperatura ambiente, combinando propriedades de compostos orgânicos (polímeros) e inorgânicos (sílica) em um único material. Neste caso, existe uma variedade muito grande de preparação destes compostos. A estrutura de sílica pode ser produzida na forma polimérica onde os silicatos são ligados em linha, polímeros inorgânicos, ou na forma de aglomerados, *clusters*.

Já os polímeros, geralmente PEO, PEG, PPG, podem ter suas extremidades ligadas quimicamente ou não, através de ligações covalentes, à estrutura inorgânica, permitindo o surgimento de interfaces entre os constituintes. E a natureza dessas interfaces é utilizada como critério para classificar as Ormolitas em duas classes distintas: Classe (I) ou Tipo I, o que possibilita a interação entre as fases orgânicas e inorgânicas são forças fracas (ponte de hidrogênio e força de van der Waals). E a Classe (II) ou Tipo II, as fases orgânicas e inorgânicas estão unidas por ligações químicas covalente. Os propósitos de ser um material de alta tecnologia é a presença dos dois tipos de constituintes de origem orgânica e inorgânica e também da dimensão do material formado que é da ordem de nanômetros

A produção de ormolitas pode ser obtida a partir de materiais comerciais, tais como Poli(óxido de Etileno)(PEO), Poli(propileno) (PPO), Poli(Butadieno) (PBu) ou Poli(dimetil siloxano) (PDMS). Os polímeros utilizados possuem estabilidade térmica frágil seu limite é menor que 250°C

Mobilidade Iônica

Há quatro diferentes mecanismos de mobilidade do Íon nas Ormolitas: primeiramente pelo movimento do polímero **a)** Intracadeia polimérica, **b)** Intercadeia polimérica; ou pela contribuição de clusters iônicos **c)** Intracadeia polimérica e **d)** Intercadeia polimérica.

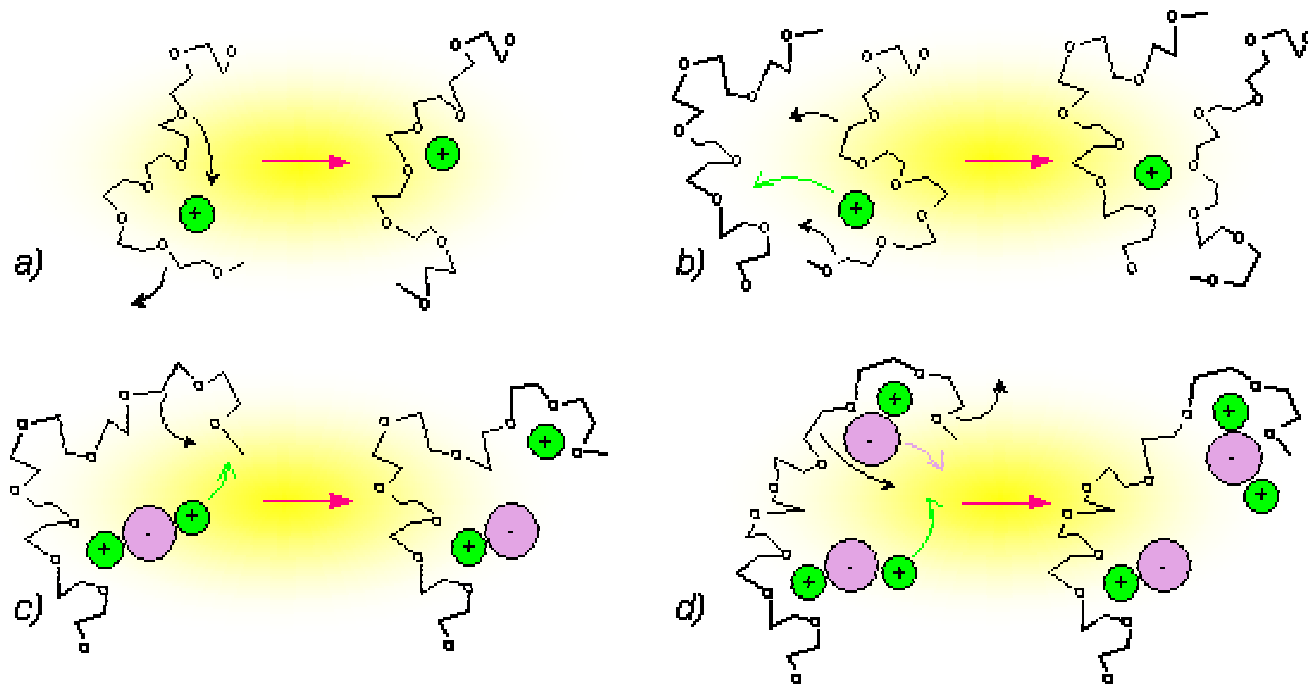


Figura 4: mecanismos da mobilidade do Íon nas Ormolitas

Processamento das Ormolitas

Os dois Tipos de Ormolitas recebem em especial, uma nomenclatura da seguinte forma: $[X]_n[Y]-Z$, onde $[X]$ = massa percentual do polímero, $[Y]$ = razão entre oxigênio contido na cadeia polimérica e o Lítio, $[O]/[Li]$, n = grau de polimerização e Z = significa do Tipo I (não ligada) ou Tipo II (ligada). A partir daqui podemos ver que as Ormolitas pode serem preparadas em diferentes séries. Onde pode-se variar o tamanho da cadeia polimérica e fixando a massa percentual do polímero e a dopagem, ou variando a dopagem e fixando o comprimento da cadeia e variando a massa percentual do polímero e fixando os outros dois parâmetros, enfim podemos ter a princípio 3 combinações aparentes da Ormolita.

Ormolita do Tipo I

A produção da Ormolita do Tipo I utilizamos de : Tetraetoxisilano (TEOS) e Etanol ou Tetrahydrofurano (THF) sob Rotação junto com ultrasson para hidrolizar a TEOS. Depois adiciona o PEO $[X]_n$ e o catalizador para formação do Clusters ou fileiras de TEOS, por último adiciona-se $LiClO_4$ para obter uma monofase líquida.

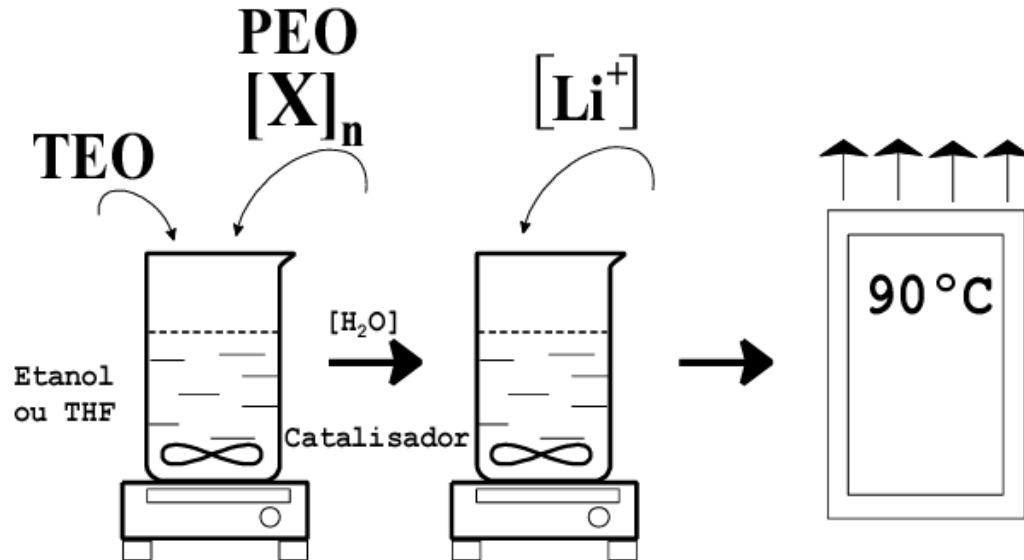


Figura 5: esquema de preparação da Ormolita do Tipo I

Diferentes utilizações de Catalisadores

A utilização de diferentes catalisadores nos favorece uma maior diversidade na estrutura final do material. Aqui podemos ver na Figura 6 os clusters de sílica catalisado por NH_4F e na Figura 7 o aglomeramento de sílica como polímero inorgânico.

Structural model of nanocomposites

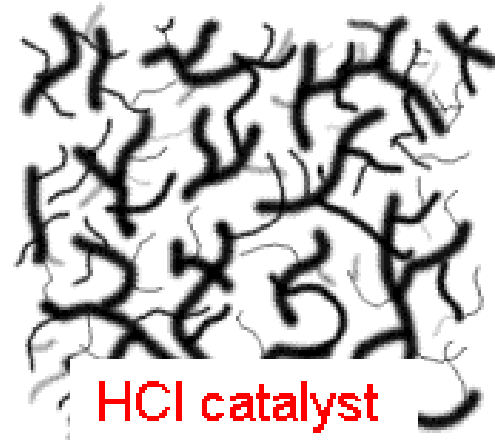
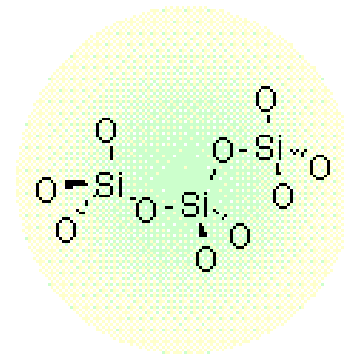
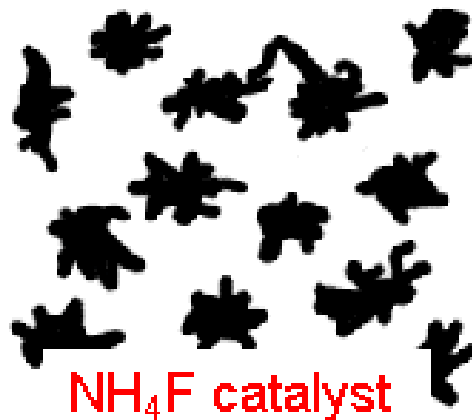


Figura 6: a Ormolita Tipo I apresenta grupos de silicatos distinguíveis por RMN (Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4).

Figura 7: a Ormolita Tipo I apresenta grupos de silicatos distinguíveis por RMN (Q^1 e Q^2).

Estrutura final do Tipo I

O material resultante é um nanocompósito transparente se gerado por uma base, ou pó branco se gerado por um ácido. Estes parâmetros de preparação dos aglomerados de sílica influenciam decisivamente na propriedade mecânica para o caso da Ormolita do Tipo I

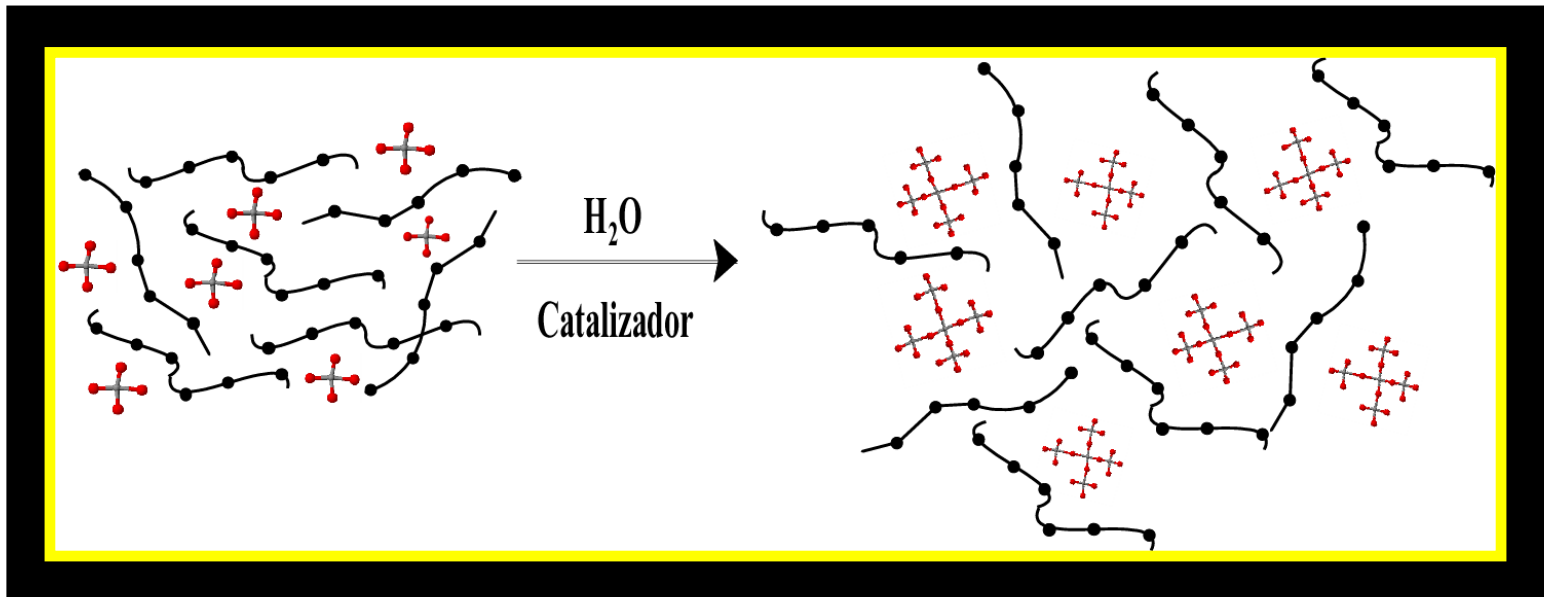
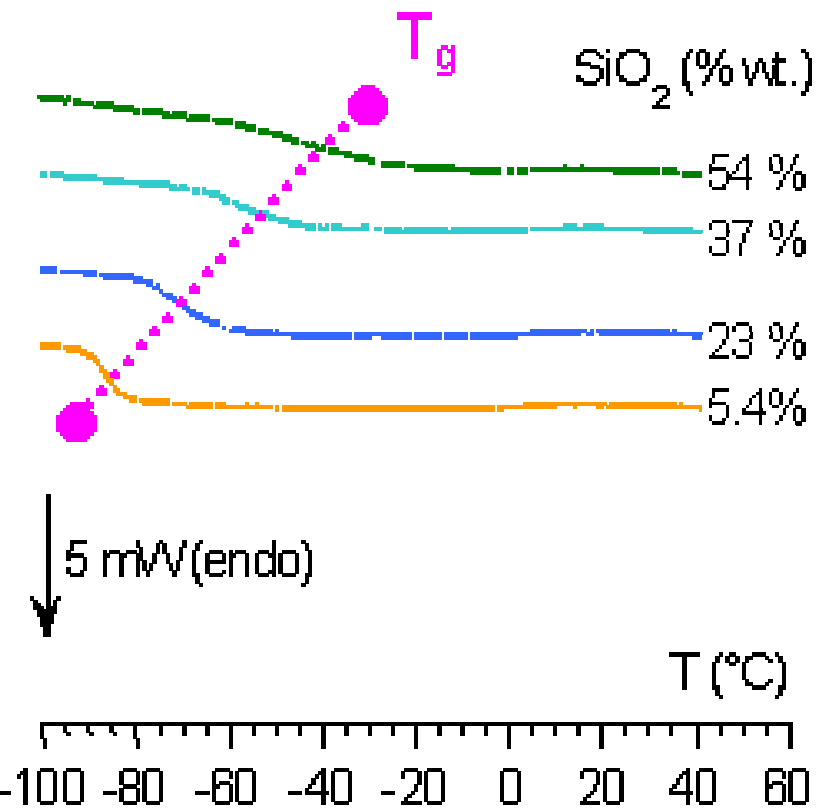


Figura 8: Ormolita do Tipo I obtida por catalisador básico

Experimentos Rotineiros II

DSC of nanocomposites
obtained with HCl catalysis



O experimento rotineiro para observar os parâmetros $[X]_n[Y]-Z$ é o DSC, o qual nos informa sobre a transição vítrea do material, T_g , a qual é muito sensível a mudança de qualquer um dos parâmetros. A T_g se desloca para altas ou baixas temperaturas dependendo da variação dos parâmetros como por exemplo a variação do parâmetro $[X]$, Figura 9.

Figura 9: DSC de amostras com $\Delta[X]$ de até [50] de polímero para Omolita do Tipo I e catalisador HCl

Ormolita do Tipo II

A produção da Ormolita do Tipo II utilizamos de : 3 Isocianatopropil – tetraetoxisilano (isoTREOS), O,O'-bis (2-aminopropyl) poly(ethylene glycol) [NHCONH-PEG- NHCONH], deixar em rotação junto com THF ou Etanol e refluxo por 6 horas, 0.5 g de precursor + 1 mL de etanol: NH_4F ($\text{NH}_4\text{F}/\text{Si}=0,005$) para adicionar LiClO_4 .

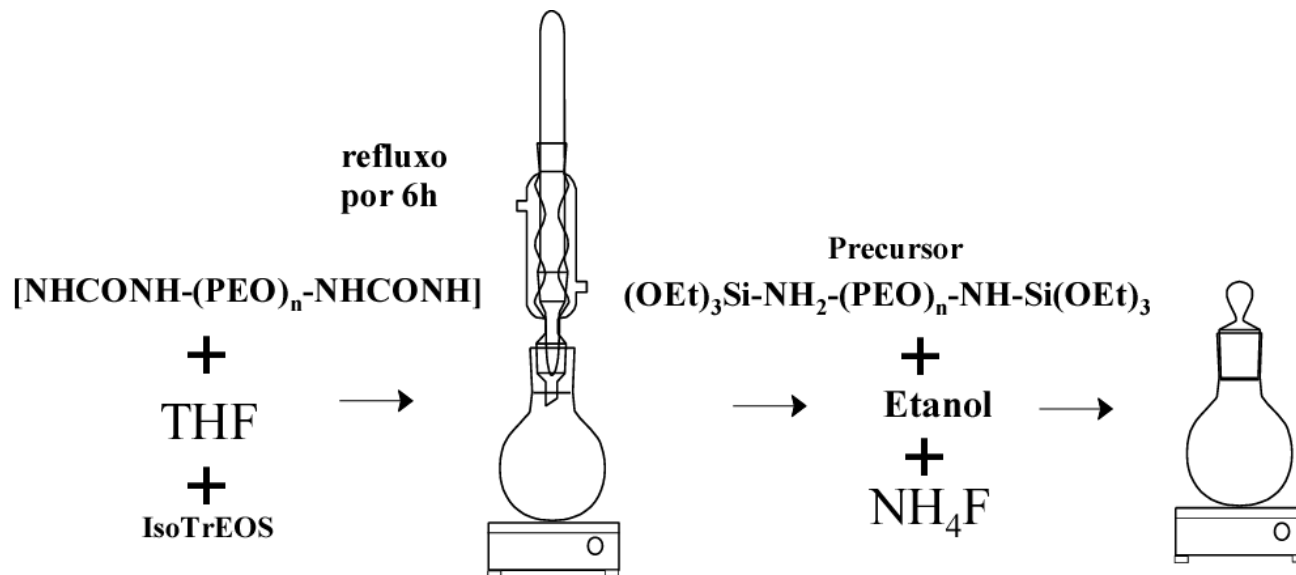


Figura 10: esquema de preparação da Ormolita do Tipo II.

Mello et. al. Macromolecules 2000, 33, 1280-1288

Souza et. al. Chem. Mater. 2001, 13, 3685-3692

Estrutura final do Tipo II

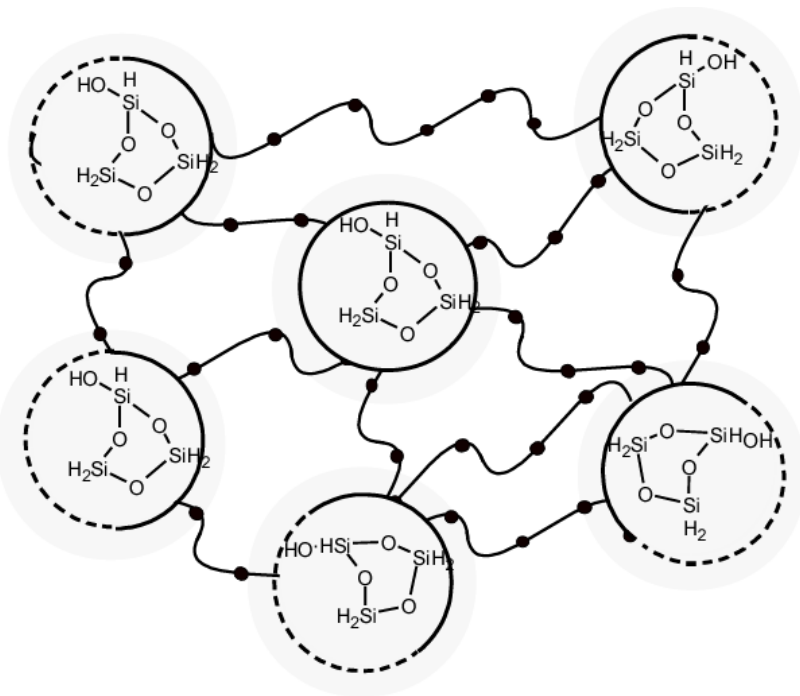


Figura 11: Ormolita do Tipo II obtida por catalisador básico.

A ligação química entre os componentes Orgânicos e Inorgânicos é o ponto chave da síntese da Ormolita do Tipo II, o que gera estabilidade neste Tipo de Ormolita. O material formado também é transparente, com textura borrachuda e relativamente flexível. Quanto mais dopada mais flexível ela se torna. E quanto menor for a cadeia polimérica menos flexível é a Ormolita. E quando a cadeia polimérica aumenta o material torna-se borrachudo.

Experimentos Rotineiros III

O experimento rotineiro para a Ormolita do Tipo II é o mesmo utilizado para observar os parâmetros do Tipo I, $[X]_n[Y]-Z$, o DSC. Aqui, os resultados apresentados pelo experimento nos mostra que o processo de produção está consistente com a literatura.

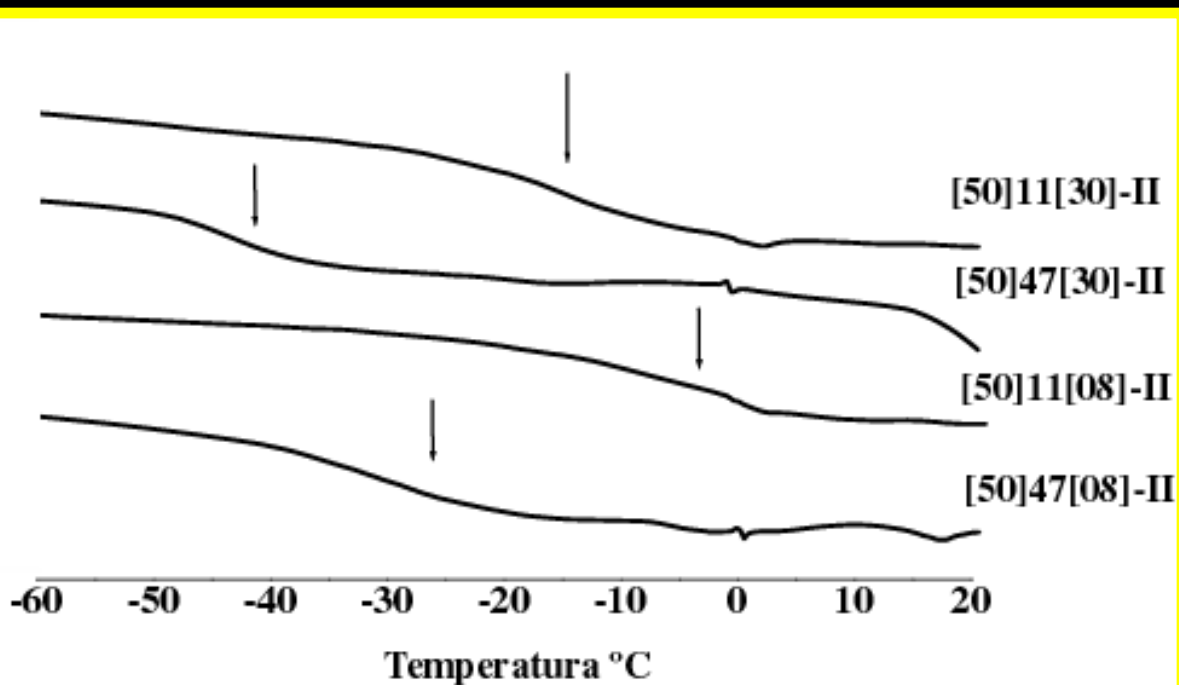


Figura 12: DSC das Ormolitas e a variação dos parâmetros n e $[Y]$.

Estrutura secundária do Tipo II

Aqui podemos ver uma particularidade da Ormolita do tipo II (ligada), onde cada grupo silicato pode estar ligado quimicamente com 1, 2, 3 ou 4 outros grupos e isso nos dá uma nova informação sobre o ambiente químico onde este núcleo ^{29}Si se encontra. Podemos utilizar neste caso uma notação que facilita o estudo destes ambientes químicos, sendo assim T^n o número de vizinhos que o silicato pode ter.

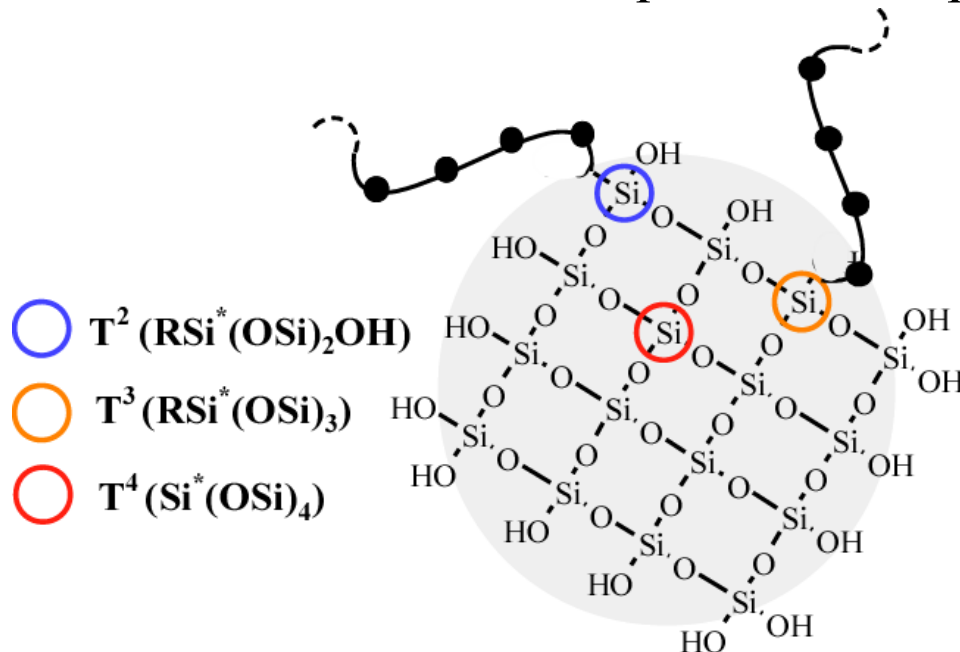


Figura 13: Cluster de sílica da Ormolita Tipo II e a representação dos sítios T^2 ($\text{RSi}^*(\text{OSi})_2\text{OH}$), T^3 ($\text{RSi}^*(\text{OSi})_3$) e T^4 ($\text{Si}^*(\text{OSi})_3$)

Ormoltas e seus parâmetros

$T_g [Z]$ e $\sigma [Z]$ onde $Z = Z [[X], n, [Y]]$

$[X]_n[Y]-Z$

$\Delta[X] \uparrow$	\dashrightarrow	$\sigma \uparrow$ e $T_g \downarrow$	$\Delta[n] \uparrow$	\dashrightarrow	$\sigma \downarrow$ e $T_g \uparrow$	$\Delta[Y] \uparrow$	\dashrightarrow	$\sigma \uparrow$ e $T_g \bullet$
$\Delta[X] \downarrow$	\dashrightarrow	$\sigma \downarrow$ e $T_g \uparrow$	$\Delta[n] \downarrow$	\dashrightarrow	$\sigma \uparrow$ e $T_g \downarrow$	$\Delta[Y] \downarrow$	\dashrightarrow	$\sigma \downarrow$ e $T_g \bullet$

$\uparrow \downarrow$ Variação do Parâmetro

$\uparrow \downarrow$ Aumento ou diminuição da propriedade elétrica

$\uparrow \downarrow$ Aumento ou diminuição da propriedade térmica

- Propriedade não muda com a variação do parâmetro

Características finais das Ormolitas

Nos Materiais eletrólitos poliméricos da família das ormolitas, há uma grande vantagem quanto a produção destas. Vantagens estas que pode ser observadas quando se tem a variação ou fixação dos parâmetros e $[X]_n[Y]-Z$. estes parâmetros definem as características finais das ormolitas. Como também pode apresentar desvantagens quando são estudadas por diversas técnicas, experimentais ou metodologias.

- 1) As Ormolitas do Tipo II (Ligadas) apresentam um aspecto borrachoso depois de processadas.
- 2) As Ormolitas do Tipo I (Não ligadas) apresentam um aspecto vítreo depois de processadas.
- 3) Aumentando o grau de polimerização da Ormolita Tipo I aumenta a T_g (DSC). E se aumentarmos a massa percentual de polímero diminuimos a T_g . Diferentemente é para o Tipo II, quando aumentamos o tamanho da cadeia polimérica a T_g decresce.
- 4) Aumentando a $[Li^+]$ aumenta T_g (DSC) a das ormolitas Tipo I e II, mas isso é menos acentuado para a não-ligada.
- 5) Na Organosílica tipo I apresenta grupos de silicatos distinguíveis por RMN (Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4). Da mesma forma para as ligadas T^2 e T^3 .
- 6) Para ambas as Ormolitas, aumentando o parâmetro $[X]$ faz com que a condutividade aumenta...
(Mello)