UNIVERSIDADE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Grupo de Química Inorgânica e Analítica

Aluno: Átila Nascimento Alves

e-mail: atila@iqsc.up.br

Orientador: Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

e-mail: ubirajara@usp.br

Título: CO₂ COMO MATÉRIA PRIMA: MATERIAIS HÍBRIDOS DO TIPO URETANOSIL
OBTIDOS A PARTIR DE MONÔMEROS DE POLI(DIMETIL SILOXANO) E BISFENOL A.

São Carlos

2018

RESUMO

ALVES, A.N. **CO₂ Como matéria prima: materiais híbridos do tipo uretanossil obtidos a partir de monômeros de poli(dimetil siloxano) e bisfenol A**. 2018. Tese (mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2018.

Materiais dielétricos flexíveis e filmogênicos são essências para a produção de diversos dispositivos tecnológicos, tais como *Organic Light Emitting Diodes* (OLED), Transistores de Efeito de Campo (FET do Inglês *Field Emission Transistor*) ou fotovoltaicos orgânicos (OPV do Inglês *Organic Photovoltaics*). Dentro deste contexto, é importante salientar o esforço de desenvolver rotas sintéticas mais sustentáveis baseadas em matérias-primas e processos mais amigáveis ao meio ambiente. No Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos (GQMATHI) há mais de dez anos se pesquisa rotas sintéticas de preparação de oligômeros e polímeros de uretanas usando CO₂ como matéria-prima. Assim, são sintetizados os materiais classificados como polihidroxi-uretânicos, que são obtidos a partir do monômero bis-ciclocarbonato de polidimetilsiloxano (CCPDMS) mediante a reação de polimerização por abertura de anel (ROP - do inglês *Ring Opening Polymerization*). O monômero é obtido pela reação de cicloadição de CO₂ no seu respectivo epóxido: poli(dimetil-siloxano) diglicidil éter (PDMS). Neste projeto os materiais hidroxi-uretânicos foram sintetizados, utilizando tanto o CCPDMS como monômero precursor da reação, como o ciclocarbonato de bisfenol A diglicidil éter (CCDGEBA). O oligômero formado foi ensaiado em diferentes proporções destes dois ciclocarbonatos na reação frente à uma diamina (5-Amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, IFDA). Utilizou-se como grupo terminador de cadeia o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS). Os ciclocarbonatos foram caracterizados por espectroscopia vibracional (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C e ¹H. Na espectroscopia vibracional a formação do grupamento ciclocarbonato foi obtida pela presença da banda de carbonila em 1790 cm⁻¹, enquanto na RMN os sinais do duplo dubleto próximo de 4,5 ppm (¹H) e o pico em 154 ppm (¹³C) foram interpretados como sinais característicos do grupo ciclocarbonato. O material oligomérico sintetizado a partir dos ciclocarbonatos foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) bem como filmes dos mesmos foram preparados via *spin coating*. Os filmes foram caracterizados eletricamente por medidas de espectroscopia de impedância, visando avaliar a possibilidade do material ser utilizado como camada dielétrica em transistores orgânicos do tipo FET. Visando um melhor desempenho do material hidroxi-uretânico nesta aplicação o dióxido de titânio (constante dielétrica (ϵ) $\approx$ 100) foi introduzido na matriz polimérica. Assim sendo, a introdução desta cerâmica classificará o material formado como um material compósito do tipo híbrido inorgânico-orgânico. Este híbrido também foi caracterizado por espectroscopia de impedância revelando um aumento da constante dielétrica, porém um aumento da perda dielétrica também foi observada para o híbrido.

Palavras chaves: poliureanas, fixação de CO₂, materiais dielétricos.

ABSTRACT

ALVES, A.N. **CO₂ as raw material: hybrid materials of the urethanosil type obtained from poly(dimethyl siloxane) and bisphenol A**. 2018 Masters degree - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Flexible and film-forming dielectric materials are essential for the production of various technological devices, such as Organic Light Emitting Diodes (OLED), Field Effect Transistors (FETs) or organic photovoltaics (OPVs). Within this context, it is important to highlight the effort to develop more sustainable synthetic routes based on raw materials and more environmentally friendly processes. In the Group of Chemistry of Hybrid and Inorganic Materials (GQMATHI) more than ten years ago, synthetic routes for preparation of oligomers and polymers of urethanes using CO₂ as raw material have been investigated. Thus, materials classified as polyhydroxy urethanes, which are obtained from the bis-cyclocarbonate monomer of polydimethylsiloxane (CCPDMS) are synthesized by the Ring Opening Polymerization (ROP) reaction. The monomer is obtained by the cycloaddition reaction of CO₂ in its respective epoxide: poly (dimethylsiloxane) diglycidyl ether (PDMS). In this project the hydroxy urethane materials were synthesized, using two different types of precursor monomer : the CCPDMS and bisphenol A diglycidyl ether cyclocarbonate (CCDGEBA). The oligomer formed was tested in different ratios of these two cyclocarbonates in the reaction against a diamine (5-Amino-1,3,3-trimethylcyclohexanemethylamine (IFDA)). The aminopropyltriethoxysilane (APTS) was used as the chain terminator group. After the synthesis of the cyclocarbonates, characterizations were made by vibrational spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) of ¹³C and ¹H. The successful formation of the cyclocarbonate was confirmed by the 1790 cm⁻¹ peak in the vibrational spectroscum as well as by the dublet near 4.5 ppm (¹H NMR) and the singlet at 154 ppm (¹³C NMR). The oligomeric hydroxyurethane synthesized from the cyclocarbonates reaction with IFDA and APTS was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic-mechanical analysis (DMA) and films were prepared by spin coating. The electrical characterization of the films was made by impedance spectroscopy, aiming to evaluate its application on organic FET's as adielectric layer . In order to improve the performance of the hydroxy urethane material for this application, titanium dioxide (dielectric constant (ϵ) $\approx$ 100) was incorporated into the oligomer matrix, thus an hybrid nanocomposite material was formed. The impedance chacacterization of the hybrid was performed showing higher dielectric constant for this new material, although observed a higher dielectric loss, 9 vs 0,2 ,respectively for the hydroxyurethane and the hybrid.

Keyword: Urethanes, CO₂ fixation, dielectric materials.

LISTA DE FIGURAS, TABELA, ESQUEMA E EQUAÇÕES

Figura 1: Estimativa da variação da temperatura média global de 2000 a 2100

Figura 2: Reações químicas que podem ser utilizadas para a estocagem de CO₂

Figura 3: Mecanismo de reação para a formação do intermediário ciclocarbonato via cicloadição de CO₂

Figura 4: Mecanismo de reação para a formação do intermediário ciclocarbonato via cicloadição de CO₂

Figura 5: Estrutura de um MIS em modo de acumulação de carga e o gráfico de I_{DS} em função de V_G

Figura 6: Exemplo de um arranjo eletrônico em série

Figura 7: Estruturas química dos epóxidos

Figura 8: Reator da Parr Instrument© de aço inox

Figura 9: Estruturas química dos ciclocarbonatos

Figura 10: Formulações para a síntese de CCPDMS e CCDGEBA

Figura 11: Ilustração dos modos de vibração simétrico (sym) e assimétrico (antisym) da ligação siloxano em oligosiloxanos e polisiloxanos.

Figura 11: Espectros de infravermelho comparativos para o DGEBA

Figura 12: Espectros de infravermelho comparativos para a poliuretana

Figura 13: DSC dos matérias poliuretânicos

Figura 14: Análises de TG dos matérias poliuretânicos

Figura 15: Análises de DMA dos matérias poliuretânicos

Figura 16: Espectro de impedância

Figura 17: Estudo da influência das nanopartículas de TiO₂ na matriz polimérica

Figura 18: Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C do epóxido DGEBA

Figura 19: Ressonância magnética nuclear de ¹³C do epóxido DGEBA

Figura 20: Ressonância magnética nuclear de ¹H do CCPDMS

Figura 21: Espectro de ressonância magnética de ¹³C do CCPDMS

Tabela 1: Formulações para a síntese de CCPDMS e CCDGEBA

Esquema 1: Esquema reacional para a reação de formação da ligação uretana

Equação 1: Permissividade elétrica Relativa

Equação 2: Capacitância

Equação 3: Constante dielétrica

LISTA DE ABREVIASSÕES E SÍGLAS

OLED	Organic Ligth Emiting Diodes
FET	Field Efect Transistors
OPV	Organic Photovoltaics
CCPDMS	Bis-ciclocarbonato de polidimetilssiloxano
CCDGEBA	Bis-ciclocarbonato de bisfenol A
IFDA	5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina
PDMS	Polidimetilsiloxano
EPDMS	Polidimetilssiloxano diglicidil éter
DGEBA	Bis-fenol A diglicidil éter
CO ₂	Dióxido de Carbono
APTES	Aminopropiltriethoxissilano
FTIR	Espectroscopia vibracional da região do infravermelho
RMN	Ressonância magnética nuclear
TGA	Análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DMA	Análise dinâmico-mecânica
ϵ	Constante dielétrica
IPCC	Painel intergovernamental de mudanças climáticas.
NIPUs	Non-isocyanates polyurethanes (Poliuretanas preparadas sem o uso de isocianatos)
PU _s	Poliuretana
MIS	Metal-Insulator-Semiconductor
V _g	Tensão na porta(GATE)
V _{ds}	Tensão entre o dreno e a fonte(Drain/Source)
I _{ds}	Corrente entre o dreno e a fonte (Drain/Source)
ITO	Indium Tin Oxide (Óxido de estanho e índio)
RLC	Circuito elétrico contendo elementos que confirmam Resistência, Indutância e Capacitância
TEBA	Brometo de tetrabutylamônio
IFAM	Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials Fator de Perda ou “damping”
Tan δ	Temperatura de Transição Vítrea
T _g	

1. INTRODUÇÃO	2
1.1. CO ₂ : Sua relação com o aquecimento global e possíveis aplicabilidades industriais.	2
1.2. Polímeros e seus híbridos como condutores, semicondutores e dielétricos.	6
2. OBJETIVOS	10
3. MATERIAIS E METODOLOGIA.....	10
3.1. Materiais	10
3.2. Metodologia.....	12
3.2.1.Síntese dos ciclocarbonatos (CCPDMS e CCDGEBA)	13
3.2.2.Síntese dos materiais uretânicos.....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4.1. Caracterização por Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermel.....	16
4.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	20
4.3. Estudo Com o Co-Catalisador.	22
5. ANÁLISES TÉRMICAS	23
6. PROPRIEDADES ELÉTRICAS.	28
7. CONCLUSÕES PARCIAIS	30
8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	30
9. REFERÊNCIAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

1.1.CO₂ : Sua relação com o aquecimento global e possíveis aplicabilidades industriais.

À medida que a conscientização ambiental se torna parte da cultura Global, investe-se mais tempo e recursos para o desenvolvimento de ciência e tecnologia voltadas para a melhoria de processos químicos industriais que visam sanar ou diminuir seus impactos ambientais. Uma das questões ambientais associada aos processos químicos industriais é o aquecimento global.

O aquecimento global é um processo caracterizado pelo aumento da temperatura média dos oceanos e do ar próximo da superfície terrestre causado pela emissão de gases do Efeito Estufa, por exemplo, o metano (CH₄)[1] e o dióxido de carbono (CO₂)[2]. Embora estes gases sejam emitidos em processos biológicos e geológicos, é a contribuição antropogênica que preocupa.

As últimas três décadas foram sucessivamente mais quentes que qualquer década desde 1850[2]. No hemisfério norte o período de 1983 a 2012 foi o período dos trinta anos mais quentes dos últimos 1400 anos[2], assim, é previsto que com o passar dos anos tanto a temperatura global quanto o nível dos oceanos tendem a sofrer aumentos significativos. Esta estimativa é reportada no quinto relatório de avaliação de mudanças climáticas de 2014 ([figura 1](#)).

Figura 1: Estimativa da variação da temperatura média global de 2000 a 2100 e estimativa da variação do nível dos oceanos no período de 2000 a 2100.

Fonte: Quinto relatório de avaliação sobre mudanças climáticas do IPCC, ano 2014

Medidas de conscientização e utilização do CO₂, que segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) é responsável por aproximadamente 86% do aquecimento global, já estão sendo tomadas. Estudos recentes mostram que se o atual padrão de mitigação da emissão não for intensificado, possivelmente os níveis de CO₂ podem atingir limites de concentração atmosférica encontrado em Eras geológicas longínquas [3]. Contudo, o controle da emissão do CO₂ esbarra em questões geopolíticas, sociais e técnicas. Por exemplo, a conscientização da sociedade para este problema passa por medidas educacionais, que terão impacto no médio à longo prazo. É importante ressaltar que parte da solução do problema pode advir de soluções relacionadas ao melhor manejo da Natureza, tais como a conservação de florestas, reflorestamento, técnicas de cultivo mais sustentáveis, para citar alguns exemplos [4]. Em paralelo, o armazenamento de CO₂ em larga escala é uma solução interessante no curto e médio prazo, porém, ainda depende da resolução de problemas técnicos. Aliado ao armazenamento do CO₂, a utilização de CO₂ pode aumentar a viabilidade técnica [5] [6] e ambiental do armazenamento do mesmo, ao mesmo tempo que pode levar a um aumento na sustentabilidade de processos industriais emissores.

Em tempo, apenas armazenar o CO₂ em aquíferos salinos, na forma de fluido supercrítico não é suficiente, pois o simples armazenamento gera um passivo ambiental de longo prazo. Desta forma, será necessário desenvolver metodologias que utilizem o CO₂ armazenado, renovando a capacidade de armazenamento nos reservatórios geológicos e minimizando a questão do passivo ambiental. Com a redução da emissão de CO₂ acoplada às mudanças de postura no uso de recursos naturais e de padrões de consumo, será possível estabelecer um círculo virtuoso que minimize os impactos sociais e econômicos da atividade industrial, dinamizando a economia regional das regiões onde o CO₂ possa vir a ser armazenado. Alternativamente, certas fontes emissoras geram CO₂ de pureza suficiente para ser utilizado com mínimos cuidados de purificação. Nestes casos, não é necessário o armazenamento. Assim sendo, a captação do CO₂ emitido e sua transformação em mercadorias de potencial alto valor agregado e alto tempo de ciclo de vida pode gerar pólos Industriais ao redor da fonte emissora, conferindo sustentabilidade ao processo emissor e aumentando a geração de divisas localmente.

Assim, é relevante o desenvolvimento de pesquisas que utilizem como matéria-prima estes gases emitidos em processos industriais, em especial o CO₂, que no processo de fixação os materiais formados podem apresentar duas vantagens interessantes: a) o dióxido de carbono possui baixo custo – vantagem que na verdade é comum ao seu uso em todo o setor químico; b) materiais formados são produtos com elevado tempo de uso, podendo em alguns casos serem reciclados ou biodegradados. O elevado tempo de uso no caso de materiais não-biodegradáveis apresenta uma vantagem se acoplado à reciclagem ou re-utilização resultando em um longo ciclo de vida. Portanto, o CO₂ armazenado

permanecerá fora da atmosfera por dezenas de anos. O uso continuado do dióxido de carbono ao longo de décadas pode levar a uma redução significativa da emissão deste gás e portanto da sua concentração na atmosfera.

Alguns autores argumentam a respeito da inexistência da influência antropogênica no efeito estufa, dizendo que os gases emitidos por atividades antropogênicas são insignificantes, quando comparados aos emitidos por atividades biológicas e geológicas[7][8]. Mesmo se a emissão de CO₂ não for um fator preponderante para o Aquecimento Global, ou se o aquecimento não for ditado por atividades antropogênicas, como muitos autores afirmam, o uso do CO₂ como matéria-prima para a Indústria Química ainda é de suma importância, em função de sua grande abundância e do baixo custo. Assim, projetar processos químicos de aproveitamento do CO₂ associados aos processos químicos tradicionais, como, por exemplo, as indústrias baseadas no metabolismo de microorganismos aeróbicos, parece ser uma forma de aumentar a sustentabilidade ambiental e econômica destes processos.

Figura 2: Reações químicas que podem ser utilizadas para a estocagem de CO₂.

Fonte: M. ARESTA, “Carbon Dioxide as Chemical Feedstock,” Wiley-VCH Verlag GmbH Co., vol. Cap 1, 2010.[7]

Pesquisas já mostraram a possibilidade de algumas rotas químicas de captura e estocagem de CO₂ para a utilização como fonte de energia renovável[5]. Algumas maneiras de estocagem química de CO₂ são apresentadas na figura 2[9]. Dentre os possíveis produtos químicos e materiais derivados de reações com o CO₂, os ciclocarbonatos apresentam grande interesse como intermediários químicos para a síntese de polímeros uretânicos [10][11][12], como exemplificado no quadro verde da [figura 2](#).

A carbonatação de anéis oxirânos ([figura 3-a](#)) usando CO₂[11][13][14][15][16] e, posteriormente, a reação de carbonatos cíclicos com diaminas ([figura 3-b](#)), permite a síntese de uretanos (Boyer et al. 2010) sem uso de isocianatos (NIPUs do inglês *Non-isocyanate poliurethanes*), podendo ser considerada como uma rota “verde” quando comparada com a síntese tradicional de poliuretanos (PUs), que utilizam o isocianato e o fosgênio como reagentes de partida. Assim, além da questão de fixação de CO₂, a substituição desses reagentes de síntese levaram a escolha das uretanos como temática desta linha de pesquisa no GQMATHI.

Figura 3: Mecanismo de reação para a formação do intermediário ciclocarbonato via cicloadição de CO₂

Fonte: Próprio autor baseado em [17]. (a) e reação de formação de hidroxiiuretana a partir do precursor ciclocarbonato formado na etapa anterior (b).

Corroborando com o interesse científico e industrial do CO₂ como um reagente ambientalmente sustentável [18], [19], [20]no GQMATHI, desenvolve pesquisa nesta linha e já houve uma publicação sobre a síntese de bis(ciclocarbonato) derivado de polidimetilsiloxano como um precursor para a síntese de uretanos e estudos de fotocatalise de CO₂ tendo líquidos iônicos como catalisadores na síntese de ciclocarbonatos [10].

Policarbonatos já estão sendo produzidos industrialmente a partir de CO₂ emitido em processos de fermentação[21], porém, empregando em sua produção a rota de síntese tradicional utilizando o isocianato, composto altamente tóxico e de fácil hidrólise. A partir de um projeto desenvolvido em parceria com a Basf, a empresa Covestro Deutschland AG desenvolveu um processo industrial para a produção de polióis e poliuretanas a partir de CO₂ capturado das emissões advindas do processo de fabricação de outros plásticos [22].

Para ilustrar a evolução desta tecnologia, a seguir algumas das rotas sintéticas descritas na literatura científica são brevemente descritas a seguir:

- i- A 100 °C, em uma atmosfera de 220 psi, Michael North et al[23] mostraram a síntese de materiais uretânicos a partir da fixação de CO₂.
- ii- Figovsky et al[17] reportaram a utilização de óleos vegetais na síntese de uretanos, sem a utilização de isocianatos (NIPU's do inglês Non Isocyanates Polyurethanes), mostraram um potencial no que diz respeito a utilização de CO₂ para a formação de ciclocarbonatos como intermediários na reação de uretanos (figura 3)[17] [24] [25].
- iii- Parzuchowski et al[26] relataram a utilização de KI junto com *18-crown-6* como catalisador de reação em uma pressão de CO₂ de 870 Psi, 130 °C por 48h.
- iv- No GQMATHI Aguiar K. R.[10] tem sintetizado os materiais uretânicos de PDMS com uma pressão de 160 Psi, 145 °C, por 8h.
- v- Numa abordagem privilegiando o uso de resíduos de processo industriais, Shakeri et al [27] realizaram a carbonatação do lignosulfato epoxidado pela reação com CO₂ à 2 bar em dimetilacetamida usando como catalisador o brometo de tetrabutilamônio e posteriormete usado como agente endurecedor de resinas epóxi.

1.2.Polímeros e seus híbridos como condutores, semicondutores e dielétricos.

Polímeros sintéticos e naturais têm grande aplicação na transmissão, geração e armazenamento de energia elétrica, bem como na indústria eletrônica. O que inicialmente começou com o uso destes em dispositivos elétricos como isolantes, evoluiu para o uso de uma classe de polímeros como semicondutores ou condutores elétricos. Foi em 1977 que pesquisadores reportaram propriedades de condutividade elétrica em materiais poliméricos. O físico Alan Heeger da Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara (EUA), junto com os químicos Alan MacDiarmid da Universidade da Pensilvânia, na Filadélfia (EUA), e Hideki Shirakawa da Universidade de Tsukuba, no Japão, estudaram a condutividade em isômeros de poliacetileno, feito que lhes rendeu o prêmio nobel em química no ano 2000[28].

O poliacetileno por si só não apresenta condutividade significativa ($10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), porém, quando o filme polimérico é submetido a vapor de iodo sua condutividade aumenta em até sete vezes, assemelhando-se à condutividade encontrada nos metais[28]· [29]. As pesquisas voltadas para o aperfeiçoamento e desenvolvimento desses materiais foram crescendo e hoje se tem diversos dispositivos eletrônicos que levam em seus componentes materiais poliméricos (figura 4), por exemplo, as células fotovoltaicas, os sensores, as memórias, os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), os transistores de efeito de campo e os aparelhos de diagnóstico múltiplo, que auxiliam no monitoramento de condições ambientais[30]. Além da utilização como componentes eletrônicos, análogos aos semicondutores inorgânicos, os polímeros possuem outras aplicações como: músculos artificiais[31] e janelas inteligentes[32]· [33].

Figura 4: Exemplos de aplicações para materiais poliméricos com propriedades dielétricas.

Fonte: Próprio autor. a) células fotovoltaicas, b) chips de memória e c) telas flexíveis.

Os transístores de efeito de campo (FETs: *field-effect transistors*) são constituídos de uma estrutura base composta das junções metal-isolante-semicondutor (MIS: *metal-insulator-semiconductor*) e são componentes chave para circuitos eletrônicos analógicos e digitais.

O semicondutor é separado do eletrodo metálico por um filme fino de material dielétrico (Isolante). Aplicando-se uma voltagem entre o semicondutor e o eletrodo metálico (V_G), uma camada fina com carga positiva é formada no semicondutor, próxima à interface isolante/semicondutor. Esta carga é balanceada pela formação de outra camada eletricamente carregada, de carga oposta, localizada no eletrodo metálico próximo à interface isolante/eléctrodo metálico (figura 5a). Devido à deposição de uma camada de material isolante sobre o eléctrodo metálico e à aplicação de uma tensão (V_{DS}) entre a fonte (*Source*) e o dreno (*Drain*) as cargas elétricas formadas no material semicondutor fluem, gerando

uma corrente (I_{DS}), que, por sua vez, é modulada pela tensão entre o eletrodo metálico e o semicondutor (V_G) (figura 5c). Quando $V_G = 0$, I_{DS} é mínima e o dispositivo está desligado. Quando uma tensão $V_G \neq 0$ é aplicada, o dispositivo é ligado (figura 5b) e uma camada eletricamente carregada é formada na interface Isolante/ Semicondutor, resultando em uma corrente I_{DS} [34].

Figura 5: Representação do funcionamento de um transistor do tipo MIS-FET

Fonte: Próprio autor baseado em [34][35].(a) Estrutura de um MIS em modo de acumulação de carga e o gráfico de I_{DS} em função de V_G (b) Esquema de uma aparelho MIS-FET e seu circuito eletrônico (c).

As vantagens de processamento para o uso de transistores orgânicos em relação aos transistores inorgânicos são, por exemplo:

- flexibilidade,
- custo operacional na deposição dos filmes finos, que podem ser feita por *spin coating*, *dip coating* ou *ink jet printing*[36],
- Possibilidade de fabricação grandes áreas de recobrimento e o baixo custo dos substratos utilizados (vidro, plástico ou folhas metálicas)[37].

A constante dielétrica ou permissividade relativa (k) é a razão entre a permissividade do material e a permissividade do vácuo (ϵ_0) (Eq. 1). Ela é mensurada pela polarizabilidade do material em resposta ao campo elétrico aplicado. Essa polarizabilidade é resultado de uma reorganização das cargas, que podem ocorrer por diferentes mecanismos: interfacial ou espacial, iônico, dipolar e eletrônico.

$$k_{(w)} = \frac{\epsilon_{(w)}}{\epsilon_0} \quad \text{Eq 1}$$

Pensando em termos de capacitância de um determinado material Eq. 2, podemos expressar a constante dielétrica em função da área (A) e espessura (L) Eq. 3 rearranjando as equações 1 e 2.

$$C = \frac{\epsilon A}{4\pi L} \quad \text{Eq 2}$$

$$k = \frac{C 4\pi L}{A \epsilon_0} \quad \text{Eq 3}$$

Um exemplo de material dielétrico é o titanato de bário (BaTiO_3), este possui constante dielétrica variando de 2000 a 7000[38].

Neste trabalho busca-se a síntese de um material polimérico com propriedades dielétricas compatíveis para sua utilização em transístores do tipo FET.

Portanto, além do desenvolvimento de uma metodologia de síntese do ciclocarbonato CCDGEBa por reação de ciclo adição de CO_2 e utilização desse monômero na síntese dos materiais hidroxi-uretânicos, incorporou-se nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2) ao material, visando , além de um aumento da reticulação do material, e assim melhores propriedades mecânicas, um aumento também da constante dielétrica, pensando justamente em sua utilização como camada dielétrica em transístores do tipo FET. Utilizou-se da técnica de espectroscopia de impedância para a determinação fator de dissipação material uretânico.

A técnica de espectroscopia de impedância é grandemente utilizada para caracterização elétrica dos materiais. Em linhas gerais, ela consiste em arranjar o material investigado entre dois eletrodos, frequentemente o alumínio e o ITO (do Inglês, Indium Tin Oxide). Assim, o material a ser caracterizado atua como camada dielétrica entre as placas, o que se configura num capacitor num

circuito elétrico. Todo o dispositivo pode ser simulado do ponto de vista elétrico como o circuito RLC em série da Figura 6.

Figura 6: Exemplo de um arranjo em série usando numa simulação do comportamento elétrico de um capacitor num experimento de de espectroscopia de impedância.

Fonte: Próprio autor baseado em [39]

O estímulo mais frequente utilizado para uma análise de impedância, é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir suas componentes real e imaginária em função da frequência, que pode variar de 10 μHz até 32MHz [39]. Assim, para diferentes arranjos, a partir do gráfico de impedância em função da frequência, da componente imaginária e real pode-se determinar alguns parâmetros: a) propriedades elétricas como: condutividade, mobilidades de carga, constante dielétrica e b) relacionados a interface entre o material e o eletrodo, como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão injeção e acumulação de carga.

2. OBJETIVOS

A hipótese de partida desta dissertação é a utilização de filmes hidroxiuretânicos, usando como monômeros dois diferentes ciclocarbonatos, híbridos ou não como filmes dielétricos em transistores do tipo FET. Sendo, assim, este trabalho teve como objetivos:

- i- A síntese das respectivas hidroxiuretanos usando estes ciclocarbonatos;
- ii- A formação de filmes homogêneos a partir das soluções destas hidroxiuretanos;
- iii- A obtenção de um material híbrido destas hidroxiuretanos com um TiO_2 ;
- iv- A caracterização estrutural e térmica das hidroxiuretanos e seu híbrido;
- v- A caracterização elétrica visando sua posterior aplicação como camada dielétrica em transistores do tipo FET.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1. Materiais

Para a síntese dos dois bis-ciclocarbonatos (CCPDMS e CCDGEBA) derivados dos respectivos bis(epóxidos) ([Figura 7](#)) são utilizados os reagentes: poli(dimetil siloxano) diglicidil éter (PDMS - Sigma Aldrich, $M_n \sim 800 \text{ g.mol}^{-1}$, $0,99 \text{ g.ml}^{-1}$ a 25°C), 2,2-Bis[4-(glycidyloxy)phenyl]propane (DGEBA - Sigma Aldrich, $MM = 340,4 \text{ g.mol}^{-1}$, $PF = 40^\circ\text{C}$) juntamente com o dióxido de carbono (CO_2) 99,99%, fornecido pela Linde Gás. Como catalisador da reação de fixação de CO_2 o brometo de tetrabutilamônio (TEBA - Sigma Aldrich 98%, $MM = 322,38$, $PF = 103-104^\circ\text{C}$) e co-catalisador o cloreto de zinco anidro (ZnCl_2 - $MM = 136,30 \text{ g.mol}^{-1}$, 0.37% de água determinado por titulação Karl-Fischer). Os solventes para a síntese dos ciclocarbonatos CCDGEBA e CCPDMS foram: 2-metilpirrolidona e o 2-etoxietanol, respectivamente.

Para a reação de polimerização, serão utilizados os monômeros CCPDMS e CCDGEBA, como diamina a 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (Isoforenodiamina - Sigma Aldrich $\geq 99\%$, $MM = 170.30$, $d = 0.922$, $PE = 247^\circ\text{C}$). O terminador de cadeia será o 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES - Sigma Aldrich 99%, $MM = 221,37$, $d = 0.949$, $PE = 213-216^\circ\text{C}$). Com o TiO_2 P 25 Degussa, com tamanho de partícula de 21 nm.

Figura 7: Estruturas química dos bis(epóxidos) polidimetilsiloxano diglicidil éter e bisfenol A diglicidil éter.

Fonte: próprio autor

A reação de formação do ciclocarbonato é realizada em um reator Parr[®] mostrado na [figura 8](#).

Figura 8: Reator da Parr Instrument© de aço inox.

Fonte PEREIRA, U.; FILHO, R.; CARLOS, S. Daniel Fujimura Leite Estudo teórico / experimental comparativo do catalisador brometo de 1-propil-4- obtenção do título de mestre em ciências . , 2015.[40].

a) Reator montado para uso, com a manta aquecedora (1) abaixada. (2) Mangueira de entrada de gás com sua respectiva válvula. (3) Sensor para leitura da pressão. (4) Sensor termopar para leitura e controle da temperatura do meio reacional. b) Copo do reator desmontado. (5) Cinta e braçadeira metálicas desmontadas. c) Tampa do reator vista de baixo. (6) Pás inclinadas (45°) para agitação. (7) Tubo metálico para introdução do gás.

3.2. Metodologia

A síntese dos ciclocarbonatos (figura 9) é feita com a utilização de dois epóxidos, o polidimetilsiloxano-diglicidil-éter e o bisfenol-A diclicidil-éter como precursores da reação, que serão utilizados posteriormente para a síntese do material co-oligomérico.

Figura 9: Estruturas químicas dos bis(ciclocarbonatos) bis-ciclocarbonato polidimetilsiloxano e bis-ciclocarbonato bisfenol A.

Fonte: próprio autor.

3.2.1. Síntese dos ciclocarbonatos (CCPDMS e CCDGEBA)

CCPDMS

Para a síntese dos ciclocarbonatos utilizou-se o reator Parr, descrito anteriormente ([figura 8](#)). Em 35 mL de 2-etoxietanol adicionou-se 19,6 g (12 mmol) do epóxido de PDMS e 588 mg do catalisador TEBA (3% em massa do epóxido). Os parâmetros no reator Parr[®] são: 145 °C, 160 psi, 250 rpm. Conduziu-se a reação por 8 horas e após o término da síntese o produto de reação passou por uma extração líquido líquido na proporção 3:1 acetato de etila e água. [41]

CCDGEBA

Também para a síntese do ciclocarbonato CCDGEBA utilizou-se o reator descrito na [figura 8](#). Em 35 mL de 2-metilpirrolidona adicionou-se 4,8 g (14 mmol) do epóxido de DGEBA. Os parâmetros no reator Parr[®] e as quantidades de catalisador e cocatalisador foram ajustadas. Conduziu-se a reação por 24 horas e após o término da síntese o produto de reação passou por uma rotoevaporação e posteriormente o sólido foi lavado com água para a retirada do ZnCl_2 . [42]

3.2.3. Síntese dos materiais uretânicos.

Para a síntese do material uretânico utilizou-se as razões molares apresentadas na [tabela 1](#). Dissolveu-se os ciclocarbonatos (1 mmol total) em 8 mL de etanol e 2 mL de DMA. Adicionou-se 0,75 mmol de IFDA e se deixou reagir por 3 horas. Após o término do período adicionou-se 370 μ L de APTES (2 mmol). Após 4 horas de reação o material foi encaminhado para o spin coating para a produção de filmes finos.

Tabela 1: Formulações para a síntese de CCPDMS.

Formulação	1	2	3	4	5
CCPDMS (%)	0	25	50	75	100
CCDGEBA (%)	100	75	50	25	0

Fonte: Próprio autor.

Após a síntese dos materiais uretânicos a partir da reação dos ciclocarbonatos precursores com a isoferenodiamina ([Esquema 1](#)), será feita a purificação e caracterização. A caracterização dos materiais será feita por Espectroscopia vibracional, espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de ^{13}C e espectrometria de massas por ablação à laser assistida por matriz. As duas primeiras na CAQI do IQSC e a última no IFAM em Bremen na Alemanha.

Esquema 1: Esquema reacional para a reação de formação da ligação uretana para os ciclocarbonatos de interesse.

Fonte: próprio autor baseado em[36] .

As propriedades físico-químicas que serão correlacionadas com a estrutura química e a microestrutura do material uretânico serão avaliadas mediante a submissão de alguns ensaios:

- Testes térmicos de TGA e DSC, que serão realizados em parceria com a AFINKO – São Carlos; análises de TGA: Shimadzu TGA-50/50H, faixa de varredura de 20 à 800 °C, em uma taxa de aquisição de 10 °C/min e ar sintético. Análises de DSC: Calorímetro de Varredura Diferencial Série DSC-60 Plus Shimadzu. Com uma faixa de varredura de 0 à 400 °C, taxa de aquisição de 10 °C/min.
- Ensaio de DMA, e parceria com a professora Elisabete Frolini – Instituto de Química de São Carlos, USP ; DMA Q800 V20.24 com uma faixa de varredura de 0 à 100 °C, frequência de 1 hz em uma rampa de aquecimento de 3 °C/min.
- Os ensaios de KarlFischer foram feitos no GQMATHI. Com o modelo KF 852 Titando.
- Constante dielétrica e fator de dissipação, que serão medidos no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos da USP com a ajuda do professor José Alberto Giacometti e

do professor Roberto Faria em um impedancímetro (FRA SI 1260), SOLATRON; Interface dielétrica (1296)[39].

- As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas na Central de Análises Químicas (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) utilizando o IR Affinity 1 da Shimadzu. As amostras estavam na forma de líquido para o CCPDMS e sólido para o CCDGEBA. Os parâmetros de aquisição ajustados no espectrofotômetro foram : 650 – 4000 cm^{-1} em modo de absorbância, 32 scans com uma resolução de 4 cm^{-1} .
- As análises de RMN foram feitas na Central de Análises Químicas (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) utilizando Agilent Technologies Modelo: 500/54 Premium Shielded 10 scans para o ^1H , 25 scans para ^{13}C com uma aparelho de 500 Hz.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aqui serão apresentados os resultados obtidos para a síntese dos ciclocarbonatos precursores, bem como dos materiais uretânicos propostos.

Por titulação Karl Fischer encontrou-se um teor de água de 0,13 e 0,20% para o CCPDMS e CCDGEBA, respectivamente.

4.1.Caracterização por Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermel

4.1.1.Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para os ciclo carbonatos.

Ciclo carbonato de bisfenol A CCDGEBA

As sínteses dos ciclo-carbonatos a partir dos seus respectivos epóxidos (figura 7) foi investigada mediante a utilização da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. Conforme descrito por K. Aguiar et.al. [41] os grupamentos de ciclo carbonatos podem ser caracterizados mediante ao aparecimento de uma banda de estiramento em 1790 cm^{-1} , estiramento este característico do grupamento carbonila de carbonato cíclico (C=O) de CCDGEBA (figura 10).

Figura 10: Espectros de infravermelho comparativos para o DGEBA e seu respectivo epóxido.

Fonte: Próprio autor

Ciclo carbonato polidimetilsiloxano CCPDMS.

Ainda com o intuito de investigar a formação dos grupamentos de ciclocarbonatos. Realizou-se ensaios de espectroscopia na região do infravermelho para o CCPDMS (figura 11). Nota-se o aparecimento e uma banda de absorção em 1817 cm^{-1} referenciada ao estiramento de carbonila de ciclocarbonato.

Figura 11: Espectros de infravermelho comparativos para o PDMS e seu respectivo epóxido.

Fonte: Próprio autor

Com esta simples investigação pode-se comprovar a formação dos carbonatos cíclicos, que serão utilizados como monômeros precursores da reação de síntese dos materiais hidroxiuretânicos.

Material Hidroxiuretânico

Uma análise mais detalhada dos ensaios de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os materiais hidroxiuretânicos, nos leva a um entendimento mais preciso de sua estrutura. Assim, observando a [figura 13](#), temos picos referenciados em 10 e 17 para as carbonilas de hidroxiuretânas e seus respectivos ciclocarbonatos em 18 e 6. Os picos descritos em 1,4 são as deformações dos grupos metilas ($-\text{Si}-\text{CH}_3-$) presentes no material hidroxiuretânico de CCPDMS.

O pico em 1 mostra uma deformação angular fora do plano atribuída ao estiramento assimétrico do grupo metila (ρ_{CH_3}), já o pico 4 ([figura 13](#)) descreve uma deformação angular no plano (δ_{CH_3}), também atribuída ao grupo metila. Ainda para os grupamentos metilas, vemos os picos de estiramento em 7,19 e 20.

Figura 12: Ilustração dos modos de vibração simétrico (sym) e assimétrico (antisym) da ligação siloxano em oligosiloxanos e polisiloxanos.

Fonte: K. Aguiar [41]

Notamos na região próxima de 1050 e estiramentos simétrico (sym) e assimétrico (antisym) dos grupamentos siloxanos ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) de CCPDMS ([figura 12](#)). O primeiro em 2, que está associado a um estiramento assimétrico e o outro mostrado em 3, descrito como sendo um estiramento simétrico de grupamentos siloxanos. Encontramos também o grupo hidroxila em 8.

Figura 13: Espectros de infravermelho comparativos para as hidroxiuretana e seus respectivos ciclocarbonatos precursores.

Fonte: Próprio autor

Para as diferentes composições de ciclocarbonatos nas matrizes hidroxiuretânicas vemos com o auxílio de técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho a presença dos picos, referentes aos estiramentos de grupos de ciclocarbonato em 4 ([figura 14](#)), os grupos siloxanos (-Si-O-Si-) em 2,3, Em 7 e 9 as bandas de absorção de grupamentos -NH, bem como a hidroxila -OH em 9.

Figura 14: Espectros de infravermelho comparativos para as hidroxiuretana e seus respectivos ciclocarbonatos precursores.

Fonte: Proprio autor.

4.2.Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

4.2.1.Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^{13}C e ^1H

Os espectros de RMN se encontram no anexo 1, a seguir são listados os picos mais característicos para a discussão da estrutura molecular dos compostos.

Após a reação de cicloadição de CO_2 aos epóxidos, os ciclocarbonatos formados foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (^1H) e carbono (^{13}C).

RMN de ^1H do Bis-ciclocarbonato de bisfenol A

A reação de cicloadição para o epóxido DGEBA resultou no *shift* dos picos em 4,1 e 4,2 ppm[43] referentes aos hidrogênios *a*, que são evidenciados no espectro da [figura 22-a](#) com multiplicidade de duplos dubletos (dd). Quando comparado com o espectro do epóxido precursor ([Figura 22-b](#)), nota-se que estes picos encontravam-se em um deslocamento químico de 2,7 a 2,8 ppm. Este deslocamento é decorrente da mudança do ambiente químico após a ciclo adição de CO_2 . Após a adição de CO_2 à estrutura os dois oxigênios desblindam os hidrogênios vizinhos, levando-os para um deslocamento químico maior.

Outros picos referentes a estrutura do CCDGEBA também são evidenciados: entre 6,8 e 7,3 ppm os picos referentes aos hidrogênios *f* e *g* dos anéis aromáticos, 1,6 ppm hidrogênios das metilas (*m*).

Os picos dos hidrogênios *c* e *b* também sofrem um *shift*. Para o epóxido, o deslocamento químico próximo de 4,2 e 3,7 ppm e para o ciclocarbonato 4,6 - 5,0 ppm, respectivamente.

RMN de ^{13}C do Bis-ciclocarbonato de bisfenol A

Comparando os espectros de RMN de ^{13}C para o monômero CCDGEBA ([Figura 23-b](#)) com o seu epóxido precursor ([Figura 23-a](#)), evidencia-se o aparecimento do pico referente a carbonila *d* em 154,8 ppm[43]. Outra evidência da ocorrência da reação de cicloadição é o *shift* dos picos referentes aos carbonos *a*, *b* e *c*. Os quais, inicialmente, no epóxido, encontravam-se em 44,9 - 50,4 ppm e 66,9 ppm e logo após a reação um deslocamento é evidenciado, para valores maiores: 63,8 - 69,3 ppm e 70,5 pmm, respectivamente.

RMN de ^1H do Bis-ciclocarbonato polidimetilsiloxano.

O ciclocarbonato de PDMS já é bem discutido no grupo e sua caracterização reportada no trabalho de Aguiar K. R.[43].

No espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H ([figura 24](#)) para o CCPDMS evidencia-se os picos referentes aos hidrogenios *b* próximos de 4,7 ppm. Os hidrogênios *a*, *b* e *c* também foram identificados em 4,3 – 4,1 e 3,7 ppm, respectivamente. Para descolamentos químicos mais baixos encontra-se os hidrogênios *e* e *f*, que são encontrados em 1,8 e 1,3 ppm, respectivamente.

RMN de ^{13}C do Bis-ciclocarbonato de polidimetilsiloxano.

O espectro de RMN de ^{13}C ([figura 25](#)) é evidenciado a formação do grupamento ciclocarbonato para o CCPDMS com o pico do carbono *g* referente a carbonila, que é encontrado em 154,0 ppm. Os picos referentes aos carbonos *a*, *b*, *c*, *d* e *f* são encontrados em 66,7 ; 70,2 ; 76,2 ; 74,5 ; 23,6 e 14,2 respectivamente.

4.3. ESTUDO COM O CO-CATALISADOR.

Para a síntese dos ciclos carbonatos utiliza-se alguns co-catalisadores. Estudos com sais de metais alcalinos [44], complexos de metais de transição[45] já foram abordados na literatura assim como, a utilização do ZnCl_2 como co-catalisador da reação de cicloadição de CO_2 na presença de um líquido iônico[46]. Para este trabalho optou-se pelo uso do sal de zinco ZnCl_2 , por ser possível removê-lo do meio reacional após o término da síntese de 24 horas, em até 98%. Um estudo com espectroscopia de infravermelho foi utilizado para a avaliação da taxa de conversão em função do tempo, para reações com e sem o co-catalisador (Figura 15). Um ajuste de pseudo primeira foi utilizado para as curvas, seguindo o modelo cinético para as reações de adição de CO_2 em anéis epóxidos relatado no trabalho de N. Michael e P. Riccardo[45] .

Figura 15: Dependência temporal da taxa de conversão e da influência da presença do co-catalisador ZnCl_2 na reação de formação do ciclocarbonato CCDGEBA. A curva foi ajustada para uma função exponencial, tendo como cálculo de ajuste o método dos mínimos quadrados[47] e um R^2 na ordem de 0,996

Fonte: Próprio autor

Para uma reação onde os parâmetros utilizados foram os relatados na parte de síntese do ciclocarbonato de DGEBA, nota-se a influência da presença do co-catalisador de ZnCl_2 na reação, que

quando utilizado levou a um aumento na taxa de conversão de 85% para 92%, quando comparado com a síntese sem o sal de Zinco. Lembrando que tempo total de reação foi mantido o mesmo: 24 horas. Esta influência é reforçada quando observa-se as constantes de velocidade obtidas segundo metodologia descrita em [40][47] que para a reação com o ZnCl_2 aumentou em três vezes, indo de $1,8 \times 10^{-3} \pm 1,5 \times 10^{-4}$ para $5,0 \times 10^{-3} \pm 1,2 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$

A ação catalítica do Zn^{2+} pode ser racionalizada em função da formação de aduto de Lewis entre a base de Pearson dura, grupo alcóxido gerado na abertura do anel oxirana (epóxi), e o cátion divalente um conhecido ácido moderado de Pearson [48][44]. A coordenação do oxigênio do Alcóxido ao ácido de Lewis deve diminuir a energia livre de ativação da abertura do anel

4.4. ANÁLISES TÉRMICAS

Análise termogravimétrica (TGA) .

Notou-se que quando submetidos a uma rampa de temperatura com um intervalo de 0 à 800 °C ([figura 16](#)) o material com maior percentagem de ciclocarbonato aromático (DGEBA) apresenta uma maior estabilidade térmica. Observamos que os materiais com maiores quantidades de ciclocarbonato alifático (PDMS) apresentaram uma decomposição total em temperaturas entre 550 e 650 °C[49][50]. Já os materiais com 100 % de CCDGEBA uma decomposição parcial após 700 °C.

Uma análise mais minuciosa das rampas de decomposição mostram que outros eventos ocorrem durante o aquecimento da amostra. O primeiro evento encontra-se em baixas temperaturas (150 °C), que está associado a evaporação de solvente presente no material. Este mesmo comportamento não é evidenciado nos materiais com ambos os ciclocarbonatos. Isso pode estar associado ao processo de síntese dos materiais. Outros eventos exotérmicos são notados para os materiais com ambos os ciclocarbonatos. O primeiro próximo de 450 °C, que está associado a perda de fragmentos moleculares por decomposição do oligômero de hidroxietanas, já o evento encontrado em 550 °C poderia estar associado a oligômeros de cadeia maiores. Isso pode indicar que o material formado a partir de diferentes monômeros não apresentou uma homogeneidade, já que eventos térmicos, em diferentes temperaturas são evidenciados.

Figura 16: Análises de TG dos materiais poliuretânicos com diferentes proporções de ciclocarbonatos.

Fonte: Próprio autor

Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Esta diferença de estabilidade térmica entre os materiais com diferentes proporções de monômero, é igualmente observada nos ensaios de DSC. Os experimentos de Calorimetria exploratória diferencial (DSC do Inglês Differential Scanning Calorimetry), indicaram que os materiais não possuem a mesma termoestabilidade ([figura 17](#)), pois, os materiais com diferentes porcentagens de ciclocarbonato de CCPMDS apresentaram curvas termoanalíticas com algumas diferenças. Para o material com 100% de CCDGEBA o evento exotérmico de decomposição ocorre próximo de 375 °C. Já na faixa de 340 - 350 °C ocorrem os eventos de decomposição para os materiais com composições de 0%, 25% e 75% CCDGEBA. O aumento na percentagem do CCPDMS resulta num deslocamento do evento exotérmico de até 100°C. Levando o evento exotérmico para um valor de temperatura próximo de 275 °C.

Figura 17: DSC dos materiais poliuretânicos com diferentes proporções de ciclocarbonatos.

Fonte: Próprio autor

Isto evidencia que a percentagem dos ciclocarbonatos influenciam diretamente na termoestabilidade dos materiais. Quanto maior a percentagem de CCPDMS menor a temperatura de decomposição do ciclocarbonato e consequentemente sua termoestabilidade..

Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica evidencia o comportamento viscoelástico de um determinado material por meio da aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude. Estas condições são aplicadas a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante ([figura 18](#)).[51]

Figura 18: Ilustração de uma análise de DMA.

Fonte: Demonstração da aplicação de uma tensão σ sobre um determinado material e sua deformação resultante ϵ em função do tempo.[20]

Assim, para uma maior compreensão das características térmicas e mecânicas do material foram feitos ensaios de DMA (análise dinâmico-mecânica) para duas composições de material hidroxietileno: 1) 75% CCPDMS / 25% CCDGEBA e 2) 25% CCPDMS / 75% CCDGEBA. As curvas de $\tan \delta$ para as hidroxietileno feitas utilizando proporções diferentes de cada ciclocarbonato, apresentaram comportamento bem distintos. Para o material com 75% de CCDGEBA uma T_g de 106 °C ([figura 19-a](#)). Este pico é referenciado como sendo a temperatura de transição vítrea do material[52]. Para o material com 75% de CCPDMS encontrou-se um pico de $\tan \delta$ principal (T_g) em 67,7 °C ([figura 19-b](#)). As outras transições secundárias são notadas. Essas transições são atribuídas a diferentes domínios, sejam eles amorfos ou cristalinos. Assim temos uma noção de como a microestrutura do material está sendo ordenada[20][53].

Figura 19: Análises de DMA dos materiais poliuretânicos com diferentes proporções de ciclocarbonatos.

Fonte: Próprio autor. a) DMA para a amostra com 75% CCDGEBA b) amostra com 75 % CCPDMS. Em azul o modulo de perda, em preto o modulo de armazenamento e em vermelho a Tangente Delta.

Ainda falando sobre a microestrutura do material podemos ter uma noção ainda mais clara, quando olhamos para a distribuição do pico de $\tan \delta$. Sua cristalinidade pode ser avaliada mediante a largura do pico, quanto mais largo o pico maior a quantidade de domínios cristalinos. Isso ocorre pois

a cristalinidade do material influencia diretamente sua viscoelasticidade [53][52]. Com isso vemos que o material com maior quantidade de domínios cristalinos é o material com 75% de CCPDMS.

Assim nota-se mais uma vez a influência da composição dos ciclocarbonatos dentro da matriz polimérica sobre as propriedades térmicas e mecânicas do material. Essa diferença de temperatura de transição vítrea é decorrente da presença de diferentes tipos de cadeias poliméricas no material. O primeiro tipo de cadeia são as cadeias alifáticas, oriundas do CCPDMS, que dão ao material uma maior flexibilidade, refletida na queda de T_g para o material, de 106 °C com 75% de CCDGEBA para 68 °C para materiais com 75% de CCPDMS. O segundo tipo de seguimento encontrado são os segmentos rígidos, que são encontrados nos anéis aromáticos do ciclocarbonato CCDGEBA. Comportamento esse refletido em uma T_g mais elevada para o material com maior quantidade de CCDGEBA. Assim, podemos modular as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais, alterando a proporção de ciclocarbonato rígido ou flexível na matrix hidroxiuretânica.

4.5.PROPRIEDADES ELÉTRICAS.

Os materiais com 50% de CCPDMS e 50 % CCDGEBA foram submetidos a análises de espectroscopia de impedância realizadas no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos com a colaboração do Prof. Dr. José Alberto Giacometti e do Prof.Dr. Roberto Mendonça Faria.

Os transístores do tipo MISFET trabalham em uma larga faixa de frequências, assim o cenário ideal é que sua capacitância seja independente da frequência. O espectro de impedância mostrado na [figura 20](#) revela a influência da frequência aplicada sobre a capacitância, tanto nos materiais poliméricos com e sem nanopartículas de TiO_2 .

Figura 20: Espectro de impedância. Análise da capacitância em função da frequência.

Fonte: Próprio autor

Nota-se que para o material com a nanopartícula de TiO_2 a dependência da capacitância com a frequência é pouco notada para altas frequências. Já para o material sem o TiO_2 sua capacitância é fortemente afetada com a variação da frequência aplicada. Assim, para a aplicação estudada, a utilização de nanopartículas de TiO_2 propiciará um melhor desempenho ao material dielétrico, já que a faixa de frequência de operação será mais ampla.

Outro parâmetro analisado pela espectroscopia de impedância é o fator de dissipação, que é a tendência do material dielétrico em absorver energia quando um sinal de corrente alternada é aplicado[39].

Para o material polimérico em questão encontrou-se um fator de dissipação, para o evento de corrente de fuga, considerado elevado para um dielétrico. Para o material poliuretânico com TiO_2 os valores de $T_g \Delta_{\text{MAX}}$ estão próximos de 1 (figura 21), já para o material sem a nanopartícula de TiO_2 este valor está em torno de 10.

Figura 21: Estudo da influência das nanopartículas de TiO_2 na matriz polimérica com relação ao fator de dissipação do material. .

Fonte: Próprio autor

Isso indica que ao utilizarmos o material como camada dielétrica em altas frequências a corrente de fuga se tornará considerável, prejudicando o funcionamento do mesmo. Observa-se também um deslocamento na faixa de frequência onde ocorre o máximo de dissipação, isto ocorre devido aos diferentes mecanismos de polarização no material polimérico em comparação ao material híbrido[24]. Para frequências menores tem-se predominantemente fatores ligados da orientação

dipolar, por outro lado, para frequências maiores os mecanismos de corrente de fuga estão associados com mecanismos iônicos e eletrônicos da matriz. Assim, a introdução da cerâmica favorece estes últimos mecanismos.

5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Dentro do que foi efetuado dentro do projeto pode-se evidenciar a formação dos ciclocarbonatos CCDGEBAs, CCPDMS e a formação do material uretânico tanto pelos espectros de infravermelho quanto pelos de RMN, mostrando a possibilidade de síntese do ciclocarbonato precursor CCDGEBAs via a fixação de CO₂.

Estudou-se também a influência na cinética de reação do co-catalisador de zinco. O co-catalisador mostrou-se eficiente, pois, para um tempo reacional de 24h, sem o co-catalisador a conversão máxima chegou a 85%, enquanto, para a reação na presença do sal de zinco, para o mesmo tempo de reação de 24h, a taxa de conversão chegou a 92%. Isso ocorre pois tem-se um aumento de 3 vezes na constância de velocidade da reação.

As análises térmicas e mecânicas mostraram uma influência direta com relação à formulação de ciclocarbonatos. Quando maior a quantidade de ciclocarbonatos de cadeia flexíveis, no caso o CCPDMS, encontra-se uma menor estabilidade térmica (temperatura de decomposição: 275 °C) em relação às composições com CCDGEBAs (temperatura de decomposição: 340 - 350 °C). Em relação à temperatura de transição vítrea (T_g), viu-se que para uma maior quantidade de CCPDMS o material apresentará menores valores de T_g. Para uma composição de 0% CCPDMS encontrou-se uma T_g na ordem de 138 °C, já para um material com 50% de CCPDMS tem-se uma T_g de 87 °C.

Os ensaios de espectroscopia de impedância mostraram que a hidroxiuretana e seu compósito com TiO₂ apresentam um melhor desempenho quando comparado com os compósitos que não contêm TiO₂. Porém, ainda com um elevado fator de dissipação, o que dificulta sua aplicação como camada dielétrica de transistores MISFET.

As análises das propriedades elétricas do material mostraram, que o mesmo não se comportou de maneira ideal para um material isolante, fato observado pelo elevado fator de dissipação o que indica que as pesquisas nesta linha de trabalho necessitam encontrar soluções para este elevado fator de dissipação.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

No que diz respeito às propriedades dielétricas o uso de nanopartículas de cerâmicas de maior constante dielétrica quimicamente ligadas ao material polimérico pode ser uma solução para diminuir o fator de dissipação e ao mesmo tempo aumentar a constante dielétrica.

7. REFERÊNCIAS

- [1] YVON-DUROCHER, G.; ALLEN, A. P.; BASTVIKEN, D.; et al. dependence across microbial to ecosystem scales. **Nature**, v. 507, n. 7493, p. 488–491, 2014. Nature Publishing Group.
- [2] IPCC. **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. 2014.
- [3] FOSTER, G. L.; ROYER, D. L.; LUNT, D. J. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. **Nature Communications**, v. 8, p. 1–8, 2017. Nature Publishing Group.
- [4] TURNER, W. R. Looking to nature for solutions. **Nature Climate Change**, v. 8, n. 1, p. 18–19, 2018. Springer US.
- [5] CARRIGAN, C. R.; YANG, X.; LABRECQUE, D. J.; et al. Electrical resistance tomographic monitoring of CO₂ movement in deep geologic reservoirs. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 18, n. October 2015, p. 401–408, 2013.
- [6] PADE, C.; GUIMARAES, M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 9, p. 1348–1356, 2007.
- [7] NEWELL, R. E.; DOPPLICK, T. G. Questions Concerning the Possible Influence of Anthropogenic CO₂ on Atmospheric Temperature. **Journal of Applied Meteorology**, v. 18, n. 6, p. 822–825, 1979. American Meteorological Society.
- [8] FEARNSIDE, P. M.; FERNANDES, T. **HIDRELÉTRICAS NA AMAZÔNIA**. 2015.
- [9] ARESTA, M. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co`**, v. Cap 1, 2010.
- [10] AGUIAR, K. R.; SANTOS, V. G.; EBERLIN, M. N.; et al. RSC Advances addition : a novel precursor for synthesis of urethanes. , p. 24334–24343, 2014.
- [11] PATEL, Y.; GEORGE, J.; PILLAI, S. M.; MUNSHI, P. Effect of liophilicity of catalyst in cyclic carbonate formation by transesterification of polyhydric alcohols. **Green Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1056, 2009.
- [12] COVESTRO. CO₂ como materia prima. Disponível em:
<<https://www.covestro.it/en/company/la-nostra-attitudine-pushing-boundaries/co2-come-materia-prima>>. .
- [13] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A.; YOSHIDA, I. V. P. Synthesis, characterization, and permeability evaluation of hybrid organic-inorganic films. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 23, p. 4281–4292, 2004.
- [14] ROKICKI, G.; RAKOCZY, P.; PARZUCHOWSKI, P.; SOBIECKI, M. Hyperbranched

aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. **Green Chemistry**, v. 7, n. 7, p. 529, 2005.

[15] SUN, J., FUJITA, S.-I., AND ARAI, M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 15, p. 3490–3497, 2005.

[16] KIM, S. C., KIM, Y. H., LEE, H., YOON, D. Y., AND SONG, B. K. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 14, n. 1–4, p. 75–78, 2007.

[17] FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L.; LEYKIN, A. Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. , v. 10, n. 4, 2013.

[18] SHEN, Z.; MCHUGH, M. A.; XU, J.; et al. CO₂-solubility of oligomers and polymers that contain the carbonyl group. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1491–1498, 2003.

[19] MANDIL, Claude et al. Tracking industrial energy efficiency and CO₂ emissions. 2007.

[20] DARENSBOURG, Donald J. Making plastics from carbon dioxide: salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂. **Chemical reviews**, v. 107, n. 6, p. 2388-2410, 2007.

[21] Veridium Technology Converts Exhaust Carbon Dioxide from Fermentation Stage of Ethanol Facilities into New Ethanol and Biodiesel. .Disponível em:

<<http://www.thefreelibrary.com/Veridium+Technology+Converts+Exhaust+Carbon+Dioxide+from+Fermentation...-a0142435158>>. .

[22] COVESTRO. CO₂ Polyoil. Disponível em:

<[https://www.polyurethanes.covestro.com/~media/Product Center/PUR/Literature/PUR Brochures/Covestro_cardyon_CO₂ Polyol.pdf](https://www.polyurethanes.covestro.com/~media/Product%20Center/PUR/Literature/PUR%20Brochures/Covestro_cardyon_CO2%20Polyol.pdf)>. .

[23] NORTH, M.; PASQUALE, R.; YOUNG, C.; NORTH, M. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. , 2010.

[24] FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L.; LEYKIN, A.; BIRUKOVA, O.; POTASHNIKOVA, R. Progress in elaboration of nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. **International**

[25] PEREIRA, U.; FILHO, R.; CARLOS, S. Daniel Fujimura Leite Estudo teórico / experimental comparativo do catalisador brometo de 1-propil-4- obtenção do título de mestre em ciências . , 2015.

[26] LOPES, J. H.; RODRIGUES FILHO, U. P. Preparação de oligômero ciclocarbonato e uso na obtenção do não isocianato poliuretano (NIPU). VI Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais.

[27] SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. 2004.

[28] PARZUCHOWSKI P. G., JURCZYK-KOWALSKA M., RYSZKOWSKA J., R. G. Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups. **J. App. Polym. Sci.**, v. 102 (3),

p. 2904–2914.

[29] GITI YAMINIA, ALIREZA SHAKERIB, M. J. Z.-M. ET AL. Cyclocarbonated lignosulfonate as a bio-resourced reactive reinforcing agent for epoxy biocomposite: From natural waste to value-added bio-additive. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p. 50–58, 2018.

[30] ROCHA-FILHO, R. C. A TUALIDADES EM Q UÍMICA N obel 2000 Descoberta e Aplica çõ es. , 2000.

[31] DERIVATIVES, H.; LOUIS, J.; MACDIARMID, A. G. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : , , n. 578, p. 578–580, 1977.

letters of chemistry, physics and astronomy, v. 3, p. 52–66, 2012.

[32] SOKOLOV, A. N.; ROBERTS, M. E.; BAO, Z. Fabrication of low-cost electronic biosensors. **Materials Today**, v. 12, n. 9, p. 12–20, 2009. Elsevier Ltd.

[33] OTERO, T. F.; BROSCART, M. Polypyrrole artificial muscles : a new rhombic element . Construction and electrochemomechanical characterization. , p. 205–214, 2006.

[34] HAMANN, H. F.; BOYLE, M. O.; MARTIN, Y. C.; ROOKS, M.; WICKRAMASINGHE, H. K. Ultra-high-density phase-change storage and memory. , v. 5, n. May, p. 383–387, 2006.

[35] MA, L. P.; SONG, Y. L.; GAO, H. J.; et al. Nanometerscale recording on an organiccomplex thin film with a scanning tunneling microscope. , v. 3752, p. 1–3, 1996.

[36] YOON, M.; YAN, H.; FACCHETTI, A.; MARKS, T. J. Low-Voltage Organic Field-Effect Transistors and Inverters Enabled by Ultrathin Cross-Linked Polymers as Gate Dielectrics. , , n. 14, p. 10388–10395, 2005.

[37] BAO, Z. J. L. **Organic field-effect transistors**. 2007.

[38] SIRRINGHAUS, H.; KAWASE, T.; FRIEND, R. H.; et al. High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. **Science**, v. 290, n. 5499, p. 2123 LP-2126, 2000.

[39] FORREST, S. R. electronic appliances on plastic. , p. 911–918.

[40] CHINCARO, M. A. / MENDES FILHO, A. A. / MOREIRA, R. L. Caracterização de Titanato de Bário por Impedanciometria. **CERÂMICA**, v. 42, n. 278, p. 767–771, 1996.

[41] CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G. Espectroscopia de imped^ ancia no laborat ´ orio de ensino. , v. 4504, n. 2008, 2009.

[42]AGUIAR, K. R. DE. **Síntese de hidroxiuretana-poli (dimetilsiloxano) com diferentes terminações de cadeia via fixação de CO 2 : síntese , caracterizações e potenciais aplicações .**, 2015.

[43] LOPEZ, J. H. **Obtenção de ciclocarbonato oligomérico via reação com CO₂ e seu uso na preparação de poliuretana: uma alternativa ao uso de isocianatos.**, 2004. Universidade de São

Paulo - São Carlos.

- [44] POLYCARBONATE-POLY, B.; DEVAUX, J.; GODARD, P.; et al. Analysis of the Reaction Products by IR and ¹H and ¹³C NMR. , v. 20, n. 1982, p. 1881–1894.
- [45] KIHARA, N.; HARA, N.; ENDO, T. Catalytic Activity of Various Salts in the Reaction of 2,3-Epoxypropyl Phenyl Ether and Carbon Dioxide under Atmospheric Pressure. , , n. 23, p. 6198–6202, 1993.
- [46] NORTH, M.; PASQUALE, R. Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂. , p. 2946–2948, 2009.
- [47] XIAO, L.; LI, F.; PENG, J.; XIA, C. Immobilized ionic liquid / zinc chloride : Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. , v. 253, p. 265–269, 2006.
- [48] PORTALACTION. Medidas da qualidade do ajuste do modelos. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/analise-de-regressao/43-medidas-da-qualidade-do-ajuste-do-modelo>>. .
- [49] PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 100, p. 403–425, 1990. Elsevier.
- [50] Spectrometric_identification_of_organic_compounds_-_7th_ed_silverstein_2005.pdf. .
- [51] JIAO, L.; XIAO, H.; WANG, Q.; SUN, J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2687–2696, 2013. Elsevier Ltd.
- [52] CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 10, p. 1068–1133, 2009.
- [53] K. PIELICHOWSKI, J. N. **Thermal Degradation of Polymeric Materials**. 2005.
- [54] CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, 2004.
- [55] CLARO NETO, S. DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte IV). **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 4, n. 1–2, p. 48, 2015a.

8. ANEXO 1:

Figura 22: Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H comparativo entre o ciclocarbonato CCDGEBA e seu respectivo epóxido

Fonte: Próprio autor: (a)ciclo carbonato CCDGEBA, (b) epóxido precursor.

Figura 23: Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C comparativa entre o ciclo carbonato de CCDGEBA seu respectivo epóxido.

Fonte: Próprio autor: (a) epóxido precursor. (b) ciclo carbonato CCDGEBA,

Figura 24: Ressonância magnética nuclear de ^1H do CCPDMS.

Fonte: Próprio autor.

Figura 25: Espectro de ressonância magnética de ^{13}C do CCPDMS.

Fonte: Próprio autor.