

**UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE CAMPINAS**

**DINÂMICA E REATIVIDADE
DE SUPERFÍCIE DE
POLI(DIMETILSILOXANO)S**

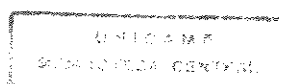
TESE DE DOUTORADO

Carlos Alberto Paula Leite

Orientador: Prof. Fernando Galembeck

CAMPINAS

1994



Banca Examinadora

Prof. Dr. Fernando Galembeck (orientador)

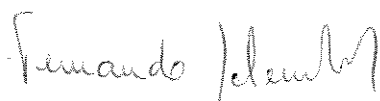
Prof. Dr. Sebastião Canevarolo

Profa. Dra. Margarita B. Ferreira Santos

Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Profa. Dra. Ines Valéria P. Yoshida

Este exemplar corresponde a redação final da tese de doutorado, defendida por **Carlos Alberto Paula Leite**, aprovada pela comissão organizadora em 21 de dezembro de 1994.



Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas
1994

Curriculum Vitae

Nome: Carlos Alberto Paula Leite

Filiação: Genésio Paula Leite

Celina Paula Leite

Data de Nascimento: 29 de junho de 1955.

Naturalidade: Iperó - SP

Endereço: Rua Descampado, 245 - casa 29D. Jd. Aerocontinental, Campinas/SP

Graduação:

Bacharel e Licenciado em Física

Ano: 1981 - Pontifícia Universidade Católica (PUC/SP)

Mestrado em Física

Ano: 1986 - Universidade de São Paulo (USP)

Tese: "Transformações Térmicas de Argilominerais Haloisíticos na Faixa de Temperatura de 400 a 1300°C. Estudo por Microscopia e Difração Eletrônicas".

Trabalhos Publicados:

1- Aspectos Morfológicos de Ovos de Triatominae: I- Mensuração de dez espécies do Gênero *Rhodnius* Stal. 1859 (Hemiptera, Reduviidae). *Rev. Bras. Ent.* **24**, (3/4): 197-214 (1980).

2- Transformações Térmicas em Argilominerais. Estudo por Microscopia e Difração Eletrônicas. *Cerâmica*, **36** (240): 7-16 (1990).

3- Surface Dynamics of Poly(dimethylsiloxane) Rubber. *Polymer*, **35**(15): 3173-3177 (1994).

Atividades Profissionais:

1- Técnico de Laboratório

Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo

Período: 01.09.77 a 01.03.83.

2- Técnico Especializado (EMS-2)

Instituto de Biologia - UNICAMP

Período: 06.08.85 a 23.05.89

3- Técnico Especializado (EMS-2)

Instituto de Física - UNICAMP

Período: 24.05.89 até o presente.

Atividades Didáticas:

Professor de Física e Matemática nos seguintes Colégios:

Colégio Fernão Dias Paes (SP); Academia Anchieta de Ensino (SP); Colégio Objetivo (SP) e Colégio Radial (SP).

Período: março de 1980 a agosto de 1985.

Agradeço:

- Ao professor Fernando Galembeck pela sugestão do tema, orientação entusiasta e pelos exemplos de luta e determinação.
- Ao Instituto de Química, nas pessoas do seu corpo docente e de seus funcionários, que com muita competência facilitaram o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Sr. Ricardo Ferreira Soares pela colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao engenheiro Clóvis E. M. de Oliveira e ao técnico Ariovaldo de Souza Pinto pelas facilidades na utilização do forno no preparo das amostras.
- À Professora Sandra de Castro pela cooperação na obtenção e análise dos espectros de XPS.
- À Professora Iris L. Torriani cuja sensibilidade e tolerância permitiram que eu me dividisse entre esta tese e o meu trabalho no Laboratório de Cristalografia Aplicada.
- Aos meus amigos e colegas que pela convivência tornaram esses anos agradáveis.

À Marli
Ao Rodrigo
Ao Renato

dedico.

ÍNDICE

	pag.
I. Resumo	I
II. Abstract	II
1. INTRODUÇÃO	1
1.1- Siliconas	1
1.2- Aplicações	2
1.3- Nomenclatura	3
1.4- Elastômeros de Silicona	4
1.5- Vulcanização à Temperatura Ambiente (RTV)	7
1.6- Estrutura e Propriedades de PDMS	9
1.7- Análise Térmica de Siliconas	11
1.8- Superfície de Polímeros	13
1.9- Dinâmica de Polímeros	15
1.10- Objetivo	23
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
2.1- Preparação de Filmes de PDMS	24
2.2- Tratamento Térmico	25
2.3- Análise Termogravimétrica	27
2.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
2.5- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	28
2.6- Microscopia de Força Atômica (MFA)	28
2.7- Ensaio Mecânico	29
2.8- Espectroscopia no Infravermelho (IV)	30
2.9- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	31
2.10- Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)	31
2.11- Difração de Raios-X: Método de Laue	32

2.12- Medidas de Sorção de Solventes	33
2.13- Permeação de Solventes em PDMS	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1- Morfologia da Superfície de Filmes de PDMS	35
3.2- Mudanças Morfológicas Provocadas por Aquecimento	42
3.3- Efeitos da Preparação das Amostra sobre a Morfologia de Filmes de PDMS	48
3.4- Soldagem de Filmes de PDMS por Aquecimento	52
3.5- Soldagem de Filmes de PDMS por Intumescimento	55
3.6- Ensaio Mecânico	58
3.7- Modificação Química de Filmes de PDMS, Causada pelo Tratamento Térmico	66
3.7.1- Infravermelho	66
3.7.2- Ressonância Magnética Nuclear	71
3.7.2.1- Desacoplamento de Alta Potência	72
3.7.2.2- Rotação Segundo o Ângulo Mágico	73
3.7.2.3- Polarização Cruzada	73
3.7.2.4- Espectros RMN de PDMS (sem Tratamento Térmico)	74
3.7.2.5- Espectros RMN de PDMS (aquecido a 250°C)	76
3.7.2.6- Espectros RMN de PDMS (aquecido a 280°C)	79
3.7.3- Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)	82
3.7.3.1- XPS de filmes de Silicona	83
3.7.4- Difração de Raios-X em PDMS	88
3.7.4.1- Difração de Raios-X pelo Método de Laue	88
3.8- Sorção de Solventes por Polímeros	90
3.8.1- Natureza Química do Polímero e do Solvente	91
3.8.2- Sorção de Solventes por PDMS	93
3.9- Permeabilidade em Filmes de PDMS	98

4. DISCUSSÃO FINAL	102
4.1- Filme de PDMS original	102
4.2- Filme de PDMS aquecido a 250°C	104
4.3- Filme de PDMS aquecido a 280°C	110
5. CONCLUSÃO.....	111
6. REFERÊNCIAS.....	112

RESUMO

Polidimetilsiloxano reticulado, obtido a partir de uma goma RTV e tolueno, quando submetido a temperaturas entre 200 e 280°C durante tempos que variam de meia a duas horas, apresenta certas reações que conferem à borracha um caráter parcialmente termoplástico.

Estudos sobre sílica, anteriores a este trabalho, descrevem os fenômenos decorrentes do aquecimento, como a formação de oligômeros e de produtos de oxidação que degradam a borracha. Entretanto, existe uma janela de temperaturas associadas a tempos de aquecimento de poucas horas que permitem que a borracha de sílica sofra autoadesão. A temperatura de 250°C associada ao tempo de 2 horas de aquecimento permite a formação de grupos reativos que podem se difundir na malha polimérica e recombinar. O aquecimento a 200°C por duas horas não provoca autoadesão. Já a 280°C o filme de PDMS perde as suas propriedades mecânicas elásticas, tornando-se quebradiço.

O comportamento da malha polimérica, bem como a sua reatividade, foram estudados através das seguintes técnicas: termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, ensaio mecânico de tração, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectroscopia de fotoelétrons, difração de raios x, medidas de sorção e medidas de permeabilidade.

Os resultados obtidos por meio das diferentes técnicas permitem explicar o fenômeno de autoadesão através da dinâmica de cadeias que se soltam

parcialmente da malha polimérica e migram através da rede, recombinação na interface. Nesse processo distingue-se a contribuição de cadeias na superfície e de cadeias no interior do polímero: devido à facilidade de mudanças conformacionais e à alta labilidade das ligações Si-O, cadeias de siloxano na superfície podem alterar a sua configuração e recombinação na interface. Por outro lado, a formação de oligômeros cíclicos e lineares, no interior do polímero, associada à abertura de elos de cadeias, difusão e posterior recombinação possibilitam soldar PDMS reticulado.

ABSTRACT

Crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS) heated at temperatures between 200 and 280°C for short periods (one-half to two hours), reveals a partially thermoplastic behavior.

Earlier studies on silicone describe the phenomena occurring under heating as due to chemical reactions leading to the formation of oligomers and oxidation products, which cause degradation of the rubber. However, well-determined conditions of heating temperature and heating time lead also to self-adhesion, in silicone rubbers.

Heating at 250°C for 2 hours gives rise to reactive groups, which can diffuse into the polymer network and recombine. At 200°C and the same heating time, self-adhesion is not observed. At 280°C, PDMS loses its elasticity and is embrittled.

PDMS behavior and reactivity under heating were studied by the following techniques: thermogravimetry, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, mechanical stress tests, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, x-ray photoelectron spectroscopy, x-ray diffraction, sorption and permeability measurements.

The results obtained by these different techniques allow us to explain the silicone self-adhesion phenomena according to the dynamics of polymer chains. The opening of main-chain bonds within the polymer network allows the migration of chain ends across the network, with subsequent recombination at the interface. In this process, one distinguishes the contribution of surface and bulk polymer chains:

siloxane chains can change conformation easily and the Si-O bonds are highly labile, so that surface chains can recombine at the interface. On the other hand, due to the formation of linear and cyclic oligomers in the bulk as well as to ring opening, diffusion and recombination, it is possible to weld crosslinked PDMS. Silicone thermoplasticity is thus concurrent with the rapid approach to polymerization equilibria in these polymers, above 200°C.

1. INTRODUÇÃO

1.1- SILICONAS

O termo silicona refere-se a um polímero sintético $(R_nSiO_{(4-n)/2})_m$, onde $n=1-3$ e $m \geq 2$. Siliconas contém unidades repetidas de silício-oxigênio na cadeia principal e grupos orgânicos R ligados a átomos de silício por ligações silício-carbono. O termo silicona foi originalmente introduzido na suposição de que compostos de fórmula empírica $RR'SiO$ fossem análogos a cetonas[1].

Nas siliconas mais comuns esses grupos orgânicos são grupos metila, sendo designadas por polidimetilsiloxano (PDMS). Em outros polímeros de silicona, grupos metila são substituídos por grupos tais como: vinila ($CH_2=CH-$), fenila() , trifluoropropila ($CF_3CH_2CH_2-$) ou nitrila ($N \equiv CCH_2CH_2-$) [2]. Os átomos de silício no final da cadeia podem estar ligados a grupos hidroxila, alquila, alcóxila, hidrogênio, etc., satisfazendo a tetravalência do silício[3].

A matéria prima básica utilizada na fabricação de siliconas é a sílica, que deve ser reduzida a silício (normalmente em forno elétrico), que é combinado (por exemplo) com grupos orgânicos derivados de um haleto orgânico:



Os haloalquilsílanos são hidrolisados, rendendo uma mistura de produtos intermediários, alguns tendo ligações siloxano ($Si-O-Si-O$) na forma de anéis ou cadeias, outros tendo grupos silanóis ($-Si-OH$). A

produção de polímeros finais consiste na modificação desses produtos intermediários pela condensação de silanol ou outra reação de polimerização resultando em polímeros na forma de fluidos, resinas e elastômeros. Esses podem posteriormente reticular formando resinas termorrígidas e borrachas, através de sistemas de cura apropriados^[4]. Alguns mecanismos de cura em elastômeros de silicona estão descritos na secção 1.4.

1.2- APLICAÇÕES

Poucos polímeros mostram versatilidade comparável à das siliconas. Dependendo da natureza dos grupos químicos associados à cadeia ou das dimensões das moléculas, siliconas chegam a assumir funções francamente paradoxais. Por exemplo, servem igualmente à formulação de antiaderentes (papéis) ou de adesivos (vidro) e têm o poder de atuar como antiespumantes (petróleo) ou como indutores de formação de espuma (em poliuretanas). A amplitude de uso das siliconas relaciona-se diretamente às suas propriedades, particularmente inércia química, resistência a altas e baixas temperaturas e viscosidade^[5].

Entre as aplicações mais comuns de adesivos de silicona encontra-se: i) adesivo para guarnições em automóveis e aparelhos elétricos; ii) aderência de gaxetas em unidades de aquecimento e refrigeração; iii) fixação de suportes ou placas sem parafusos, e adesão de materiais plásticos e metais; iv) vedação de cabinas e janelas náuticas^[6].

Fluidos à base de silicona são utilizados como aditivos plásticos, fluidos hidráulicos, lubrificantes, antiespumantes e coagulantes, etc^[1].

Elastômeros de silicona são largamente utilizados nas indústrias automotivas, construção civil, aeroespacial e outras. Entre as aplicações mais importantes, destacam-se: o uso de gaxetas e selantes na indústria aeroespacial, condutores de gás e líquidos quentes, equipamento para aquecimento e isolantes elétricos. Na medicina o uso de silicona em prótese, pele artificial e implantes tem recebido considerável atenção[3,4].

1.3- NOMENCLATURA

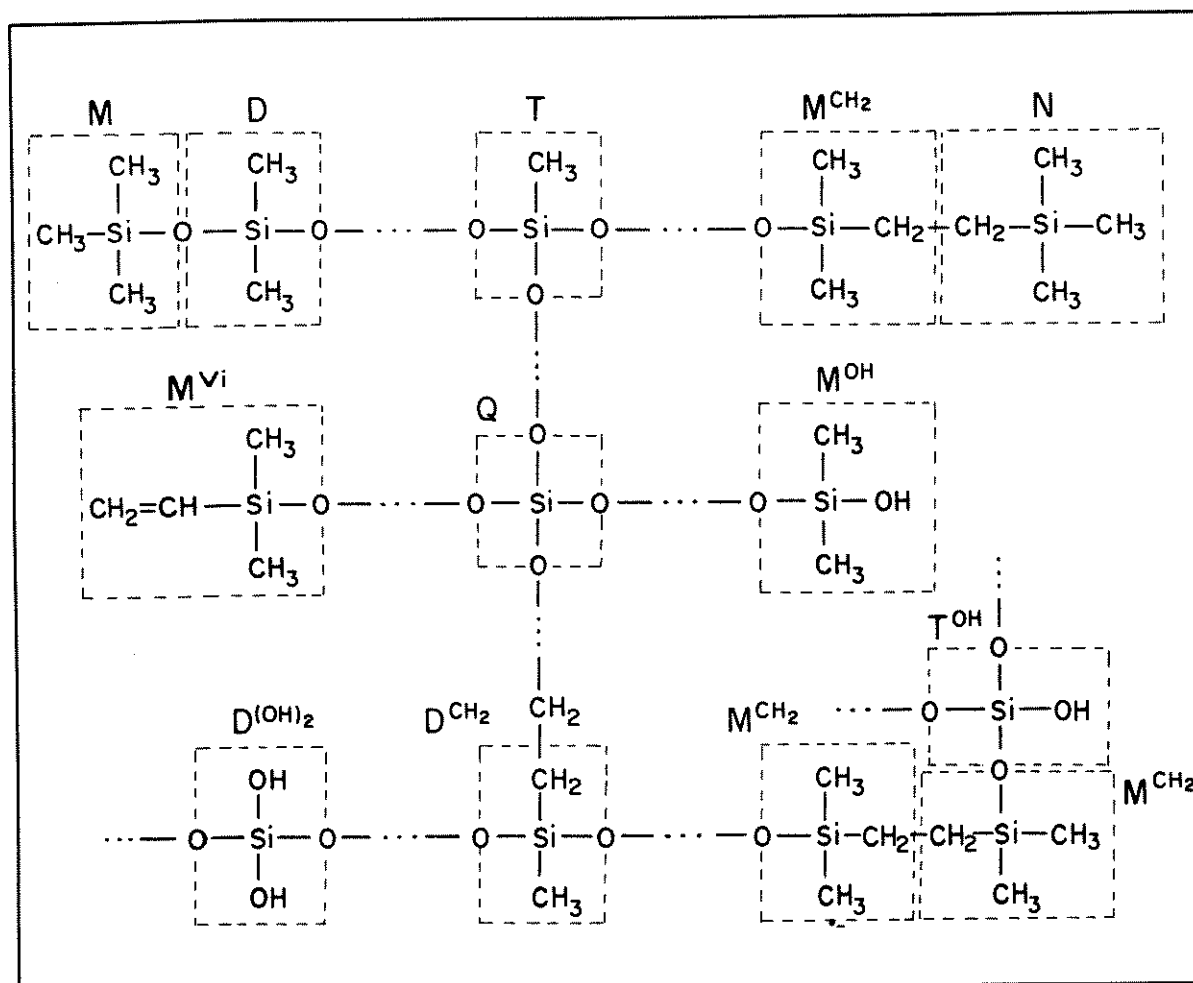
A estrutura usada como base na nomenclatura de organosilicona é o silano (SiH_4) correspondendo ao metano CH_4 . Hidretos de silício do tipo $\text{SiH}_3(\text{SiH}_2)_n\text{SiH}_3$, são denominados de dissilano, trissilano, tetrassilano, etc., de acordo com o número de átomos de silício. Alquil, aril, alcoxil e halosilanos são denominados pelo sufixo silano com o grupo específico presente. Por exemplo: $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ é denominado dimetilsilano.

Compostos tendo a fórmula $\text{SiH}_3(\text{OSiH}_2)_n\text{OSiH}_3$ são denominados disiloxano, trissiloxano, etc., de acordo com o número de átomos de silício. Polímeros que possuem grupos $-\text{Si}-\text{O}$ na cadeia principal e grupos orgânicos laterais ligados a átomos de silício são denominados de poliorganosiloxanos ou simplesmente siliconas. A nomenclatura completa é normatizada pela American Society for Testing and Materials[7].

Em siliconas adota-se o uso de certas letras para indicar o número de oxigênios ligados ao átomo de silício. As letras M, D, T e Q representam unidades monoméricas, mono, di, tri e quadri-funcionais[8]. A ausência de oxigênio ligado a silício tem sido

representada pela letra N[9].

O quadro abaixo ilustra as várias posições estruturais em um reticulado de PDMS hipotético.



Reticulado hipotético de PDMS ilustrando as várias posições dos átomos de silício e suas correspondentes funcionalidades químicas.

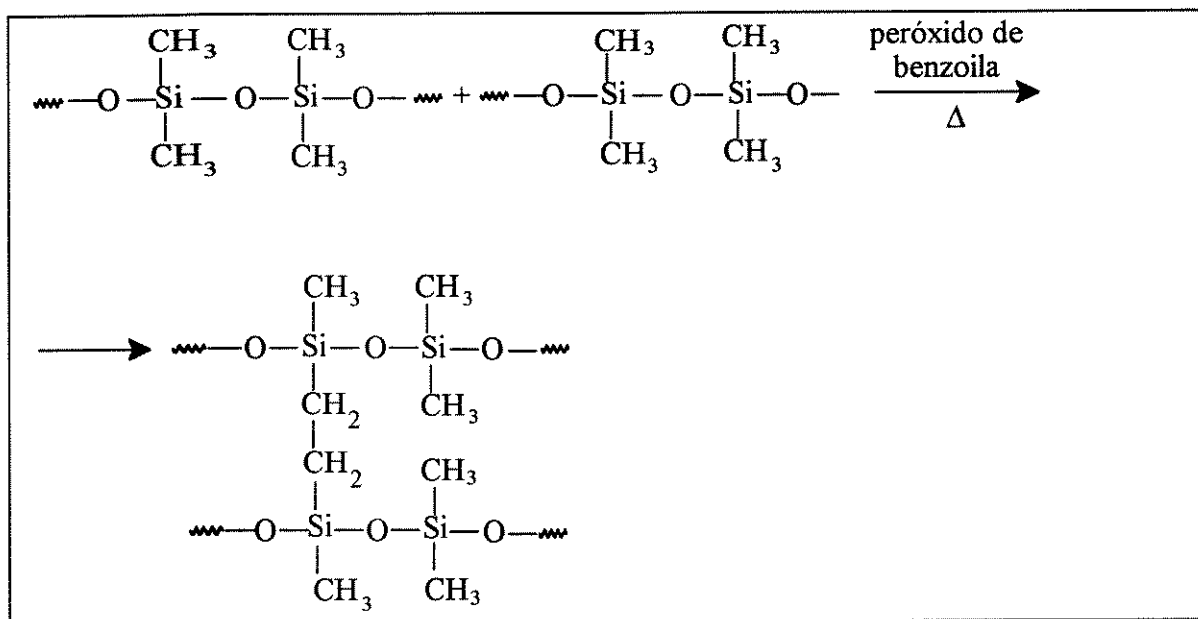
1.4- ELASTÔMEROS DE SILICONA

Elastômeros de silicona são constituídos por

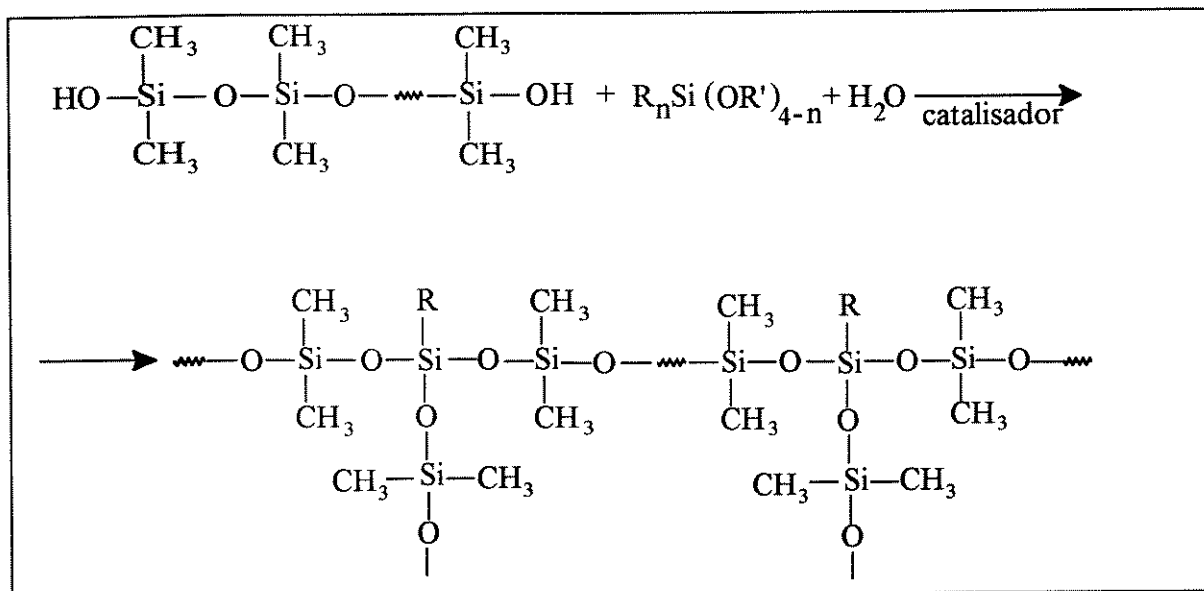
redes de polisiloxanos, sendo o PDMS o mais comum. Quando cadeias de polisiloxanos são reticuladas por um dos vários métodos disponíveis, formam um reticulado resiliente que é elastomérico em caráter, mas fisicamente pouco tenaz quando comparado a outros polímeros orgânicos.

A classificação de elastômeros de silicona pode ser feita seguindo a proposição de Lichtenwalner e Sprung[4], com referência ao mecanismo de cura:

1) reticulação de polímeros lineares com grupos finais não reativos por radicais livres, através do uso de peróxidos orgânicos em temperaturas elevadas. Esse processo resulta na formação de pontes etilênicas entre cadeias, através da junção de radicais SiCH_2 formados a partir de grupos metila ligados a silício:



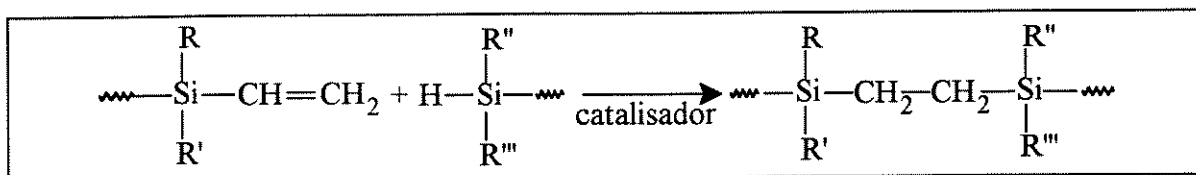
2) reticulação de cadeias lineares ou levemente ramificadas com grupos tais como silanóis; requer a incorporação de moléculas reticuladoras multifuncionais, as quais podem reagir para formar uma malha de cadeias poliméricas unidas, normalmente por ligações Si-O:



onde $n=0$ ou 1

$\text{R}'=\text{alcoxila, acila, etc.}$

3) reticulação de polímeros que têm diferentes grupos funcionais que reagem a uma taxa controlada. Usualmente esse tipo de cura envolve a adição de grupos de hidreto de silila a grupos vinila ou alila ligados ao silício:



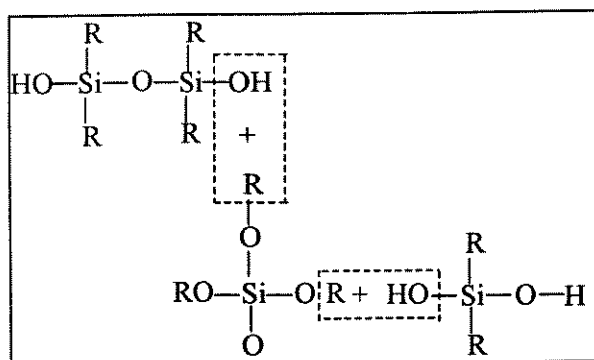
O primeiro mecanismo é utilizado na fabricação dos compostos de borracha de silicona obtidos tradicionalmente por aquecimento; o segundo é explorado comercialmente na forma de borrachas vulcanizadas à temperatura ambiente (RTV) e o terceiro pode ser chamado de cura ajustável desde que a sua taxa é altamente sensível a temperatura.

1.5- VULCANIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE (RTV)

Atualmente existem dois tipos de borracha RTV:

a) o primeiro consiste de duas partes, comercializadas em unidades separadas; uma embalagem contém um reticulador organosilano multifuncional e um catalisador e o outro contém o PDMS com terminação silanol e um reforço. Misturando as duas partes em quantidades específicas, a cura é obtida à temperatura ambiente;

b) o segundo tipo é constituído por sistemas de uma única parte, que requerem um excesso de agente reticulador multifuncional interagindo com grupos terminais silanol, quando o sistema é formado e empacotado em condições anídras. Isso fornece um PDMS com grupos finais multifuncionais os quais podem hidrolisar e condensar quando expostos à atmosfera ambiente [10,2]:



As ligações cruzadas em um reticulado de borracha de silicona, são relativamente fracas (lábeis) [11,12], sendo necessária a introdução de reforço através de pequenas partículas ativas [10,13,14], por exemplo: sílica finamente dividida (preparada por hidrólise na fase vapor ou por oxidação de clorosilanos), sílica gel desidratada, sílica precipitada, diatomáceos, etc. Embora o mecanismo fundamental de reforço de polímeros a base de siloxano pela incorporação de sílica não tenha sido completamente elucidado [15], sabe-se que o tamanho das partículas é de fundamental importância para as propriedades elásticas da borracha após a cura. Para um reforço efetivo, o diâmetro das partículas está na ordem de 10 a 200nm. Partículas de sílica fumada com diâmetro entre 15 e 20nm proporcionam alongação da ordem de 200 a 600% [4].

Uma tentativa de explicar as interações entre sílica e PDMS foi realizada por Ross e Nguyen [16] baseados na hipótese de que a solubilidade de polidimetilsiloxano em um ester orgânico é devido a interações do tipo base de Lewis-ácido de Lewis. Após tratamento com PDMS, a superfície da sílica que antes era hidrofílica torna-se hidrofóbica. O pré-requisito para essa transformação consiste em tratar a sílica com soda cáustica, que tem o efeito de criar grupos silanolato na superfície ($-\text{Si}-\text{O}^-$). Esses ânions (doadores de elétrons) interagem com os átomos de silício do PDMS (receptores de elétrons). A interação é além disso um exemplo de sorção química e o polímero prende-se à sílica por múltiplos sítios de ligação. Essas ligações apresentam alta labilidade para formar e quebrar dentro de um equilíbrio dinâmico, porém desde que nem todas as ligações quebram simultaneamente, o polímero permanece tenazmente preso à superfície e

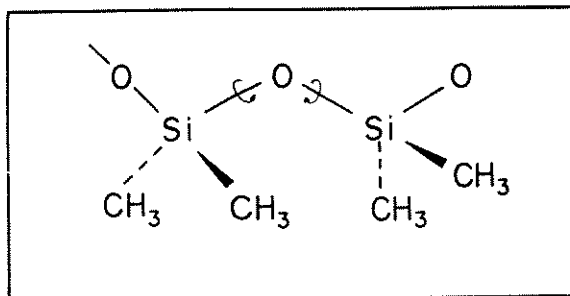
resiste ao ataque de solventes.

As interações entre sílica e metilsiloxano em temperaturas elevadas foram estudadas por Li Yu-Fu e colaboradores[17]. Acima de 180°C, as reações acontecem entre grupos silanóis na superfície da sílica e octametiltetrasiloxano. Os autores propõem que o primeiro passo na reação entre sílica e ciclosiloxanos é a abertura dos anéis que são atacados por silanóis, acompanhada pela transferência de hidrogênio para um final de cadeia e a ligação de outro terminal à sílica. A cadeia, sendo adsorvida, pode ser quebrada novamente pelo silanol vicinal ou outro grupo silanol, formando um ciclotetrasiloxano e liberando um diol. Esse diol, permanecendo adsorvido, pode migrar para a superfície, condensar com outro diol ou juntar-se a ciclosiloxano para formar cadeias mais longas com grupos terminais silanóis. Essas cadeias podem dividir-se fornecendo cadeias D₃, D₄ e D₅.

1.6- ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE PDMS.

As propriedades de superfície de siliconas têm sido abordadas considerando as cadeias laterais ou grupos laterais como o principal agente de superfície, com a cadeia principal controlando a disposição desses grupos. Em PDMS, os grupos laterais são metila, que possuem uma grande atividade superficial (baixa energia superficial) e estão arranjados ao longo da cadeia formada por siloxanos[18].

Um segmento de cadeia de metilsiloxano é mostrado abaixo[19]:



Os ângulos normalmente aceitos para polisiloxanos são[1]:

C-Si-C: 112°

Si-O-Si: 105 a 180° [18]

O-Si-O: 110°

Os comprimentos das ligações são[1]:

Si-C: 0,188nm

Si-O: 0,163nm

A distância entre grupos metila é igual a 0,378nm[20].

A rotação das cadeias de siloxano é praticamente livre sobre o eixo Si-O. A barreira à rotação é praticamente zero, quando comparada com 14kJ/mol para a rotação em torno de ligações C-C em polietileno. A pequena barreira de rotação contribui para as seguintes propriedades: baixo módulo, baixa temperatura de transição vítrea ($T_g \sim -125^\circ\text{C}$) e alta permeabilidade[18].

Comparando as cadeias C-C ($\sim 0,153\text{nm}$) [21] e Si-O, as cadeias de siloxano têm os ângulos de ligação mais abertos e ligações mais longas. Essas características estruturais dão a siloxanos um sistema de cadeias mais estendidas e flexíveis, no qual interferências estéricas ou congestionamentos intramoleculares são diminuídos. A grande variabilidade nos ângulos das ligações Si-O-Si, pode também contribuir para a flexibilidade da cadeia principal. Essa flexibilidade é devida em parte, à natureza parcialmente iônica das ligações Si-O[18].

A alta energia de ligação (445kJ/mol) e o

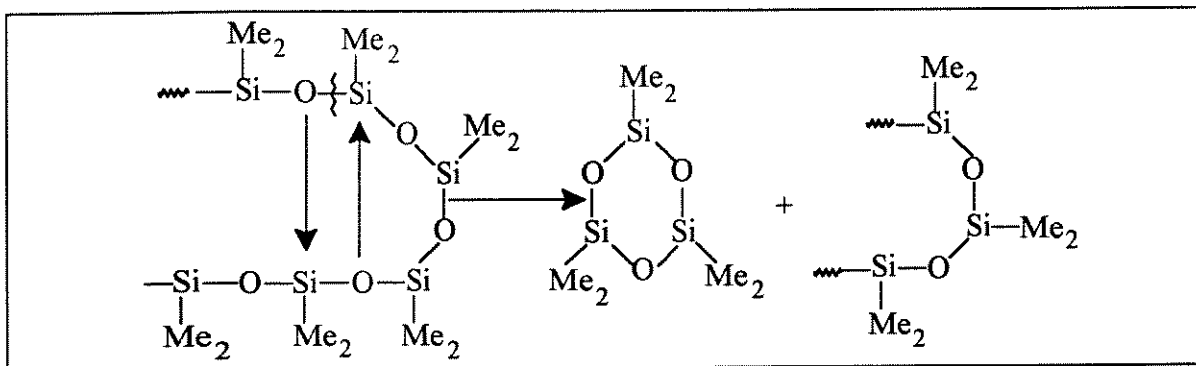
caráter parcialmente iônico das ligações Si-O[22,23], são responsáveis pela alta estabilidade térmica de siliconas. Grupos metila ligados a silício têm maior estabilidade térmica e oxidativa, comparados a grupos metila que fazem parte de cadeias de carbono. Essa estabilidade é devida à natureza parcialmente iônica ou polar das ligações Si-O. O átomo de silício positivamente polarizado drena elétrons do grupo metila, deixando-o menos suscetível ao ataque oxidativo.

A distância interatômica Si-O é consideravelmente menor do que a soma dos raios atômicos. Essa discrepância é indicativa do seu caráter iônico. Esse tipo de ligação é esperado devido à grande diferença entre as eletronegatividades do silício e do oxigênio. Essa diferença na eletronegatividade também sugere outra maneira de explicar a flexibilidade de cadeias siloxano, porque uma ligação puramente covalente é completamente direcional no espaço, enquanto uma ligação puramente iônica não tem direção[18].

1.7- ANÁLISE TÉRMICA DE SILICONAS

A análise térmica de polidimetilsiloxano linear foi efetuada por diversos autores[24-26], cujos principais resultados permitem a proposição de mecanismos de decomposição. A pirólise direta em experimentos usando a técnica de espectrometria de massa é capaz de detectar oligômeros que são formados durante o processo de polimerização e que se tornam voláteis em temperaturas abaixo da temperatura de decomposição (~350°C) do polímero[27], sendo os principais produtos: hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano e decametilciclopentasiloxano[24,27].

Grupos dimetilsiloxano podem ser parcialmente eliminados ou incorporados em outras moléculas; quando os anéis tornam-se suficientemente grandes os policiclosiloxanos podem dividir-se em duas partes estáveis ambas contendo ramificações[28]. Processos termoxidativos predominam por volta de 380°C e envolvem a oxidação de grupos metila e formação de pontes metilênicas entre as cadeias. Entre 390 e 410°C ocorre a despolimerização do siloxano, processo confinado à cadeia principal; a ruptura ocorre nas cadeias de siloxano e não em Si-C ou C-H. Um esquema para a formação de hexametilciclotrisiloxano é mostrado abaixo[24]:



O uso de estabilizantes (principalmente Fe_2O_3) [29,30] reduz a perda de massa quando PDMS sofre aquecimento. A degradação termoxidativa de borracha de silicóna em função do teor de óxido de ferro introduzido na borracha, quando estudados por TG e DMA (dynamical mechanical analysis) [31] indica a existência de um ponto de inflexão nas curvas, que está associado a um endurecimento da borracha. Nesse ponto, as reações de reticulação ocorrem mais rapidamente do que as reações de quebras de cadeia, resultando em um aumento na

densidade de reticulação do material. O óxido de ferro inibe a decomposição térmica e a reticulação oxidativa. Acima de 40% de óxido de ferro em borracha de sílica, a taxa de reticulação é suprimida, e dessa forma o processo de perda de massa pela quebra de ligações siloxano e formação de anéis é relativamente aumentado.

1.8- SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS

Polímeros são sólidos de van der Waals[32], isto é, eles não apresentam ligações quebradas ou abertas na superfície. Os calores de adsorção isostéricos de nitrogênio em politetrafluoroetileno, poliestireno e polietileno são comparáveis ao calor de vaporização do próprio nitrogênio[32-34]. Esses calores de adsorção, também mostram pouca dependência do grau de cobertura da superfície (exceto para polietileno de baixa cobertura), indicando que as superfícies são uniformes, e de baixa energia superficial. As baixas energias superficiais, características de superfícies poliméricas, estão relacionadas às dificuldades bem conhecidas de tintura, pintura e adesão em muitos polímeros[35-38].

Devido ao grau de extensão de cadeias poliméricas, é importante definir precisamente (tanto quanto possível) a camada superficial. Por exemplo, no caso de cristais iônicos as superfícies podem ser definidas dentro de 0,1 Angstrom, mas no caso de polímeros, a cadeia pode estender da superfície até dezenas de micrômetros abaixo dela. Consequentemente, não há independência entre os elementos constituintes do interior e da superfície de um polímero sólido.

Outra questão importante diz respeito às diferenças químicas e físicas entre o interior e a

superfície do polímero[39]. Mesmo em cristais iônicos, os íons na superfície não possuem o mesmo arranjo geométrico que aqueles do interior do polímero[40-42]. Além disso, deve-se notar que polímeros não são uniformes, quando consideramos a sua composição química, peso molecular e estrutura. As conclusões acima foram alcançadas por experimentos extensivos e cuidadosos, usando um grande número de técnicas experimentais, incluindo técnicas termodinâmicas, medidas de transferência de massa e medidas espectroscópicas, junto com observações morfológicas.

A existência de uma pele na superfície de um polímero, tendo propriedades diferentes do seu volume, tem sido apontada por inúmeras observações experimentais. Algumas evidências foram obtidas por espectroscopia no infravermelho[43,44]: uma comparação entre os espectros de transmitância e reflectância mostra diferenças nas intensidades relativas de alguns picos. Isso pode ser atribuído a mudanças na cristalinidade ou na composição química da camada superficial, quando a comparamos com o interior do polímero sólido.

A exposição a reagentes que são imiscíveis ou permeiam lentamente o polímero pode conduzir a mais diferenças entre a superfície e o interior do polímero. Há evidências consideráveis sobre a modificação da superfície de polietileno[45,46], politetrafluoroetileno[47] e poli(etileno tereftalato)[48], mostrando que reações poliméricas podem conduzir a copolímeros (ou poliblandas), nas quais grupos altamente polares concentram-se na superfície, enquanto grupos apolares estão no interior do polímero. No caso de polietileno, a superfície hidrofílica gerada por oxidação, possui grupos carboxilatos e permanece hidrofílica quando é

aquecida em solução aquosa de hidróxido de sódio. Por outro lado, a superfície de polietileno oxidado torna-se hidrofóbica sob aquecimento a 100°C em atmosfera de argônio. A perda da hidrofilicidade está relacionada à migração de grupos polares para o interior do polímero. Há um exato paralelismo entre esse experimento e resultados antigos registrados por Adam[49], sobre a hidrofilicidade desenvolvida por parafina quando imersa em água. Conclui-se que a distribuição de grupos químicos de diferente polaridade entre a superfície e o corpo do polímero é governada pela energia livre interfacial, quando a temperatura fornecida é suficientemente alta para assegurar uma rápida relaxação da superfície polimérica. Outra conclusão desses experimentos é que grupos polares abaixo da superfície hidrofóbica de polietileno podem tornar-se acessíveis a reagentes polares.

ESCA tem desempenhado um papel importante[50,51] em estabelecer o conhecimento sobre a composição química da superfície de polímeros, isoladamente ou em combinação com outras técnicas. Uma elegante combinação de ESCA com métodos químicos, foi usada por Clark[52], na fotooxidação de policarbonato em temperatura ambiente. Nesse caso, não somente foram detectados carbonilas e grupos carboxilato (como produtos da oxidação), mas também hidroperóxidos, que não são discerníveis por ESCA, mas podem ser revelados através de reações com SO₂, dando grupos -SO₄H, identificados pelo pico com energia de ligação igual a 169eV.

1.9- DINÂMICA DE POLÍMEROS

Fenômenos dinâmicos na superfície e interface de

polímeros têm recebido considerável interesse nos últimos anos[53,54]. Estudos sobre a mobilidade de segmentos de cadeias poliméricas de poliestireno na superfície, demonstraram que nessa região processos de relaxação são mais rápidos quando comparados à relaxação no interior do polímero. A motivação prática ao estudo desses fenômenos, decorre de problemas encontrados na formação e estabilidade de juntas adesivas nas quais pelo menos um entre os aderendos é um polímero[55-57].

Um dos primeiros modelos tratando da dinâmica de cadeias poliméricas foi idealizado por Rouse[58] e constitui a base sobre a qual os modelos mais modernos foram desenvolvidos. A necessária coordenação dos movimentos de diferentes partes de uma macromolécula é a base da teoria de propriedades viscoelásticas de soluções de polímeros de composição aleatória (novelos estatísticos). Esta é acompanhada pelo conceito de submoléculas; uma submolécula é uma porção da cadeia polimérica suficientemente longa para que a função de distribuição da separação de suas extremidades (end to end) aproxime-se de uma gaussiana. A conformação de uma submolécula é especificada por um vetor que corresponde à separação entre os extremos da cadeia. A conformação de uma molécula, que contém N submoléculas, é descrita por um conjunto correspondente de N vetores.

O modelo mecânico usado por Rouse consiste em uma solução polimérica diluída, perturbada por um gradiente de velocidade; o movimento térmico coordenado dos segmentos conduz as conformações à sua distribuição de equilíbrio. A cadeia é representada por contas (ou "pérolas") ligadas por molas.

Para se obter informações dinâmicas a partir desse modelo, deve-se escrever as equações diferenciais do movimento para cada átomo (contas) conectando as

submoléculas (molas), como em um oscilador harmônico acoplado, em termos da posição r_N de cada conta. A solução desse conjunto de equações fornece um conjunto discreto de funções de correlação exponenciais e um conjunto correspondente de tempos de relaxação τ_j :

$$\tau_j = \zeta N^2 b^2 / 3\pi^2 kT j^2 ; j \geq 1 \quad (1)$$

onde ζ é coeficiente de atrito entre as moléculas e o solvente; N é o número de submoléculas; b : é o tamanho estatístico da submolécula, definido pelo vetor que une as suas extremidades; k é a constante de Boltzman e T , é a temperatura absoluta.

Cada tempo de relaxação corresponde a um modo particular de coordenação do movimento dos segmentos da molécula.

O deslocamento médio quadrático do centro de massa da macromolécula é linear no tempo, e fornece o coeficiente de difusão do centro de massa:

$$D_{Rouse} = kT/N\zeta \quad (2)$$

portanto: $D_{Rouse} \propto M^{-1}$. (M é a massa molar do polímero).

Quando as macromoléculas excedem um certo tamanho, uma nova espécie de interação é manifestada. Esses efeitos são explicáveis através do conceito de entrelaçamento (entanglement) e resulta em interações adicionais entre cadeias de alto peso molecular, não consideradas no modelo de Rouse, mas consideradas por de Gennes[59] no modelo chamado de Reptação.

O sistema hipotético proposto por de Gennes consiste de uma única cadeia polimérica flexível em uma matriz de obstáculos fixos que não podem ser ultrapassados, mas a molécula pode mover-se como se estivesse em um tubo. Na realidade, o tubo é formado idealmente por pontos de entrelaçamento entre as várias moléculas que compõem o meio polimérico; dessa forma, a cadeia em estudo move-se através da propagação de defeitos (criados pelo movimento Browniano) no interior do tubo.

A Figura 1.1, retirada da referência[60], ilustra a formação do tubo pelos impedimentos topológicos, assim como o comportamento de uma cadeia realizando movimentos de reptação no interior do tubo.

O tratamento matemático desse modelo levou de Gennes à conclusão de que o coeficiente de autodifusão é proporcional ao inverso do quadrado da massa molar do polímero:

$$(D \propto M^{-2}) \quad (3)$$

A ampliação da ideia básica do modelo de reptação feita por Doi e Edwards[61], tem sido comprovada em trabalhos recentes[62,63].

Composto e colaboradores[63] estudaram a interdifusão de blendas poliméricas. As amostras estudadas consistem de uma bicamada de um filme fino (20nm), formada por poliestireno deuterado (d-PS) ou xileniléter deuterado (d-PXE), sobre um filme fino (2µm) de uma blenda de PS e PXE protonado, que serve de substrato, no qual ocorre a difusão. O par amostra/substrato é aquecido a uma temperatura de 183°C, durante um dado tempo de difusão. A medida do coeficiente de difusão em blendas com diferentes frações

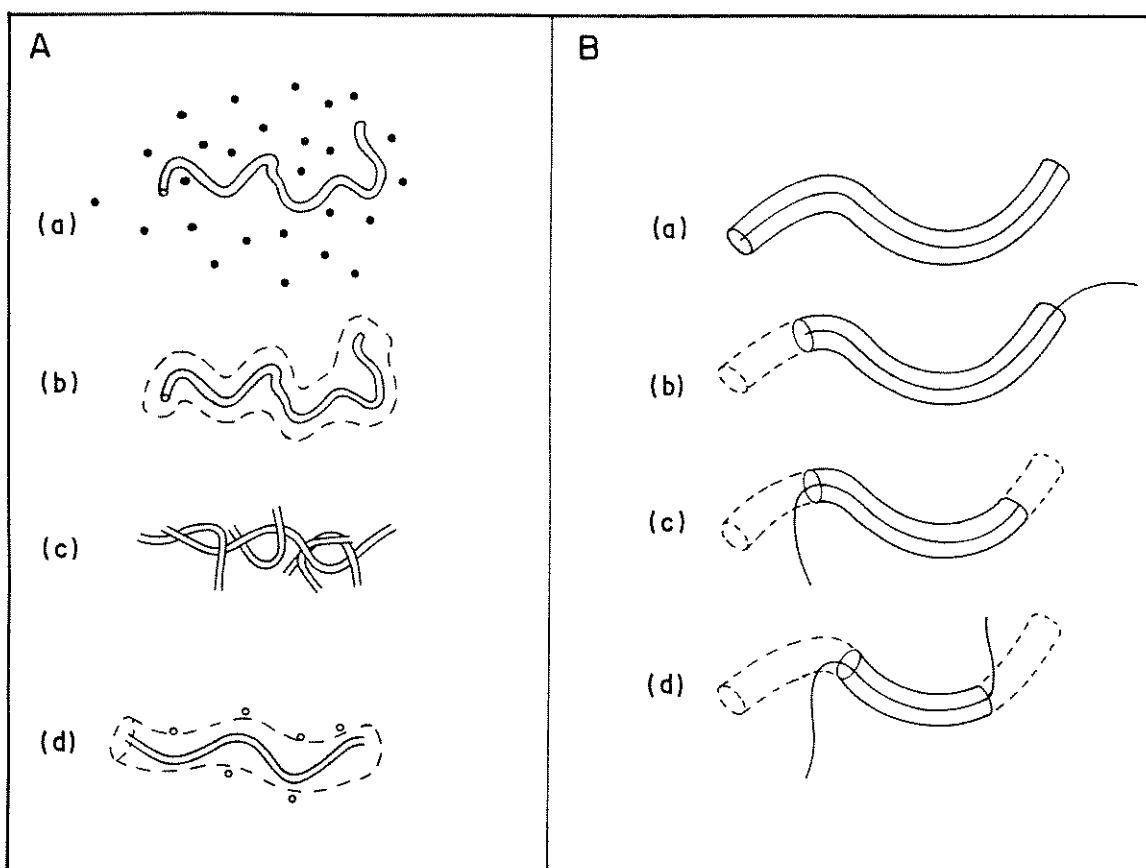


Figura 1.1- (A): sequência de a) a d) mostrando a formação de impedimentos topológicos provocados pelo entrelaçamento da rede. (B) No modelo de reptação, a cadeia lateralmente constrangida em um tubo fixo move-se ao acaso em um movimento curvilíneo de vai e vem, com suas extremidades livres para escolher novas direções. (a) configuração inicial, $t=0$; (b), (c) e (d) movimento subsequente com diminuição do constrangimento.

volumétricas confirmou experimentalmente, pela primeira vez, que o coeficiente de difusão varia com M^{-2} . Apesar do aparente sucesso da teoria da reptação, Nemoto e colaboradores [64, 65] apresentam resultados para o coeficiente de autodifusão como uma contribuição do coeficiente de atrito entre as moléculas e uma função

que depende da concentração e da massa molar. Segundo os autores, o coeficiente de autodifusão do poliestireno varia com o inverso de M para pesos moleculares na faixa de 2.800 a 10.000, e com $M^{-2,5}$ para M entre 43.900 e 1.260.000.

A caracterização dos mecanismos e fatores que controlam a taxa de interdifusão de dois polímeros, sejam eles quimicamente idênticos ou não, é crucial para o entendimento de processos de adesão e soldagem de polímeros, entre outros. Esses mecanismos são analisados frequentemente, com base na teoria dinâmica macromolecular, considerando as mudanças conformacionais, dependentes do tempo, que ocorrem como resultado do processo de equilíbrio térmico entre macromoléculas e seus vizinhos. A cinética desses rearranjos microscópicos determina as propriedades de fluxo macroscópico e a viscoelasticidade em soluções poliméricas e fundidos, assim como as propriedades de transporte das próprias cadeias poliméricas[66]. A adesão, durabilidade e muitas outras características importantes na interface entre um polímero e um sólido, ou entre polímeros, depende fortemente da conformação das moléculas poliméricas na região de interface. A região de interesse compreende algumas dezenas de nanômetros[67].

Embora estudos sobre difusão e adesão de polímeros e cicatrização (crack-healing) tenham suas bases bem estabelecidas[68-70], a literatura sobre dinâmica e adesão de elastômeros ainda é escassa. Recentemente Leibler e colaboradores[71] estudaram teoricamente a dinâmica de reticulados reversíveis, tratando de polímeros cujos pontos de ligação têm energia suficientemente baixa para que a ruptura e consequente reforma das ligações se dê no tempo do

experimento. Considerando as atribuições feitas no modelo de reptação, Leibler e colaboradores propõem que as cadeias contendo grupos chamados "stickers", isto é, pontos de junção entre cadeias que podem desfazer-se (a quente) formando um segmento aberto de cadeia, podem reptar.

Em soluções concentradas de polímeros lineares, o movimento de reptação de uma cadeia é devido a difusão de defeitos (loops) armazenados ao longo da cadeia[59]. Quando reticulações reversíveis estão presentes, a difusão é dificultada, mas ainda progride. O movimento de um ponto de reticulação (tie point) entre duas cadeias está restrito ao diâmetro do tubo, desde que o seu movimento é efetivamente constrangido ao volume comum dos tubos envolvidos com as duas cadeias. A Figura 1.2 ilustra um passo elementar da difusão de uma cadeia em um gel reversível.

Um sticker ligado pertencendo a uma reticulação i , entre as cadeias P e P_1 , pode somente se mover a distâncias da ordem do diâmetro do tubo. Então, a reticulação i proíbe a difusão de uma deformação armazenada na cadeia P entre os stickers c e d . Secções da cadeia P entre os stickers fechados (c e d) ainda realizam movimentos com os extremos mais ou menos fixos, de tal forma que seu centro de massa flutua em torno de uma posição média. Quando o nó de rede i se abre, o sticker livre move-se. O tempo de reequilíbrio do segmento cd é simplesmente o tempo de Rouse ($\tau < \tau_R(N)$, durante o qual a cadeia não sente o constrangimento do tubo) para um segmento de $2N$ monômeros. Na condição em que o tempo de reequilíbrio é menor do que o tempo de abertura de um sticker e os stickers c e d permanecem fechados, o segmento cd realiza movimentos que obedecem à dinâmica de Rouse, até um desses dois eventos

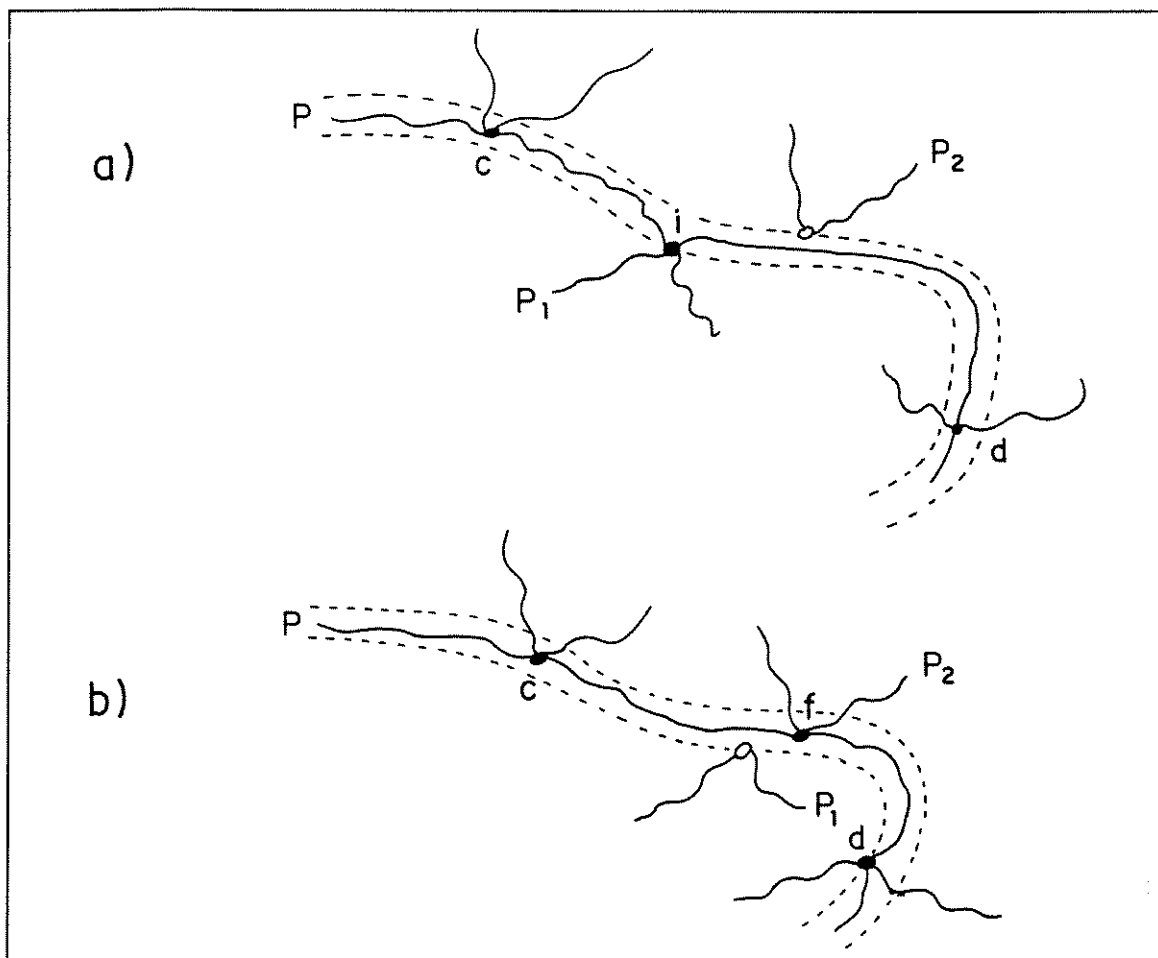


Figura 1.2- Mecanismo para reptação de "stickers" proposto por Leibler e colaboradores[71].

ocorrerem. Ou o sticker recombina com a cadeia P_1 no nó de rede i (nesse caso não ocorre deslocamento), ou associa-se com outra cadeia P_2 e forma a reticulação f (Fig 1b). Durante esse processo elementar de mudança do ponto de reticulação i para f , o centro de massa do segmento da cadeia P desloca-se para uma nova posição média, admitindo que o sticker permaneça fixo, na escala de tempo necessária para o segmento equilibrar, isto é, $\tau > \tau_R(N)$. Uma sequência de tais passos elementares

randômicos resulta em um movimento de difusão por reptação da cadeia P. Esse modelo foi aplicado aos experimentos de deLucca Freitas e Stadler[72], considerando as propriedades de cadeias de polibutadieno com grupos urazol ligados à cadeia principal.

Por outro lado, as ligações Si-O possuem grande labilidade[73], isto é, apresentam alta velocidade de abertura e fechamento de ligação. Este fato sugere que deva ser possível tratar siliconas usando a dinâmica de Leibler, pois a abertura das ligações Si-O pode ser comparada à abertura dos stickers, permitindo que as cadeias de polidimetilsiloxano possam também reptar.

1.10- OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento dinâmico de cadeias poliméricas de superfície de polidimetilsiloxano submetidas a tratamento térmico, bem como a sua reatividade.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- PREPARAÇÃO DE FILMES DE PDMS

Filmes de poli(dimetilsiloxano) PDMS foram preparados a partir de uma solução de goma comercial (Silastic RTV-732, Dow Corning) e tolueno (10g de goma em 13 ml de solvente). A solução foi homogeneizada em agitador mecânico por 15 minutos, em seguida foi centrifugada por 3 minutos a 1500rpm em centrífuga Sorvall RC-3B. A solução assim preparada foi espalhada sobre uma superfície de polipropileno dentro de uma câmara de acrílico especialmente construída para esse experimento.

A Figura 2.1, mostra a câmara de acrílico que possui uma porta principal (A), por onde pode ser introduzida uma placa de polipropileno colada com fita adesiva dupla-face sobre uma placa de vidro (B). Através de duas janelas laterais (C_1 , C_2), pode-se acessar o interior da câmara, depositar a solução de PDMS/tolueno e com um bastão de vidro, apoiado sobre dois espaçadores laterais, estender o filme. Usando espaçadores de fios de tungstênio ($\varnothing=0,5\text{mm}$) e de cobre ($\varnothing=1,0\text{mm}$), obteve-se filmes com espessura de 150 e de 330 μm , respectivamente.

A temperatura no interior da câmara foi controlada através de uma lâmpada de 200W (D) conectada a um termômetro de contato e relê (E). Para minimizar o gradiente de temperatura dentro da câmara utilizou-se um circulador de ar (F) acionado por um motor de 3V(G). Essa montagem permitiu que a temperatura ajustada fosse mantida dentro de um intervalo de 3°C.

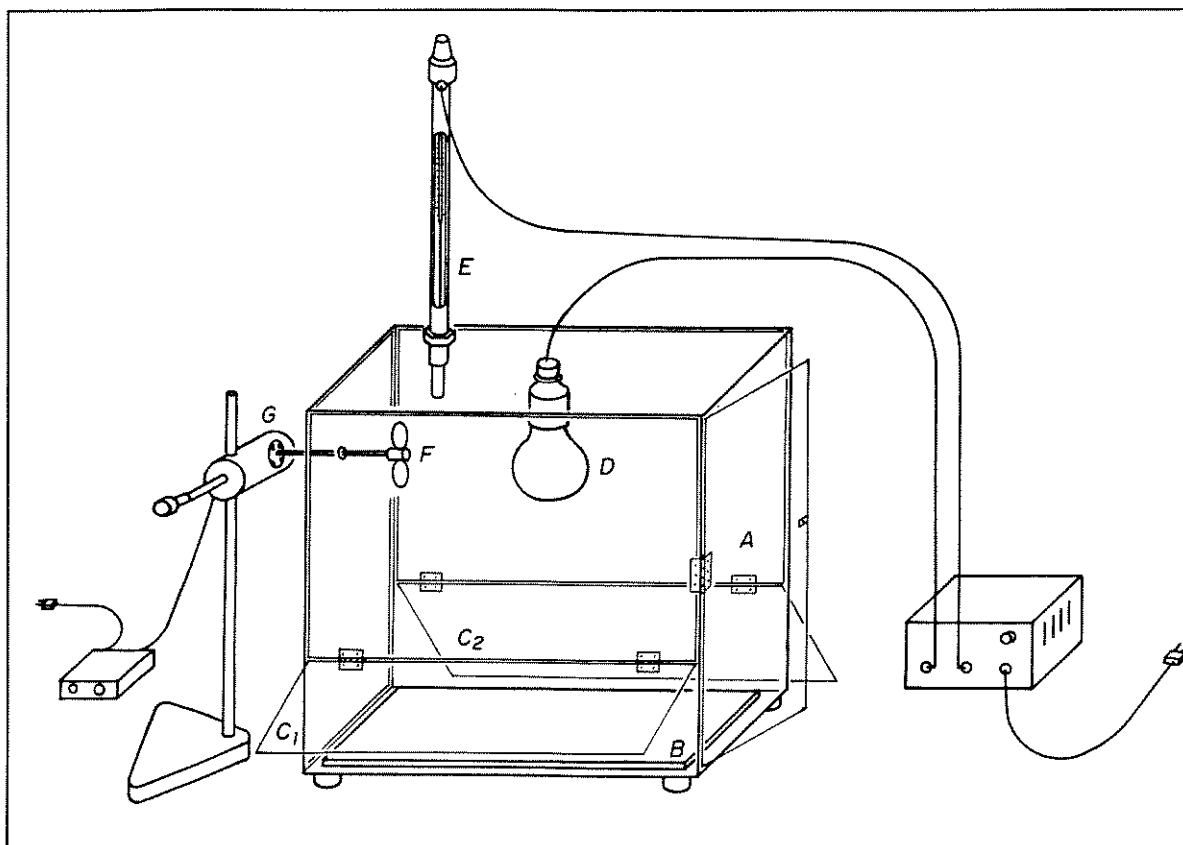


Figura 2.1- Câmara de acrílico utilizada para estender e curar os filmes de sílica.

Os filmes foram mantidos dentro da câmara por 24 horas nas temperaturas de 30, 40 ou 50°C. Após as primeiras análises realizadas através da microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que temperaturas dessa ordem não influenciavam a morfologia da superfície dos filmes, conseqüentemente adotou-se a temperatura de 40°C para todas as curas posteriores.

2.2- TRATAMENTO TÉRMICO

Os filmes curados no interior da câmara de

acrílico foram retirados da superfície de polipropileno e posteriormente tratados em temperaturas de 200, 240, 250, 265 e 280°C, por duas horas. O tratamento térmico foi realizado em um forno com controlador de temperatura (Telebras Alfa 3162) com estabilidade de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Os filmes de PDMS foram colocados dentro do forno usando uma espátula de vidro sobre a qual pode-se fixar uma folha de politetrafluoretileno (PTFE) de 1mm de espessura; os filmes de PDMS foram colocados sobre o PTFE e mantidos no forno durante os tempos escolhidos. A Figura 2.2 mostra a variação da temperatura dentro do forno: ao se introduzir o filme no forno a temperatura sofre uma diminuição de aproximadamente 5°C , retornando à temperatura desejada após cerca de 6 minutos.

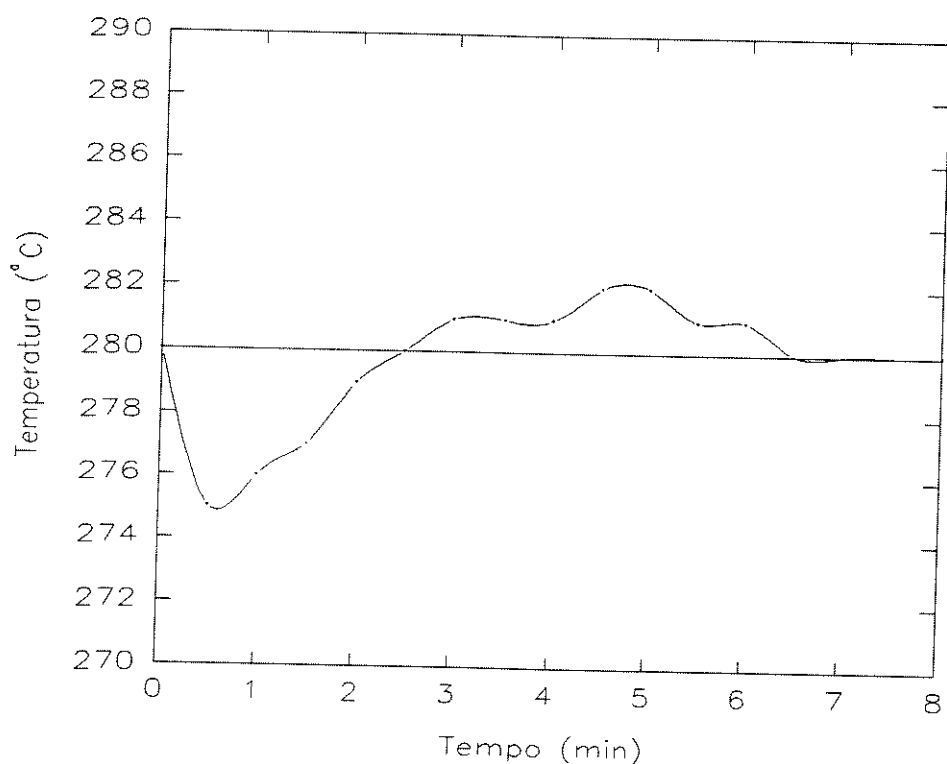


Figura 2.2- Oscilação na temperatura do forno quando filmes de PDMS são introduzidos em seu interior.

2.3- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas foram efetuadas em equipamento Dupont-9900 (módulo 951) tomando cerca de 20mg do filme original. A taxa de aquecimento foi de 10° C/min. sob fluxo de nitrogênio ou de oxigênio, em experimentos com temperatura máxima de 900°C. Para a obtenção de isotermas a 250°C ou 280°C, com duração de 2 horas, repetiu-se o mesmo procedimento.

2.4- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras para MEV foram diferenciadas nos três tipos seguintes: i) superfície curada em contato com a atmosfera; ii) superfície curada em contato com o substrato (polipropileno) e iii) superfície de fratura. Os filmes de PDMS foram cortados em pequenos pedaços (5mm²), colocados sobre suportes de alumínio ou de latão, colados com cola de prata coloidal e cobertos com ouro usando alternativamente os métodos de evaporação (Evaporadora Hitachi, HUS-4GB) e sputtering (Plasma Science Inc.: LCV-76). As superfícies de fratura foram obtidas através da imersão de peças de filmes em nitrogênio líquido por 3 minutos e flexão com auxílio de pinças. Filmes aquecidos a 280°C não precisam ser imersos em nitrogênio líquido; a fratura frágil já é obtida dobrando-se o filme sobre si mesmo. Para observação das superfícies foram utilizados dois tipos de suportes: i) suportes de superfície plana inclinada, frezados a 30° e utilizados para observação das superfícies curadas em contato com a atmosfera e com o substrato; ii) suportes frezados a 90° para observação das superfícies de fratura de filmes. O equipamento

utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura: Jeol T-300, operado a 15 - 25 kV usando detetor de elétrons secundários.

2.5- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Pedaços de filmes com cerca de 3mm^2 foram montados sobre suportes próprios para ultramicrotomia. Cortes de filmes com secção de aproximadamente 80nm de espessura foram obtidos em um crioultramicrotomo Ultracut-Leica em temperaturas inferiores a -125°C , utilizando navalha de diamante. Os cortes foram pescados na superfície da navalha utilizando um arco de fio de cobre embebido em uma solução de glicose saturada. Em seguida esses cortes foram lavados em água destilada e montados em telas de cobre de 400 mesh. A observação foi realizada com microscópio Zeiss CEM-902, operado com tensão aceleradora de 80kV.

2.6- MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

As amostras para microscopia de força atômica foram preparadas colando-se pedaços de filme de 1cm^2 sobre a superfície de placas de alumínio que adaptavam-se diretamente aos porta-amostras do equipamento. As imagens foram obtidas com equipamento Topometrix-TMX 2000, operado em modo altura.

2.7- ENSAIO MECÂNICO

Ensaio de tração mecânica foram realizados em filmes em forma de gravata (tie-shaped) cortados com faca de formato apropriado, observando-se a norma ASTM (D412-80), mas diferindo da mesma no que diz respeito à espessura do filme. As amostras consistiram em filmes originais, originais tratados termicamente e originais com juntas também tratadas termicamente. Após a cura prévia durante 24 horas na câmara de acrílico, os filmes foram pós-curados em tempos de 2, 4, 6, 8 e 30 dias em atmosfera ambiente. As juntas desses filmes foram obtidas tomando-se o filme original (Figura 2.3a), fazendo-se um corte transversal no centro da peça (b) e sobrepondo as duas partes (c), resultando em uma área de sobreposição de 25mm^2 . A sobreposição foi realizada entre as superfícies mais lisas do filme, isto é, aquelas curadas em contato com o filme de polipropileno.

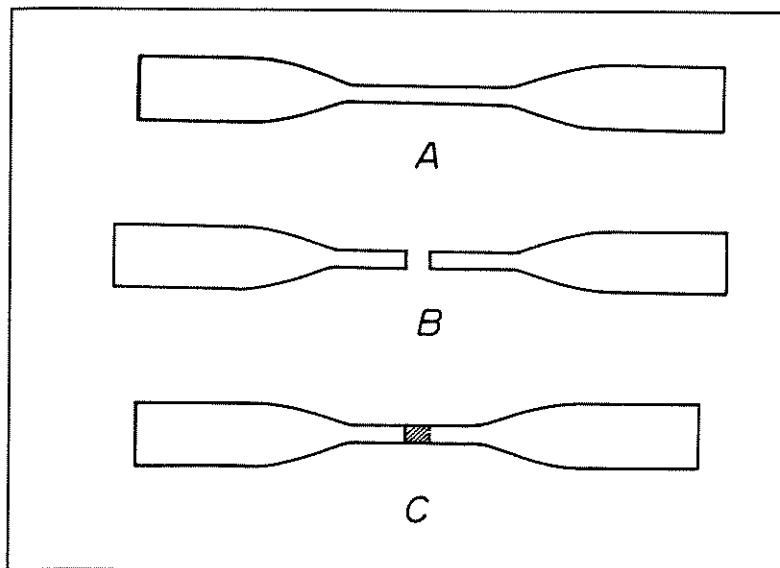


Figura 2.3- Confeção de uma junta para ensaio de tração: a) filme íntegro; b) filme cortado; c) filme rejuntado por superposição das extremidades.

Essas juntas foram aquecidas na temperatura de 250°C e posteriormente ensaiadas usando uma velocidade de tração de 50mm/seg e célula de carga de 20N. Curvas de força x elongação foram registradas para cada amostra em um microcomputador PC. Três a cinco ensaios foram feitos com replicatas de cada amostra; a média das curvas obtidas para cada amostra estão apresentadas na seção de Resultados.

2.8- ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

Os filmes originais e tratados termicamente foram analisados por espectroscopia no infra-vermelho usando um espectrômetro FTIR-1600, Perkin-Elmer, associado às técnicas de transmissão e reflectância interna múltipla (acessório SPCAC-JASCO) (MIR). Na técnica de transmissão, o filme original foi colocado sobre o porta-amostra adequado e a aquisição do espectro foi realizada com 4 ou 256 varreduras, no intervalo de 4000 a 400cm⁻¹. Posteriormente o mesmo filme foi tratado termicamente a 250 e 280°C e um novo espectro foi adquirido nas mesmas condições. Na técnica de reflectância interna múltipla foi utilizado um acessório que contém 5 espelhos refletores que conduzem o feixe sobre o cristal de KRS5 (SPCAC). A amostra é colocada sobre o cristal em um suporte móvel que permite o alinhamento para a máxima intensidade do feixe transmitido. Dessa forma, a radiação entra por uma das faces do cristal e é refletida várias vezes (aproximadamente 25 vezes) nas interfaces cristal-amostra (quando ocorre a absorção), até que o feixe deixe o cristal e seja dirigido para o detector.

2.9- RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

As amostras para a obtenção de espectros RMN em ângulo mágico (MAS) consistiram em filmes originais ou aquecidos a 250 e 280°C, por 2 horas. Os filmes foram cortados em pequenos pedaços, colocados dentro do rotor e compactados com o auxílio de um cilindro metálico. Os espectros de ^{29}Si foram obtidos na temperatura ambiente, com velocidade de rotação de 4kHz, utilizando como referencial externo o TMS. O equipamento Bruker AC300/P foi operado utilizando as técnicas de polarização cruzada e ângulo mágico (CP/MAS) e ângulo mágico com desacoplamento de próton a alta potência (MAS/HPDEC). Os espectros de MAS/HPDEC foram obtidos com os seguintes parâmetros: frequência 59,6MHz; número de transientes (aquisição)= 412; intervalo entre pulsos= 5seg.; pulso a 45°. Na técnica CP/MAS os parâmetros foram: frequência= 59,6MHz; número de transientes= 9600; intervalo entre pulsos= 3seg.; tempo de contato = 30mseg..

2.10- ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)

Pedaços de filmes com 2,0x1,0cm original e tratados termicamente nas temperaturas de 250, 265 e 280°C foram examinados em equipamento Esca-36, McPherson, utilizando fonte de $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV.) e pressão de câmara inferior a 10^{-7} Torr. Inicialmente, fez-se uma varredura de 0 a 1000eV, para identificação de todos os elementos presentes na amostra e em seguida os espectros foram obtidos durante 7 horas de aquisição. Para calibração (como padrão interno) usou-se o Cls (284,6eV). As curvas experimentais foram ajustadas por gaussianas e as razões atômicas foram calculadas usando

a área sob as curvas e seções transversais de Scofield [74].

2.11- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X: MÉTODO DE LAUE

Diagramas de difração foram obtidos pelo método de Laue por transmissão utilizando um gerador Rigaku, alvo de cobre e filtro de níquel ($\text{CuK}\alpha=1,54\text{\AA}$) operado com tensão de 30kV e corrente de 15mA, com exposição de 24 horas. O registro do espectro foi obtido em filmes Kodak posicionados a 50mm de distância da amostra. A montagem do experimento está esquematizada na Figura 2.4. A microdensitometria dos espectros obtidos por transmissão, foram realizados em microdensitômetro Rigaku MP3.

Outros métodos de difração de raios-x também foram utilizados. As difratometrias de alto ângulo e de baixo ângulo foram realizadas em equipamento Rotaflex-Rigaku RU-200.

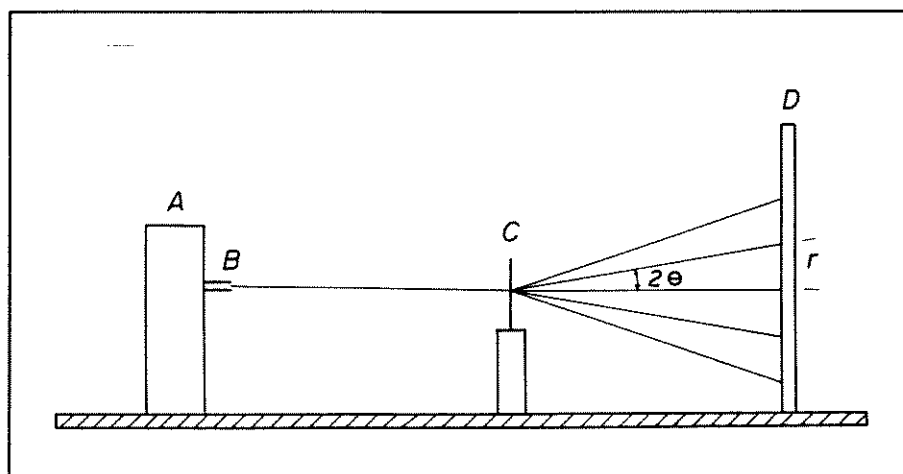


Figura 2.4- O feixe de raios x é produzido no interior do tubo de cobre (A), colimado em (B) e atinge o filme de PDMS (C). Após sofrer espalhamento em C, o feixe impressiona o filme fotográfico (D).

2.12- MEDIDAS DE SORÇÃO DE SOLVENTES

Foram realizados experimentos de intumescimento de silicona com os seguintes solventes: tolueno, tetracloreto de carbono, metilisobutilcetona (MIK), butanol, etanol e água. Os filmes com dimensões de 1x2,5cm foram pesados dentro de um pesa-filtro em balança semi-microanalítica (Mettler H54 AR) e colocados em recipientes contendo os respectivos solventes durante 48 horas. Após esse período foram retirados dos solventes, colocados sobre papel de filtro para eliminar o excesso de solvente na superfície e então novamente pesados. O coeficiente de sorção foi determinado subtraindo-se da massa final (após o intumescimento) a massa inicial e dividindo o resultado pela massa inicial de polímero. A reprodutibilidade dos resultados foi verificada repetindo cada determinação por três vezes.

2.13- PERMEAÇÃO DE SOLVENTES EM PDMS

Foi determinada a permeabilidade de filmes de silicona aos seguintes solventes: tetracloreto de carbono, tolueno, etanol, butanol e água. Esses solventes foram colocados em frascos de vidro com capacidade volumétrica de 2,5ml. Os frascos foram cheios com solvente até a altura indicada na Figura 2.5, sem que tocassem a superfície do filme. Sobre a boca dos frascos foram colocados filmes originais e também filmes tratados termicamente. Os filmes têm espessura de 330 μ m e foram cortados com vazador de latão de 10mm de diâmetro. Para manter os discos de filme sobre a boca dos recipientes foram usinadas peças de nylon que se ajustavam ao corpo do vidro e pressionavam o filme,

fixando-o. Um desenho esquemático pode ser visto na Figura 2.5. Os frascos contendo os respectivos solventes e filmes foram mantidos em capela à temperatura ambiente e pesados em balança semi-microanalítica a cada 24 horas.

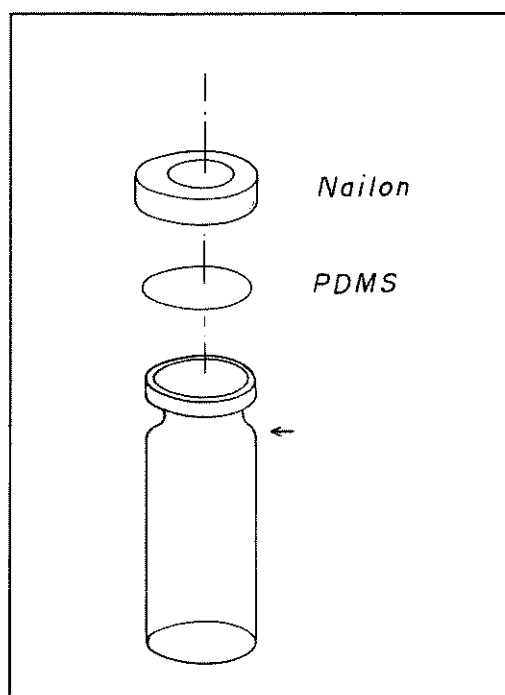


Figura 2.5- Sistema utilizado em ensaios de permeabilidade. A seta indica a altura máxima da coluna de solvente.

A velocidade de perda de massa foi determinada através do gráfico de massa reduzida x tempo, calculando o coeficiente angular das retas obtidas por regressão linear dos pontos experimentais. A massa reduzida é definida como a massa do solvente em um tempo t , dividida pela massa inicial. No instante $t=0$, $m/m_0=1$.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DOS FILMES DE PDMS

Os filmes de silicona (PDMS) obtidos após a cura por 24 horas em temperaturas de 30, 40 e 50° C, foram inicialmente divididos em 10 regiões para serem analisadas por microscopia eletrônica de varredura, onde se constatou um único padrão morfológico em toda a extensão da superfície do filme.

A superfície curada em contato com a atmosfera apresenta um arranjo irregular de elevações e depressões, semelhante a uma couve-flor (Figura 3.1). As elevações são formadas por grumos com pontos que apresentam maior contraste. Essa formação está provavelmente associada a dois fatores: i) circulação convectiva de líquido dentro das células formadas durante a evaporação do solvente, análoga às células de Bénard^[75]; ii) aglomeração de partículas de sílica durante a formação do filme. A presença e a distribuição das partículas de sílica, que são usadas como reforço em borrachas de silicona, podem ser verificadas pela microscopia eletrônica de transmissão através de cortes feitos em ultramicrotomo (Figura 3.2). A obtenção desses cortes é muito laboriosa, não somente pelas dificuldades inerentes à técnica de ultramicrotomia, como também devido à forte adesão dos cortes de filmes de silicona sobre a navalha de diamante. Geralmente, quando os cortes são pescados na superfície da navalha de diamante ocorrem rupturas que danificam e inviabilizam a observação dos mesmos através da microscopia eletrônica de transmissão.



Figura 3.1- MEV- superfície de filme de silicona sem tratamento térmico, curada em contato com a atmosfera.

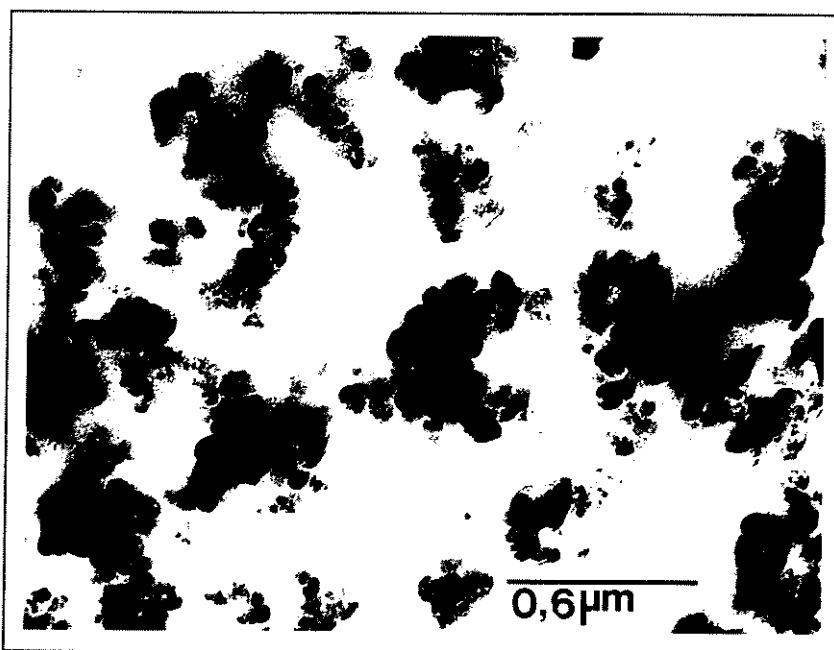


Figura 3.2- MET- corte de um filme de silicona sem tratamento térmico, mostrando os aglomerados de sílica.

A Figura 3.2 mostra uma micrografia obtida de cortes de filmes sem tratamento térmico com espessura aproximada de 80nm, onde as partículas de sílica apresentam-se com formato arredondado cujo diâmetro varia entre 0,1 e 0,03 μ m. Frequentemente, essas partículas formam pequenos aglomerados distribuídos ao acaso no interior do filme. Embora a sílica apresente uma certa tendência a se unir, os aglomerados não apresentam dimensões superiores a 1 μ m. Os valores medidos para os aglomerados de sílica através da MET são compatíveis com a morfologia da superfície apresentada pela MEV, em que os grumos apresentam diâmetro da ordem de 1 μ m, sugerindo que os grumos bem como os pontos de maior contraste sejam formados por aglomerados de sílica. A análise de cortes de filmes de sílica por MET tem que considerar o fato de que o contraste obtido na imagem final deve-se apenas ao espalhamento de elétrons pela sílica, já que as cadeias de polidimetilsiloxano não apresentam contraste suficiente para que sua conformação seja determinada.

A análise através da microscopia eletrônica de transmissão nas modalidades de campo escuro e difração de elétrons demonstraram que a sílica presente na borracha de sílica é não-cristalina. As imagens obtidas por essas duas técnicas não estão sendo mostradas por que o seu contraste é muito fraco: a imagem em campo escuro não apresenta pontos brilhantes indicativos de regiões cristalinas, e a difração de elétrons apresenta um diagrama difuso e muito tênue.

A análise morfológica da superfície de filmes de sílica já havia sido realizada por Windmoller[76] preocupado com o fenômeno de pervaporação em membranas compósitas. A observação de certos padrões morfológicos detetados por Windmoller levou-nos a realizar um exame

detalhado, onde verificamos que o padrão morfológico apresentado pela superfície de filmes de PDMS curados em contato com a atmosfera é aquele mostrado na Figura 3.1. Outros padrões ocorrem com baixa frequência e constituem exceção; alguns destes padrões estão mostrados na seção 3.3 do presente trabalho.

A morfologia apresentada por filmes de PDMS não constitui privilégio desse polímero. Sudpita Sinha e colaboradores[77], investigando redes interpenetrantes de borracha natural e poliestireno obtiveram padrões morfológicos semelhantes; nesse caso a morfologia está associada à quantidade de poliestireno introduzido na borracha, na formação do IPN.

A preparação de elastômeros de PDMS reforçados pode ser feita pela introdução de tetraetil-ortosilicato (TEOS) $[(C_2H_5O)_4Si]$ hidrolizado in situ, que propicia a sílica necessária ao reforço do polímero[78]. A sílica formada dentro da malha polimérica apresenta dimensões muito regulares ($\varnothing=250\text{\AA}$) e distribui-se sem formar agregados. Embora os autores[78,79] não tenham realizado ensaios mecânicos no sentido de verificar as propriedades desse polímero, sugerem que a melhor distribuição da sílica deve eliminar certas tensões provocadas pela existência de aglomerados de sílica como aqueles mostrados na Figura 3.2.

A superfície do filme curada em contato com o substrato de polipropileno apresenta-se lisa com raros buracos e estrias distribuídos aleatoriamente (Figura 3.3). A observação dessas morfologias é facilitada pela inclinação do porta-objeto do MEV em ângulos próximos de 30° ; para otimizar a observação de um grande número de amostras, foram construídos suportes especiais com inclinação adequada. Dessa forma não foi necessário inclinar o porta-objeto através dos comandos do MEV,

economizando tempo e garantindo que o ângulo d observação fosse sempre o mesmo. A observação d superfície de polipropileno por microscopia eletrônica de varredura mostra que a superfície do filme de PDMS curada em contato com o substrato, é uma réplica d superfície do polipropileno.

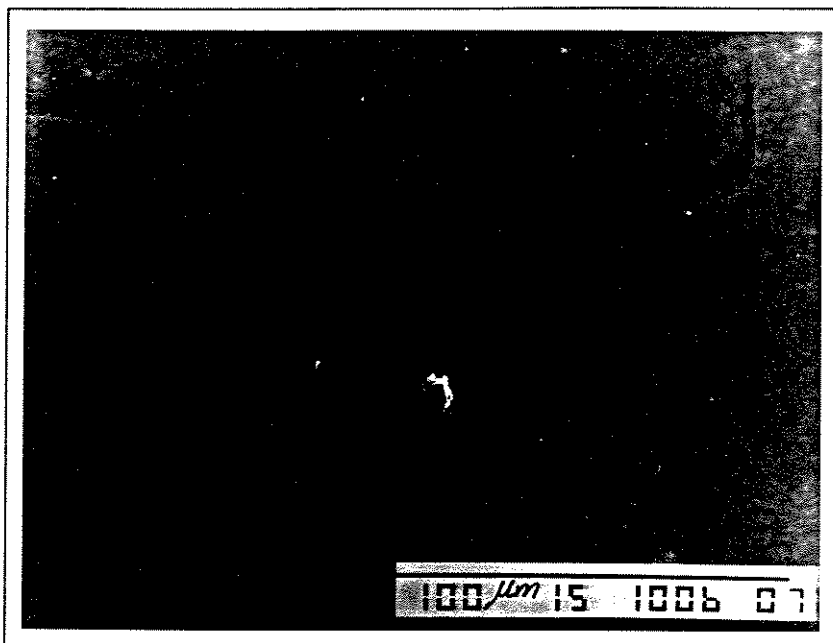


Figura 3.3- Superfície de filme de silicona sem tratamento térmico, curada em contato com a superfície de polipropileno.

As superfícies de fratura foram obtida recortando pedaços de filmes na direção em que o film foi estendido e também perpendicularmente a ela. Esse pedaços foram fraturados transversalmente e observado por microscopia eletrônica de varredura, verificando-s que não há diferenças morfológicas relacionadas com direção da fratura; um mesmo padrão morfológico pode se observado tanto na direção em que o filme foi estendid quanto na direção perpendicular a esta.

Os padrões morfológicos mais frequentemente observados em superfícies de fratura estão apresentados na Figura 3.4. Embora a variedade morfológica seja grande, destaca-se dois fatos importantes: 1) a existência de dutos ou canais como se vê na Figura 3.4a; esses canais tem origem na extremidade do filme, ou seja, próximo a face do filme que foi curada em contato com o polipropileno, propagam-se na direção perpendicular à espessura do filme e finalmente tangenciam a face superior curada em contato com a atmosfera. Em nenhum momento observou-se a presença de orifícios na superfície dos filmes. 2) cerca de 70% das superfícies de fratura observada apresentam uma parcela da superfície lisa e outra com formato colunar (Figura 3.4b). A parte da superfície de fratura que se apresenta lisa é aquela cuja face foi curada em contato com a superfície do polipropileno, o que sugere que a superfície curada em contato com a atmosfera sofre uma estruturação na forma de canais, devido à passagem de solvente durante o processo de evaporação. Entretanto, os orifícios dos canais não são observados na superfície dos filmes, talvez devido à tensão superficial do PDMS.

A formação dessas morfologias observadas em superfícies de fratura, deve estar associada ao mesmo fenômeno: o sentido de propagação do solvente durante o processo de cura do filme se dá da superfície curada em contato com o polipropileno (A) para a superfície curada em contato com a atmosfera (B). Próximo à região A, a difusão e evaporação do solvente devem ser lentas permitindo que a cura da borracha (vulcanização) se faça de forma regular. Portanto essa parte da superfície de fratura deve apresentar-se mais ou menos lisa e homogênea. Na região próxima a B, em contato com a



Figura 3.4a- MEV- superfície de fratura de filme de silicona sem tratamento térmico, apresentando a formação de dutos.

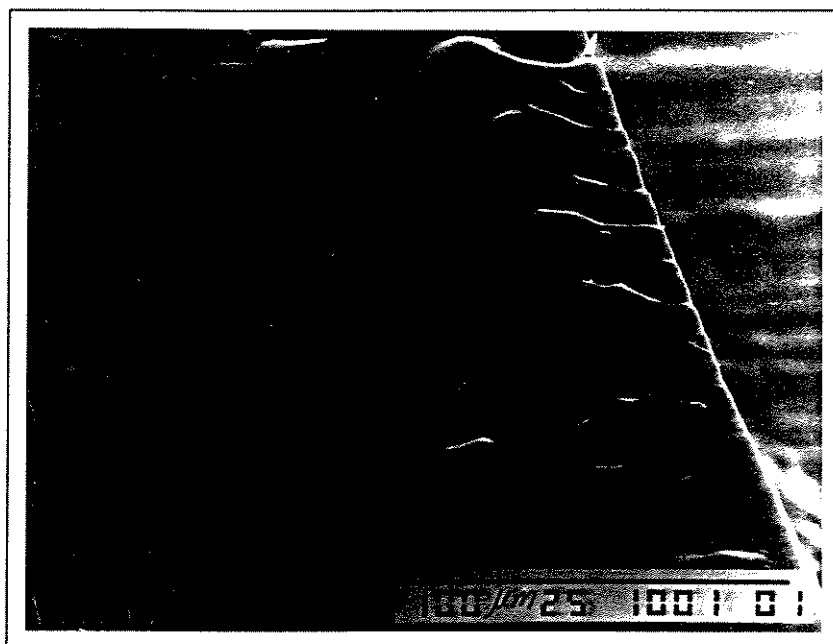


Figura 3.4b- MEV- superfície de fratura de filme de silicona sem tratamento térmico, apresentando regiões lisas e onduladas.

atmosfera, a evaporação é mais rápida; a ação do solvente pode induzir a orientação das cadeias e formação de defeitos que se caracterizam por padrões regulares com formato colunar ou em canais.

A presença de canais ou dutos dentro de borrachas de PDMS pode constituir-se num fator importante em processos de permeação e pervaporação. Membranas de borracha de silicona têm sido usadas em processos de separação gasosa [80,81] e a presença desses dutos pode facilitar o processo de difusão bem como diminuir a seletividade da membrana.

3.2- MUDANÇAS MORFOLÓGICAS PROVOCADAS POR AQUECIMENTO

Quando os filmes de silicona são submetidos a temperaturas mais altas, perdem pouca massa até temperaturas próximas de 400°C (Figura 3.5a); a partir dessa temperatura a velocidade de perda de massa aumenta rapidamente até aproximadamente 500°C e se completa a cerca de 600°C. O material residual é sílica amorfa.

Em isotermas a 250°C por duas horas a perda de massa não ultrapassa 2,0% (Figura 3.5b), sendo mais evidente nos primeiros 30 minutos de aquecimento. O perfil da curva não se altera quando o gás que flui sobre a amostra é nitrogênio ou oxigênio. Quando as isotermas são realizadas a 280°C a perda de massa é mais acentuada, chegando próximo de 6%, em duas horas.

Aquecimentos a temperatura de 250° C por 2 horas não provocam mudanças morfológicas nas superfícies curadas tanto em contato com a atmosfera quanto com polipropileno, ou mesmo nas superfícies de fratura, quando observadas por microscopia eletrônica de

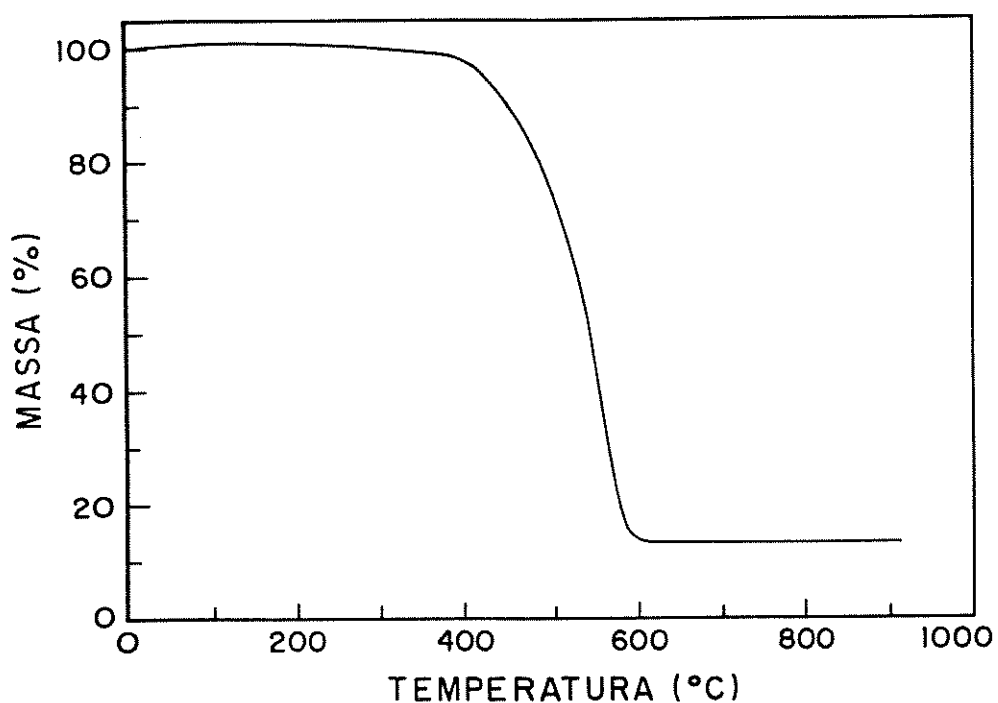


Figura 3.5a- Termograma de filme de silicona. Rampa de aquecimento de 10°C/min., sob fluxo de nitrogênio.

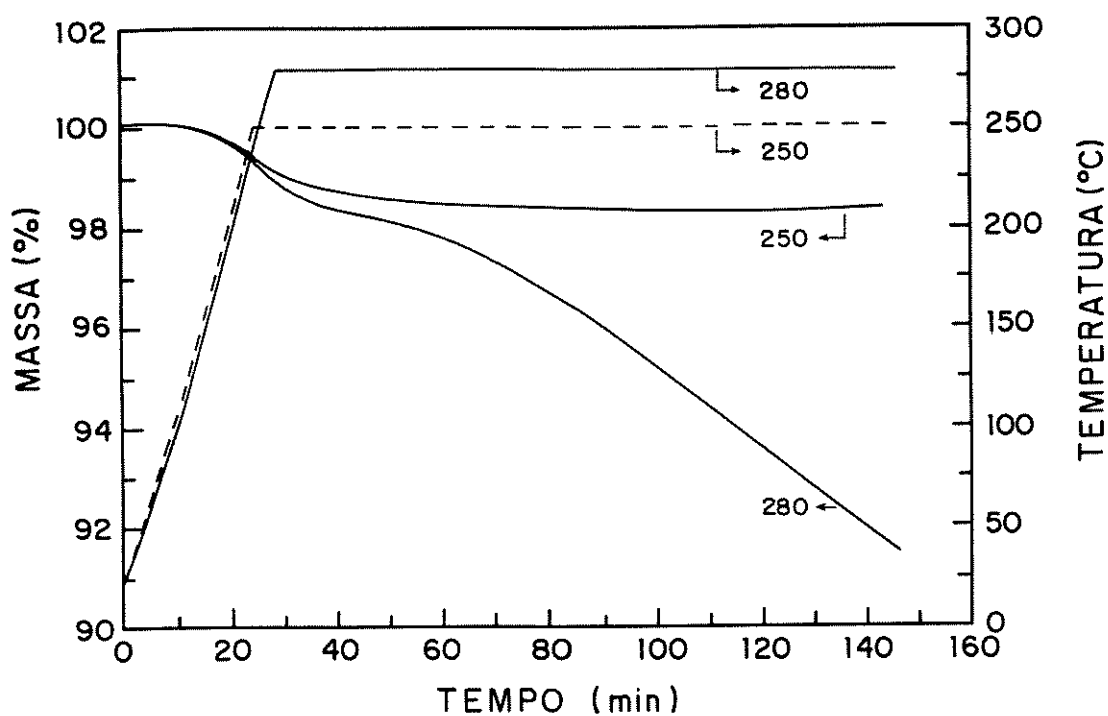


Figura 3.5b- Termograma de filmes de silicona. Rampa de aquecimento de 10°C/min., sob fluxo de nitrogênio. Isotermas a 250 e 280°C

varredura em aumento máximo de 10.000 vezes. Por outro lado, o aquecimento a 280°C provoca o desaparecimento dos tubos bem como de outras morfologias de superfície de fratura encontradas em filmes aquecidos até 250°C. As superfícies de fratura dessas amostras (Figura 3.6) tem um padrão regular na forma de mosaico com uma granulação revestindo toda a superfície. Entretanto, a morfologia das superfícies do filme curadas em contato com a atmosfera e com o polipropileno não sofre alterações.

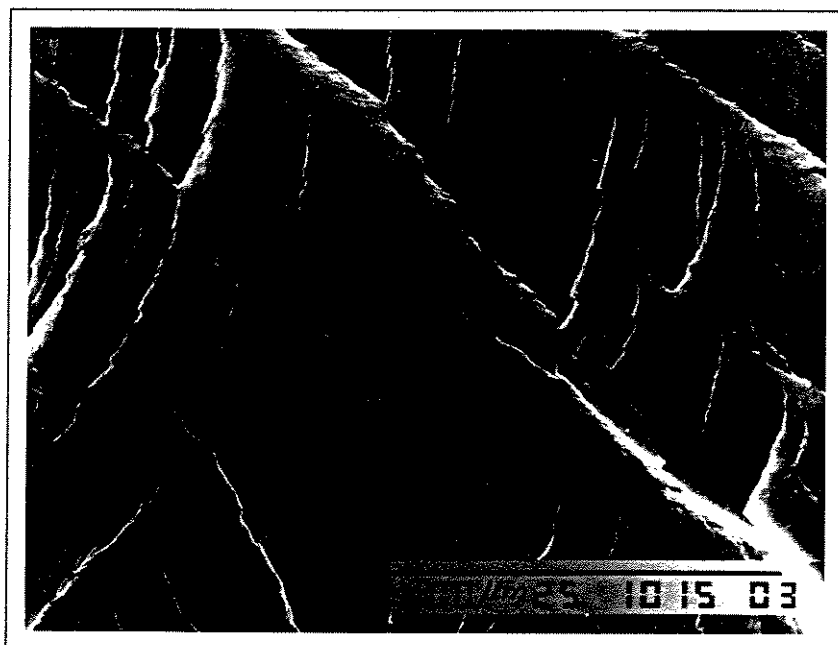


Figura 3.6- MEV- superfície de fratura de filme de silicone aquecido a 280°C por duas horas.

A mudança no padrão morfológico (verificada por microscopia eletrônica de varredura) apresentada por amostras aquecidas a 280°C, deve estar associada à maior perda de massa, provocada pela volatilização de oligômeros, aumento no grau de reticulação da borracha e

portanto à plasticidade transitória que essas transformações químicas conferem à borracha.

Com o objetivo de obter informações adicionais sobre as mudanças no interior do polímero provocadas pelo tratamento térmico, filmes aquecidos a 250 e 280°C foram cortados em ultramicrotomo e analisados por microscopia eletrônica de transmissão. A observação desses cortes por MET mostra que as partículas de sílica estão distribuídas da mesma forma que aquelas observadas em cortes de filmes de sílica, sem aquecimento (Figura 3.2). A comparação feita entre as micrografias obtidas demonstra que os aglomerados de sílica mantêm suas posições fixas mesmo quando os filmes são aquecidos a 280°C. Portanto, alterações morfológicas estão associadas exclusivamente a movimentos e à ruptura/recombinação de cadeias de PDMS que podem alterar a sua conformação e/ou configuração¹. Um exemplo típico de mudança conformacional em PDMS é citado por Hayashi e Hayamizu[82], em experimentos em RMN, onde mudanças na frequência de rotação da amostra provocam desvios nos deslocamentos químicos e alteram os perfis dos picos, mostrando que a rotação pode induzir a orientação das cadeias do polímero.

Embora ao nível de resolução da microscopia eletrônica de varredura não se possa observar mudanças morfológicas significativas na superfície de filmes aquecidos até 280°C, a microscopia de força atômica revela que amostras que não foram submetidas a tratamento térmico possuem uma superfície cheia de

¹Configuração: arranjos fixados por ligações químicas na molécula, tais como isômeros cis e trans. A configuração de uma cadeia polimérica não pode ser alterada, a menos que ligações químicas sejam quebradas ou reformadas.

Conformação: arranjos provenientes da rotação sobre uma ligação química simples[83]

vértices ao passo que amostras tratadas a 280°C apresentam a superfície arredondada, com pouquíssimas regiões que fazem lembrar o material original (Figuras 3.7a e 3.7b). A altura máxima da superfície observada em filmes originais é superior à altura máxima observada em filmes aquecidos a 280°C; portanto o aquecimento provoca um alisamento da superfície. Tentativas no sentido de observar a superfície em aumentos maiores (chegando à escala atômica) resultaram em imagens de má qualidade, com muito ruído, devido ao contato do sensor com a superfície da amostra e provavelmente também devido ao reduzido módulo elástico do filme e portanto à sua deformabilidade.

O princípio de funcionamento do MFA, baseia-se nas interações interatômicas magnéticas ou eletrostáticas entre uma sonda (colocada em um cantilever) com aproximadamente 500Å de diâmetro e a amostra em estudo. Essas interações provocam deflexões no braço mecânico onde está posicionada a sonda e constituem a essência do processo de formação da imagem [84]. Os efeitos da sonda do MFA sobre a superfície de polímeros pode até mesmo orientar as cadeias da macromolécula, como no caso de poliestireno[85]. Entretanto, os danos causados pela sonda podem ser identificados: manifestam-se na imagem final como estrias paralelas ao movimento da sonda ou como pequenas vibrações produzindo imagens serrilhadas que não comprometem a imagem panorâmica da superfície do polímero. Esses efeitos podem ser verificados através do software utilizado no tratamento da imagem, que permite a simulação de sombreamento da superfície em diferentes ângulos. Dependendo do ângulo de sombreamento, os efeitos causados pela sonda podem ser realçados ou esmaecidos.

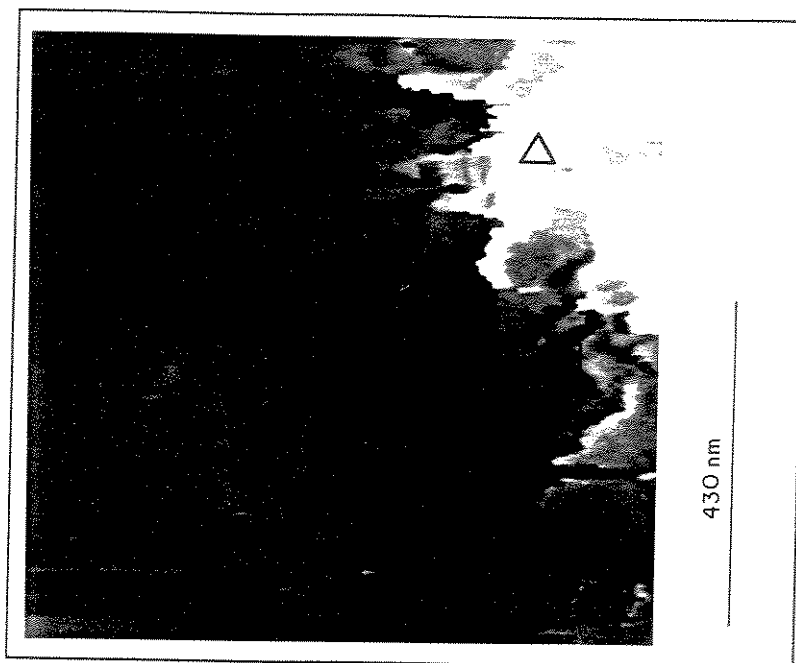


Figura 3.7a- MFA- superfície de filme de silicona sem tratamento térmico. Alturas na superfície: $\Delta = 324 \text{ nm}$; $O = 90 \text{ nm}$; $\square = 0,0 \text{ nm}$.

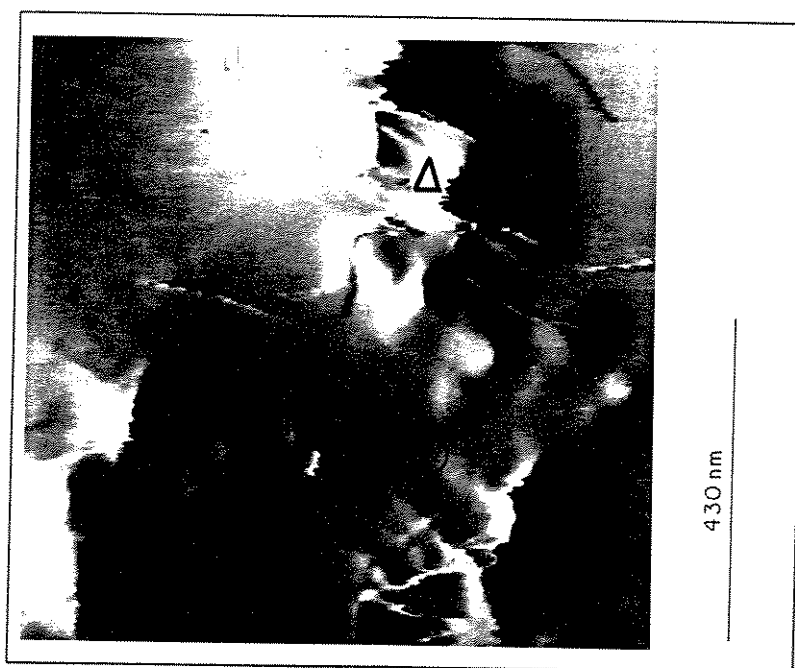


Figura 3.7b- MFA- superfície de filme de silicona aquecida a 280°C por duas horas. $\Delta = 253 \text{ nm}$; $O = 90 \text{ nm}$; $\square = 0,0 \text{ nm}$.

A volatilização de oligômeros em temperaturas abaixo da temperatura de despolimerização pode provocar mudanças na borracha, que dependem da quantidade de oligômeros volatilizados. Perdas em peso da ordem de 2% não alteram a morfologia de fratura de filmes de PDMS. Por outro lado, perdas da ordem de 6% já ocorrem em condições tais que a borracha perde suas características morfológicas originais e passa a apresentar um único padrão morfológico em fraturas.

A temperatura de despolimerização da sílica depende do tipo de substituintes e da quantidade de grupos funcionais presentes no polímero. Embora a literatura cite vários valores, a temperatura de despolimerização está sempre abaixo de 350°C. Abaixo dessa temperatura é certo que grupos metila sofrem degradação que conduz à reticulação[25,31]. As mudanças observadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica sugerem que até 250°C o processo de reticulação não é extenso, a ponto de provocar alterações morfológicas na borracha; todavia, a 280°C a reticulação é extensa e desempenha um papel importante sobre as propriedades mecânicas da borracha.

3.3- EFEITOS DA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS SOBRE A MORFOLOGIA DE FILMES DE PDMS.

A ocorrência de certas morfologias observadas por Windmoller[76] em membranas densas e compósitas de PDMS, assim como outras morfologias observadas no início do presente trabalho, levou-nos a suspeitar que tais morfologias teriam sua origem no processo de preparação das amostras. A variação intencional nas temperaturas de tratamento e nas condições de metalização das amostras,

resultou em morfologias diferentes do padrão estabelecido. Essas morfologias são apresentadas a seguir:

i) quando a temperatura do forno excede 280°C, a superfície do filme curada em contato com a atmosfera torna-se bastante granulada e as imagens obtidas por MEV apresentam-se com elevado contraste (Figura 3.8). A superfície mantida em contato com o filme de Teflon, durante o aquecimento, sofre uma leve adesão, e ao destacá-la pode-se observar a presença de filamentos (Figura 3.9) ou de partículas esféricas (Figura 3.10), oriundas da superfície do Teflon.

ii) ao se fazer a evaporação de ouro sobre a superfície dos filmes de PDMS, para MEV, é importante observar a distância do filamento de tungstênio à amostra; distâncias inferiores a 15 cm podem provocar rachaduras na superfície do filme, alterando a sua morfologia (Figura 3.11). Essa mesma morfologia pode ser observada quando o filamento de tungstênio usado para a evaporação de ouro possui a forma de cesta espiralada. Esse tipo de filamento pode aquecer a amostra induzindo mudanças morfológicas.

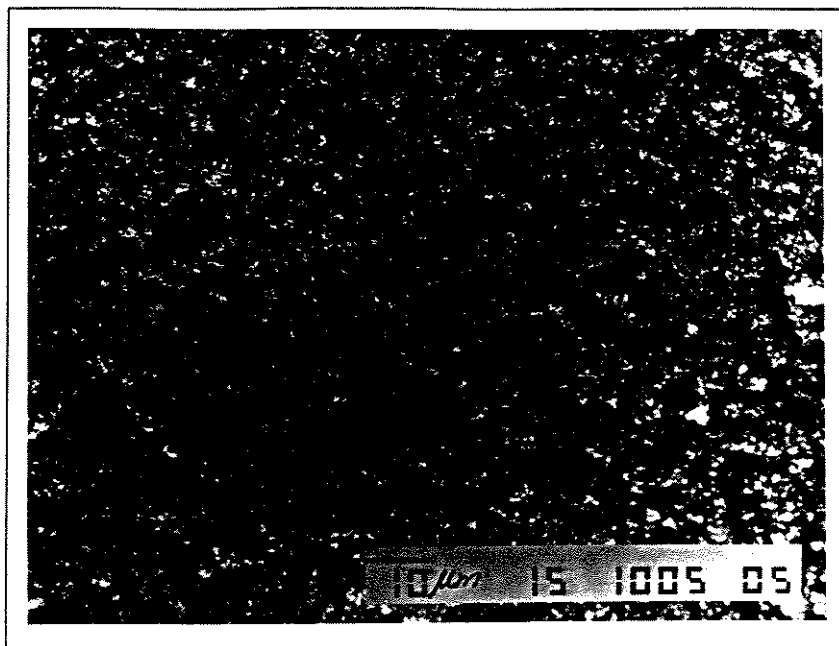


Figura 3.8 - MEV- superfície de filme de silicona curada em contato com a atmosfera e aquecida acima de 280°C por duas horas.

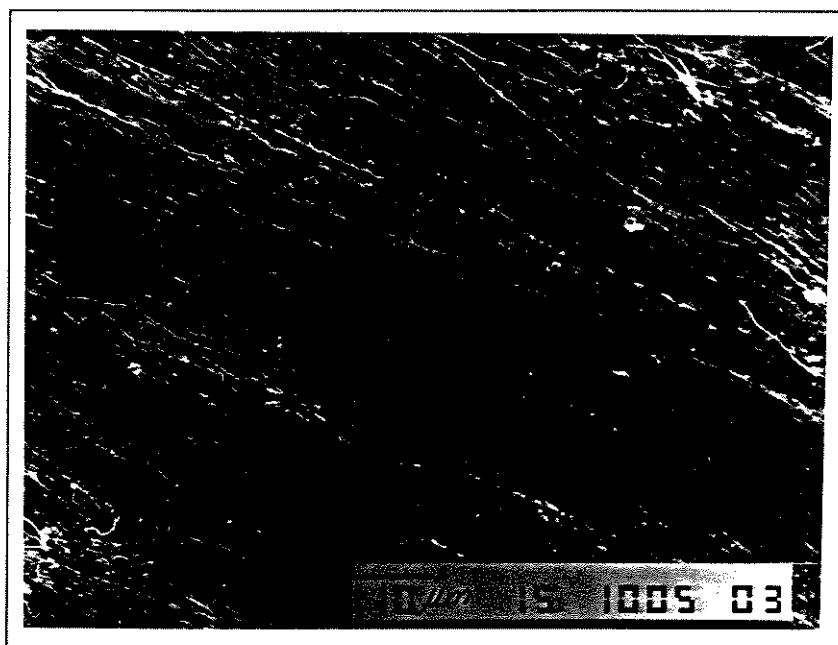


Figura 3.9- MEV- superfície de filme de silicona curada em contato com polipropileno e aquecida acima de 280°C por duas horas, em contato com a superfície de um filme de Teflon.

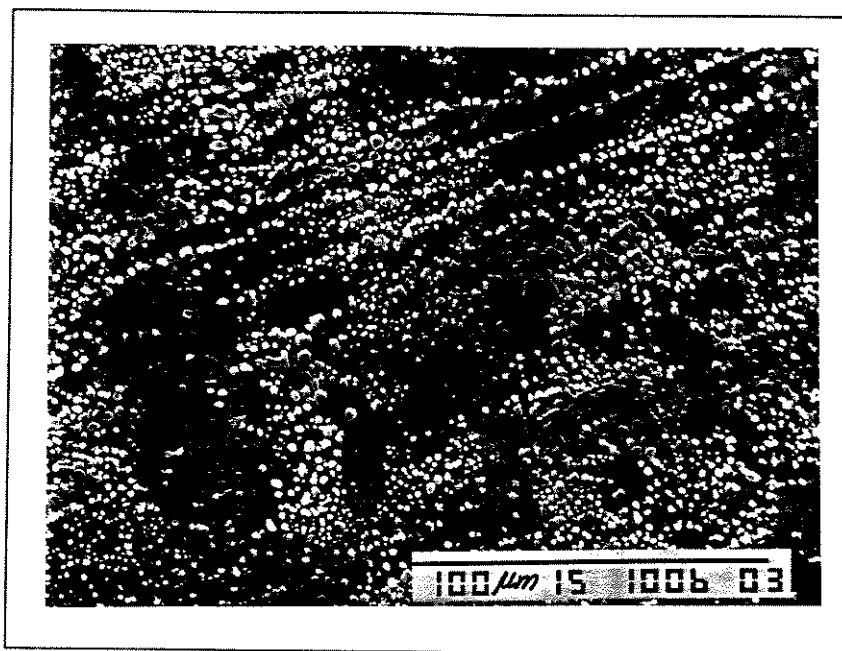


Figura 3.10- MEV- superfície de filme de silicona curada em contato com polipropileno e aquecida acima de 280°C por duas horas em contato com Teflon.

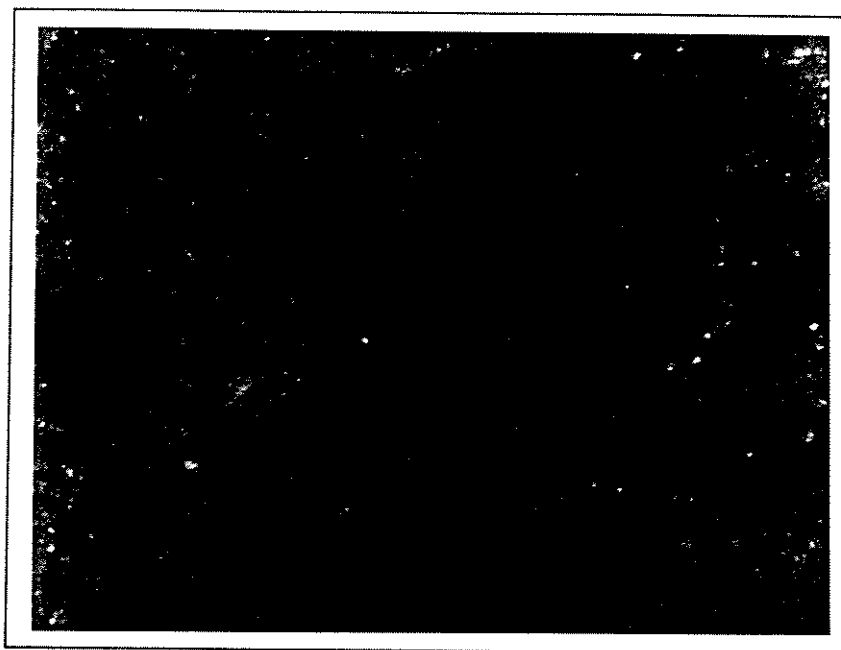


Figura 3.11- MEV- superfície de filme de silicona curada em contato com a atmosfera e metalizada com ouro evaporado de um filamento de tungstênio na forma de cesta

3.4- SOLDAGEM DE FILMES DE PDMS POR AQUECIMENTO

Filmes pós-curados por mais de 30 dias, com espessura de aproximadamente $150\mu\text{m}$, foram sobrepostos com a face mais lisa em contato e aquecidos por 2 horas nas temperaturas de 200, 250 e 280°C , sem a aplicação de pressão além da atmosférica. Em seguida esses filmes foram fraturados em nitrogênio líquido. A Figura 3.12 mostra um desenho esquemático da região de fratura e o ângulo segundo o qual a superfície de fratura foi observada.

A microscopia eletrônica de varredura de fraturas de juntas formadas a 250°C mostra que não se pode distinguir a interface entre um filme e outro, exceto em raras regiões contaminadas pela presença de partículas estranhas ao PDMS, que não permitem a formação de contato entre os filmes.

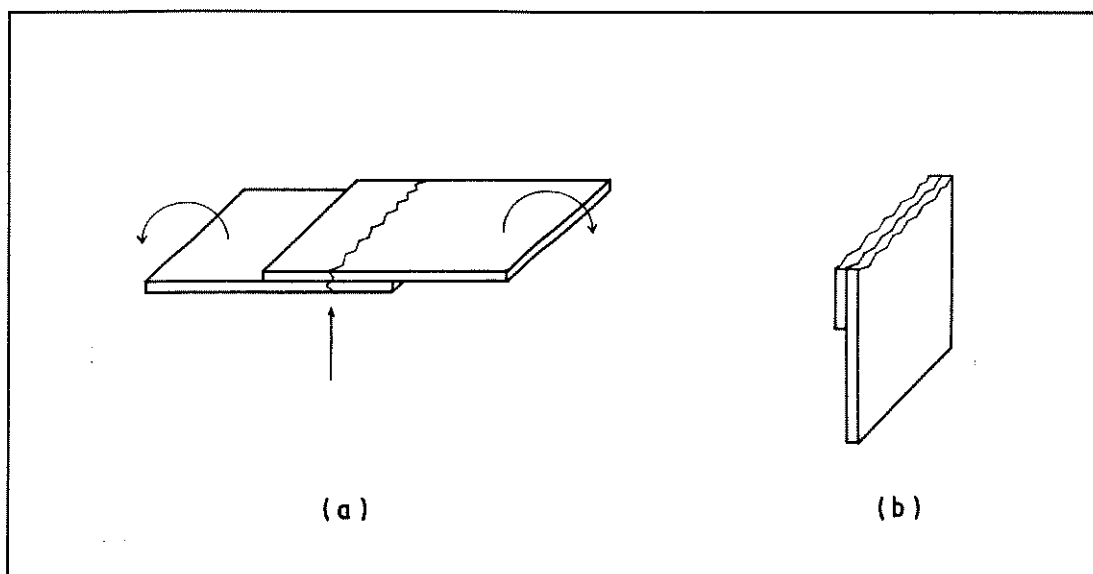


Figura 3.12- (a) esquema de fratura da junta de dois filmes de silicona soldados, após aquecimento a 250°C por duas horas; (b) região da fratura observada por microscopia eletrônica de varredura.

As Figuras 3.13a e b, mostram a soldagem entre os filmes: a seta indica a posição de uma partícula estranha bem como a região da interface entre os filmes. Filmes aquecidos a 200°C não soldam, enquanto que os filmes soldados a 280°C perdem a elasticidade e tornam-se quebradiços.

A obtenção das micrografias que mostram as regiões de soldagem entre dois filmes só foi possível através do acompanhamento sistemático da borda lateral do filme fraturado. O conhecimento prévio do valor da espessura dos filmes sobrepostos tornou possível saber, com precisão, o local onde deveria localizar-se a interface entre os dois filmes. A evidência quanto à soldabilidade dos filmes obtida por MEV, foi reforçada encontrando uma região em que as superfícies de filmes foram impedidas de fazer contato, durante o aquecimento, devido à presença de partícula estranha.



Figura 3.13a- MEV- interface de dois filmes de sílica soldados a 250°C por duas horas. A seta indica a presença de uma partícula estranha ao PDMS, assim como a interface dos filmes.

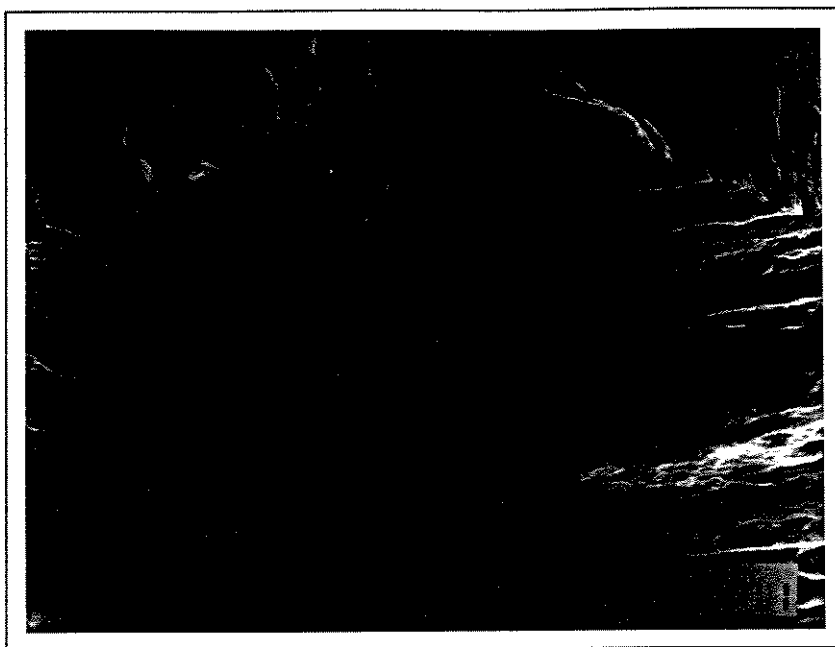


Figura 3.13b- MEV- interface de dois filmes de silicona soldados a 250°C por duas horas vista em maior aumento.

A soldagem de polímeros reticulados, tais como os filmes de PDMS, não tem precedentes na literatura. A interdifusão de polidimetilsiloxano foi observada por Gent e Tobias [86], entretanto nesse caso foi utilizado um gel de PDMS sobre um filme reticulado. Polímeros reticulados com características elastoméricas possuem uma malha que pode facilmente, mediante a aplicação de uma força externa, alterar a sua conformação. Entretanto, anteriormente a esse trabalho não se previa que a aplicação de certas temperaturas associadas a certos tempos de aquecimento pudesse permitir a quebra de ligações químicas e simultaneamente propiciar a difusão de cadeias e sua posterior recombinação, viabilizando a soldagem de um elastômero reticulado.

3.5-SOLDAGEM DE FILMES DE PDMS POR INTUMESCIMENTO

Filmes pós-curados até seis dias, quando colocados sobre a superfície de vidro, sofrem adesão espontânea, enquanto que filmes pós-curados por mais de 8 dias não aderem ao vidro.

Filmes de PDMS pós-curados por mais de 30 dias foram mantidos em frascos de vidro fechados, contendo tolueno ou tetracloreto de carbono, durante cerca de 4 meses.

O exame visual dessas amostras demonstrou ter havido adesão entre o filme de PDMS e a superfície do vidro. O posterior intumescimento com os mesmos solventes, na tentativa de descolar o PDMS do vidro, demonstrou que a soldagem era irreversível. A Figura 3.14 mostra a superfície de um vidro do qual tentou-se extrair a borracha mecanicamente com o auxílio de uma espátula; nota-se que grande parte da borracha continua revestindo a superfície do vidro.

O experimento de intumescimento com o objetivo de verificar a soldagem de PDMS ao vidro foi repetido com algumas modificações: i) os filmes de PDMS foram colocados em frascos de vidro contendo solventes durante 15 dias e após esse período deixou-se o solvente evaporar; ii) os filmes foram inicialmente intumescidos durante 24 horas e posteriormente colocados entre duas lâminas de vidro sob pressão. O conjunto assim formado foi mantido imerso no solvente mais 15 dias, após esse período o solvente foi evaporado; iii) dois pedaços de filmes foram mantidos em contato sob pressão e deixados dentro de frascos contendo solvente durante 20 dias. Após esse período, o solvente foi evaporado em atmosfera ambiente e os filmes foram analisados.

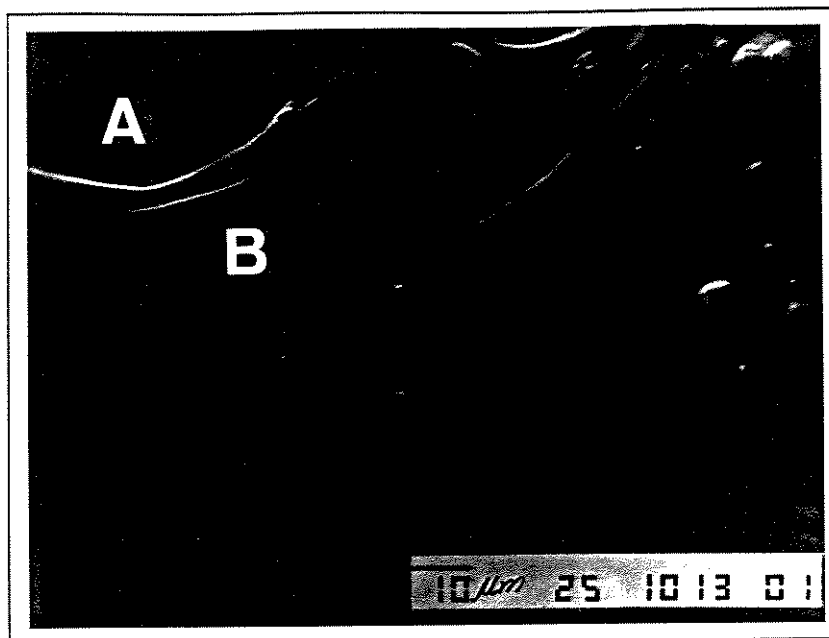


Figura 3.14- MEV- filme de silicona soldado à superfície de vidro, após extração com solvente e remoção mecânica. A) vidro, B)borracha.

Esses três experimentos não confirmaram a possibilidade de soldar PDMS ao vidro, ou PDMS com PDMS através do intumescimento, em períodos de cerca de 20 dias.

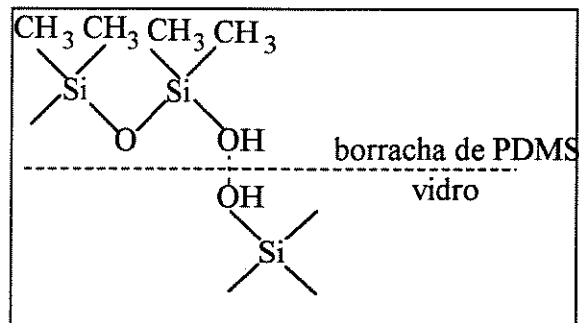
Quando filmes de PDMS são intumescidos em tolueno e tetracloreto de carbono ocorre inchamento provocando um aumento considerável no volume da borracha; a quantidade de solvente que penetra no filme é cerca de 5 a 6 vezes o valor da massa inicial do polímero. A sorção de grande quantidade de solvente provoca tensões nas cadeias do polímero alterando a sua conformação, assim como as distâncias entre as cadeias. Como apenas ocorreu soldagem em tempo muito longo (4 meses), podemos propor que o seguinte mecanismo seja o responsável pela soldagem com solvente: i) o completo

intumescimento do PDMS com tetracloreto de carbono e tolueno ocorre nas primeiras 24 horas (verificado experimentalmente); ii) a entrada de solvente aumenta o volume livre do polímero, permitindo que grupos com finais de cadeias reativos que tenham sido aprisionados durante o processo de reticulação da borracha ou tenham sido criados através do tensionamento das cadeias, ganhem maior liberdade para difundir até a superfície do filme e recombinem com a superfície do vidro; iii) as ligações Si-O apresentam grande labilidade^[73]; com o tensionamento das cadeias, a velocidade de abertura dessas ligações deve aumentar, aumentando assim a possibilidade de reação com a superfície do vidro. A probabilidade de uma cadeia de siloxano combinar com a superfície do vidro depende do número de pontos de contato entre o PDMS e o vidro. Para um certo número de pontos de contato entre o filme de PDMS e a superfície do vidro, deve existir um tempo no qual o número de ligações que se abrem atinja o equilíbrio com o número de ligações necessário para manter o filme de PDMS soldado ao vidro. Como este processo deve ser lento, tempos de 15 a 20 dias são insuficientes para atingir o equilíbrio e provocar a soldagem de forma irreversível. Dessa forma, a soldagem via intumescimento dar-se-ia através da contribuição de grupos reativos aprisionados durante a reticulação e de grupos reativos criados pelo tensionamento das cadeias, o que é favorecido pela grande labilidade das cadeias siloxano.

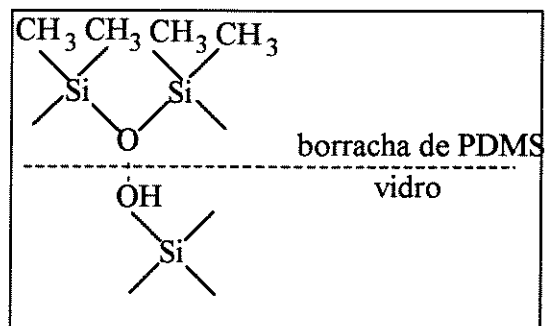
Ashmead e Owen^[87], em estudos sobre a adsorção de polidimetilsiloxano com diferentes grupos finais em diferentes solventes sobre a superfície de vidro (Pyrex 300 mesh) encontraram que a presença de grupos silanóis no polímero aumenta consideravelmente a adsorção. Entre os mecanismos propostos para explicar a adesão de PDMS

ao vidro por Perkel e Ullman[88] e Ashmead e Owen[87], apenas dois são adequados para explicar a adesão da borracha de silicone ao vidro:

Mecanismo I:



Mecanismo II:



3.6- ENSAIO MECÂNICO

Uma vez verificada a ocorrência de soldagem entre dois filmes de PDMS, após o aquecimento controlado, foram efetuados ensaios mecânicos para determinar as propriedades mecânicas das juntas

formadas.

Filmes pós-curados por mais de 30 dias foram usados na formação de juntas que foram aquecidas a 250°C em tempos de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 horas. Os resultados dos ensaios de tração dessas juntas estão mostrados no gráfico de tensão versus elongação na Figura 3.15. Durante os ensaios essas juntas sofrem fratura interfacial, isto é, a ruptura ocorre na região de sobreposição das superfícies dos filmes.

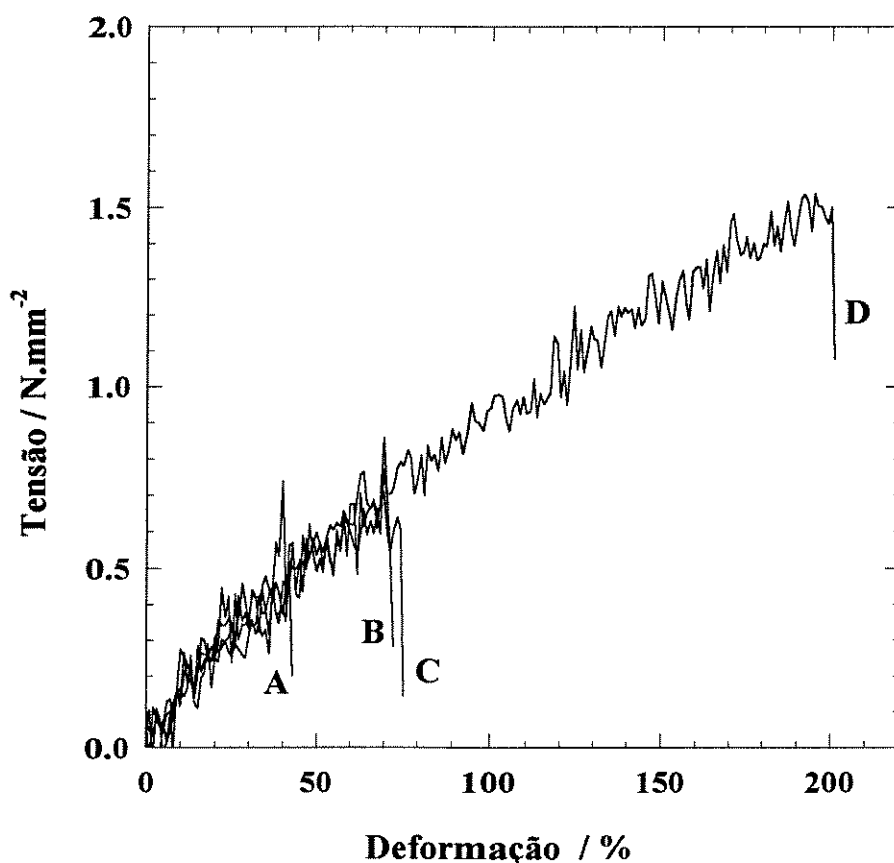


Figura 3.15- Ensaio de tração de juntas de filmes de sílica aquecidas a 250°C por diferentes tempos de aquecimento: A=0,5h; B=1,0h; C=1,5h e D=2,0h.

Juntas aquecidas por 0,5 hora (A, na Figura 3.15) apresentam um valor para a elongação máxima inferior a 25mm, enquanto a tensão máxima é de aproximadamente $0,5 \text{ N/mm}^2$. Quando as juntas são aquecidas por 1,0 ou 1,5 horas (curvas B e C) os valores para a elongação ficam em torno de 40mm e para a tensão máxima em torno de $0,7 \text{ N/mm}^2$; não há diferenças significativas entre as curvas B e C. Entretanto quando o tempo de aquecimento é de 2 horas (curva D) há um aumento significativo tanto na elongação máxima (aproximadamente 100mm) quanto na tensão máxima ($1,5 \text{ N/mm}^2$). Portanto, quando se aumenta o tempo de aquecimento de 1,5 para 2,0 horas ocorre um ganho da ordem de 150% na capacidade de adesão das juntas. Por outro lado, o módulo elástico dos filmes ensaiados praticamente não sofre alteração em função do tempo de aquecimento.

Com o objetivo de verificar os efeitos do tempo de pós-cura dos filmes de silicóna sobre a capacidade de adesão, os filmes foram estendidos dentro da câmara de acrílico, curados por 24 horas, retirados da câmara e deixados em atmosfera e temperatura ambientes. Após os períodos de pós-cura de 2, 4, 6 e 8 dias esses filmes foram cortados, sobrepostos para formarem as juntas e aquecidos a 250°C por 2 horas. A Figura 3.16 mostra as curvas obtidas a partir dos ensaios de tração.

Filmes íntegros aquecidos a 250°C por 2 horas, sem a formação de juntas (B, na Figura 3.16) praticamente não sofrem alterações em suas propriedades mecânicas, quando comparados a filmes originais sem tratamento térmico (A, na Figura 3.16).

As amostras cujas juntas foram feitas com filmes pós-curados por 2 a 8 dias, mantêm cerca de 50% da elongação máxima de filmes íntegros (Tabela I).

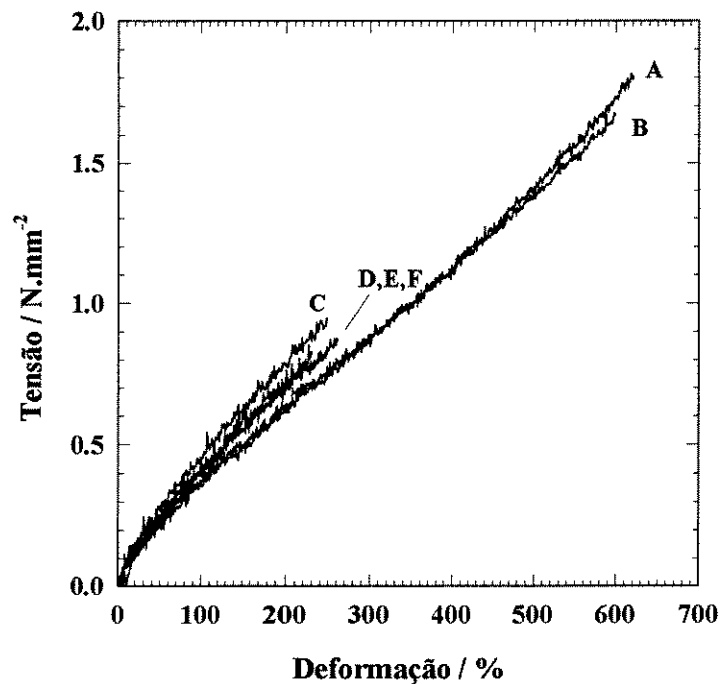


Figura 3.16 - Ensaio de tração de juntas de filmes de silicone com diferentes tempos de pós-cura a 250°C por duas horas. A) filme original; B) A, aquecida a 250°C sem a formação de juntas; C) B, pós-curada por 2 dias, com junta ; D) C, pós-curada por 4 dias; E) C, pós-curada por 6 dias; F) C, pós-curada por 8 dias.

Tabela I- Tensão de ruptura e alongação máxima obtidas à partir dos ensaios de tração.

Amostra	Tensão de ruptura (N/mm ²)	Alongamento máximo (mm)	Espessura (mm)
A	1,8 ± 0,2	319 ± 4	0,35 ± 0,02
B	1,7 ± 0,3	306 ± 11	0,33 ± 0,03
C	0,86 ± 0,08	141 ± 20	0,37 ± 0,02
D	0,86 ± 0,07	140 ± 6	0,36 ± 0,02
F	0,85 ± 0,04	113 ± 14	0,33 ± 0,01

Há uma diferença importante quanto ao tipo de ruptura sofrida por essas juntas: as amostras curadas por 2, 4 e 6 dias (C,D e E) apresentam rupturas nas vizinhanças da região de sobreposição. Dessa forma as falhas foram sempre coesivas e não interfaciais. Por outro lado, amostras pós-curadas por 8 dias (F) sofrem ruptura interfacial, durante o ensaio de tração. Embora o tipo de ruptura seja diferente, o valor obtido para a tensão de ruptura de amostras pós-curadas por 8 dias é praticamente igual aos valores obtidos em amostras pós-curadas por 2, 4 ou 6 dias.

As juntas que sofreram falha interfacial durante os ensaios de tração foram posteriormente observadas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3.17), onde verificou-se a presença de um número maior de buracos na superfície que formava a junta, com relação aos observados no filme original (compare as Figuras 3.17 e 3.3).

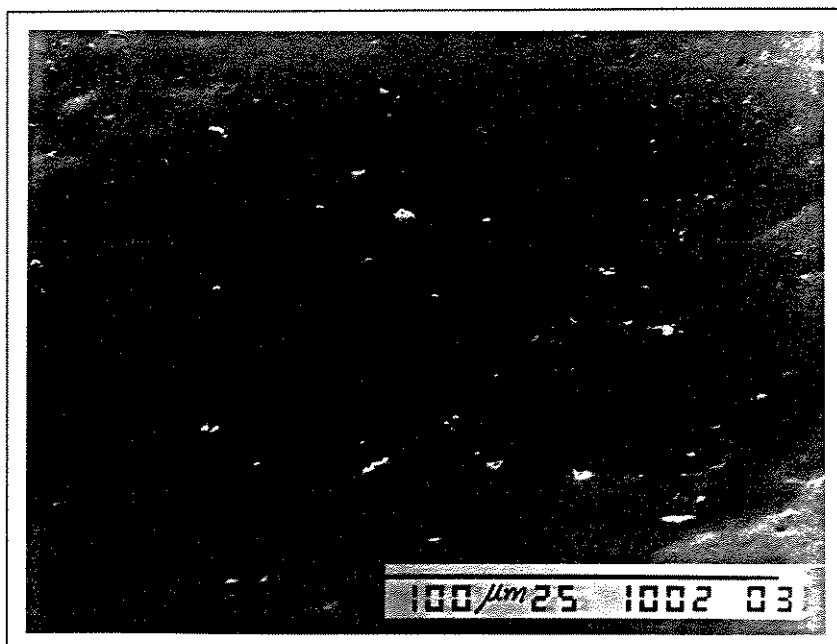


Figura 3.17- MEV- superfície da junta de filme de silicone, após sofrer fratura interfacial.

A presença de um número maior de buracos está associada aos pontos de contato entre um filme e outro durante a formação da junta. Esses pontos formam efetivamente as ligações ou entrelaçamentos entre as faces dos dois filmes soldados. Quando ocorre a ruptura, parte da superfície do filme que está ligada a outra é arrancada, mostrando que também há falha coesiva, ainda que em escala limitada.

Concluindo, os ensaios de tração de filmes aquecidos com ou sem junta, demonstraram que existe uma janela de temperatura na qual filmes de PDMS podem ser aquecidos e apresentam um certo grau de termoplasticidade sem que ocorram perdas em suas propriedades mecânicas, ao mesmo tempo em que pode ocorrer a adesão entre dois filmes.

A combinação da temperatura de 250°C com o tempo de 2 horas de aquecimento foi a que apresentou melhor resultado para a adesão entre dois filmes. Essa combinação deve permitir a formação de novos grupos na superfície do polímero e concomitante aumento da mobilidade das cadeias de siloxano. Na interface entre dois filmes reticulados, os grupos criados, associados ao ganho de mobilidade, podem reagir ou entrelaçar formando ligações entre as faces dos filmes.

O contato físico entre as faces de dois filmes sobrepostos ocorre em um número limitado de pontos. Para que haja ligação entre as faces dos dois filmes é preciso que além do contato seja necessária a quebra de cadeias e/ou formação de novos grupos nesses pontos. Quanto maior o número de pontos de contato maior será a probabilidade de ocorrer entrelaçamento e/ou ligações químicas entre as faces dos filmes.

Experimentos com diferentes tempos de pós-cura indicam que até 6 dias de pós-cura, existe uma

quantidade residual de grupos reativos e que podem reagir na região da interface, aumentando fortemente a adesão entre os filmes, de tal forma que as fraturas durante os ensaios são sempre coesivas. A partir de 8 dias de pós-cura, a quantidade de grupos reativos remanescentes já não desempenha um papel tão importante na soldagem entre os filmes, sendo o processo dominado pela formação de novos grupos e difusão das cadeias favorecidas pelo aquecimento. Juntas formadas por filmes pós-curados por 8 dias comportam-se da mesma forma que juntas formadas por filmes pós-curados por mais de 30 dias; ambas sofrem ruptura interfacial e apresentam praticamente os mesmos valores para a elongação máxima e a tensão de ruptura. Isso demonstra que o tempo para a cura completa do PDMS está em torno de 7 dias.

O tipo de fratura observada em amostras ensaiadas com tempo de pós-cura de até 6 dias deve ter origem no processo de se fazer a junta: a sobreposição de dois filmes exige que de um lado o filme fique totalmente apoiado sobre o filme de Teflon e de outro haja uma área do filme que fique suspensa sem tocar a superfície do Teflon, conforme a Figura 3.18.

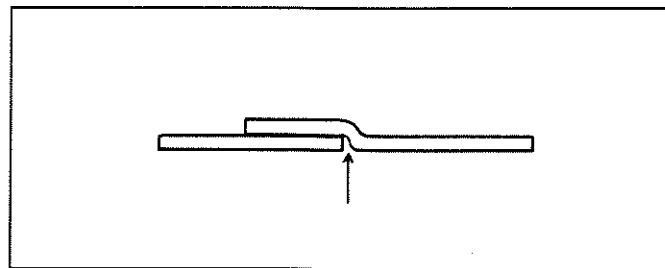


Figura 3.18- Vista lateral de dois filmes de silicona sobrepostos para aquecimento a 250°C.

A região indicada pela seta (Figura 3.18) pode sofrer tensões, durante o aquecimento, que associadas ao transporte de massa podem fragilizar a região vizinha à junta, causando a fratura durante o ensaio de tração. No caso de fratura interfacial, a separação entre os filmes soldados se dá devido ao número reduzido de pontos de contato que efetivamente ligam os filmes entre si. Outro fator importante no mecanismo de fratura reside no próprio método de ensaio. Quando testes de tração são realizados em materiais metálicos, a junta ensaiada afasta-se da direção segundo a qual a tensão é aplicada, tal como no desenho da Figura 3.19a. Por outro lado, a variação da tensão de cisalhamento na região da junta pode ser descrita pela Figura 3.19b[89].

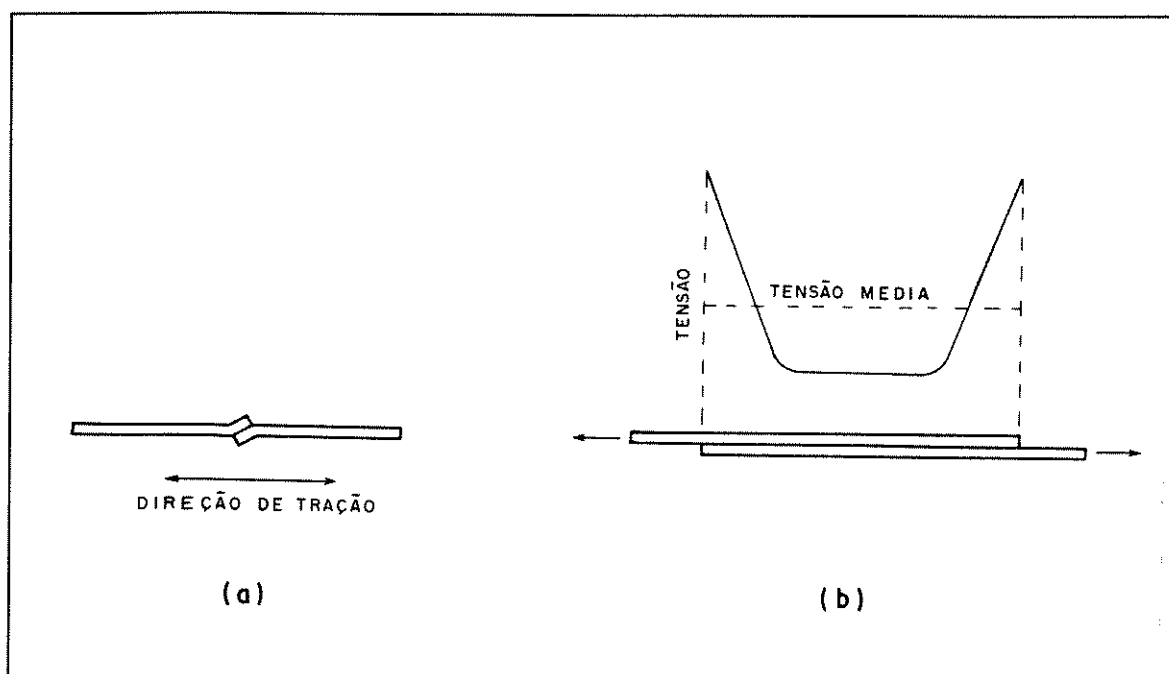


Figura 3.19 -(a) junta submetida a tração, mostrando o desalinhamento da região de fratura com a tensão aplicada. (b) variação da tensão de cisalhamento na junta adesiva.

Esse mesmo comportamento mostrado na Figura 3.19 é observado em juntas formadas por borracha. Quando a junta é formada por poucos pontos de reticulação na interface, a fratura tende a ser interfacial. Entretanto, quando a soldagem é formada por muitos pontos de reticulação a tensão na região da junta é menor do que a tensão em suas extremidades, por isso a fratura coesiva se dá na região vizinha à junta (indicada pela seta na figura 3.18).

3.7- MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE FILMES DE PDMS, CAUSADA PELO TRATAMENTO TÉRMICO

3.7.1- INFRAVERMELHO

A primeira observação da superfície de PDMS com o objetivo de determinar os grupos existentes no filme original e aqueles formados em consequência do tratamento térmico, foi realizada através da espectroscopia no infravermelho.

O uso de técnicas de IV para identificação e determinação da composição de siliconas é antiga[90], e o desenvolvimento de novas técnicas associadas à transformada de Fourier têm permitido, por exemplo, a identificação de grupos específicos formados como consequência da exposição da superfície de PDMS ao ataque por plasma[91].

A identificação de siliconas é feita normalmente na região de 4000 a 400 cm^{-1} [92], sendo as atribuições mais importantes correspondentes a Si-O-Si, entre 1100 e 1000 cm^{-1} , e a deformação simétrica de CH_3 a 1260 cm^{-1} .

O espectro no infravermelho de filmes de PDMS

com espessura de 150 a 300 μ m obtidos por transmissão, apresentam as bandas características relativas à sílica fortemente absorvidas. Objetivando caracterizar o material de forma mais completa, filmes muito finos de PDMS foram obtidos usando como espaçador uma fita adesiva. Esse procedimento rendeu filmes extremamente finos ($\approx 20\mu$ m), que foram colocados sobre uma janela de KBr de 3mm de espessura e a aquisição do espectro foi realizada com 4 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Embora o filme fosse extremamente fino as bandas (2) e (4) da Figura 3.20, atribuídas às vibrações CH_3 "rock" ou de estiramento de Si-C e vibrações assimétricas de estiramento de Si-O-Si excedem a escala. As atribuições mostradas na Figura 3.20 foram realizadas com base nas referências [92] e [93].

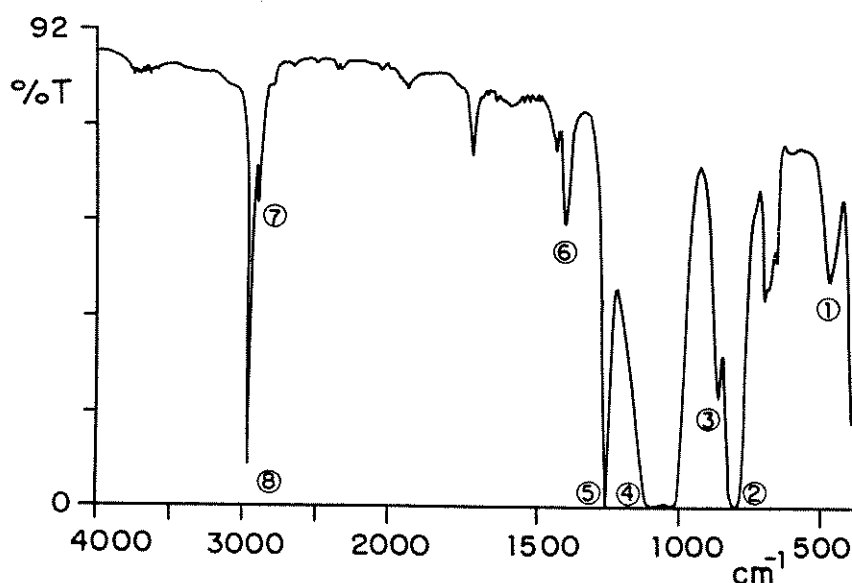


Figura 3.20 - Espectro no IV de filmes de siliconas sem tratamento térmico, com espessura da ordem de 20 μ m, obtidos por transmissão:

(1) SiOSi- simétrica de estiramento; (2) CH_3 - assimétrica "rock" e Si-C de estiramento; (3) $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$; (4) SiOSi- assimétrica de estiramento; (5) CH_3 -deformação simétrica; (6) CH_3 - deformação assimétrica; (7) CH_3 - simétrica de estiramento; (8) CH_3 - assimétrica de estiramento.

A forma encontrada para examinar os perfis das bandas (2), (4) e (5) mostradas na Figura 3.20, foi através da técnica de Reflectância Interna Múltipla, cujo espectro está mostrado na Figura 3.21. Através dessa técnica pode-se observar a banda a 1010 cm^{-1} com ombro a 1025 cm^{-1} apresentando formato característico de PDMS reticulado[92].



Figura 3.21 - Espectro no IV de filme de silicona sem tratamento térmico, com cerca de $300\mu\text{m}$ de espessura, obtido por MIR.

Embora os espectros de filmes de PDMS espesso não facilitem a identificação de siliconas, podem ser úteis em revelar mudanças características em certas regiões espectrais em função do aquecimento das amostras.

O espectro no infravermelho de filmes de PDMS sem tratamento térmico mostrado na Figura 3.22, foi obtido por transmissão. A região do espectro correspondente ao intervalo de 1500 a 400 cm^{-1} é fortemente absorvida devido à grande espessura da amostra ($300\mu\text{m}$); essa é a região espectral mais importante para a identificação de siliconas. A banda observada em torno de 2900 cm^{-1} é atribuída a vibrações

de estiramento de CH_3 , simétrica e assimétrica. As três bandas a 3642, 3698 e 3762 cm^{-1} estão associadas a absorção de água, grupos hidroxilas livre e associados[94]. As bandas entre 1944 e 2662 cm^{-1} não foram identificadas; grupos atribuídos nessa região por Szymanski e Erickson[95] são improváveis em PDMS.

Quando os espectros no infravermelho são obtidos de filmes de PDMS aquecidos nas temperaturas de 250 e 280°C, não se observa qualquer mudança através da técnica MIR. Por outro lado, utilizando a técnica de transmissão em filmes espessos, observa-se mudanças no perfil da curva na região entre 3800 e 3000 cm^{-1} (Figura 3.23). A banda observada entre 3762 e 3642 cm^{-1} em amostras originais sofre uma intensificação quando o espectro é obtido de amostras aquecidas a 250°C. Por outro lado, o perfil da curva no intervalo de 3640 a 3000 cm^{-1} altera-se, tornando-se mais simétrico.

Os espectros obtidos por transmissão de amostras aquecidas a 280°C (Figura 3.24) mostram que a banda observada entre 3640 e 3000 cm^{-1} , além de mudar o seu perfil, torna-se mais intensa quando comparada aos espectros obtidos de amostras originais e aquecidas a 250°C. A região entre 3762 e 3642 cm^{-1} também sofre mudanças: o perfil da curva é alterado e ocorre deslocamento do pico a 3642 para 3512 cm^{-1} .

Embora a técnica de espectroscopia no infravermelho por transmissão seja inadequada para caracterizar a superfície de filmes de PDMS espessos devido à forte absorção exatamente na região do espectro onde os grupos Si-O-Si, Si-C e CH_3 absorvem muito, ela mostra-se importante na região entre 3760 e 3000 cm^{-1} . A técnica IV-MIR, embora permita caracterizar a superfície de filme de PDMS, não mostra qualquer alteração nos filmes quando estes são aquecidos a 250 ou 280° C.

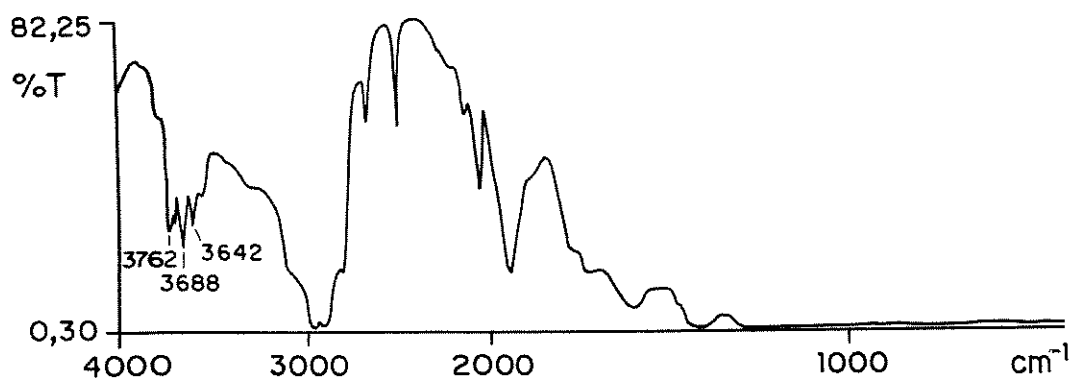


Figura 3.22 - Espectro no IV de filme de silicona, com cerca de 300 μ m de espessura, sem tratamento térmico, obtido por transmissão.

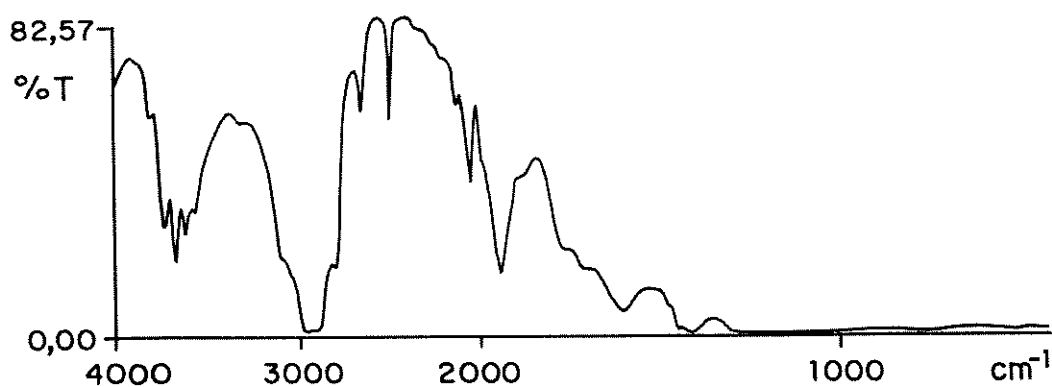


Figura 3.23 - Espectro no IV de filme de silicona, com cerca de 300 μ m de espessura, após o aquecimento a 250°C por 2 horas, obtido por transmissão.

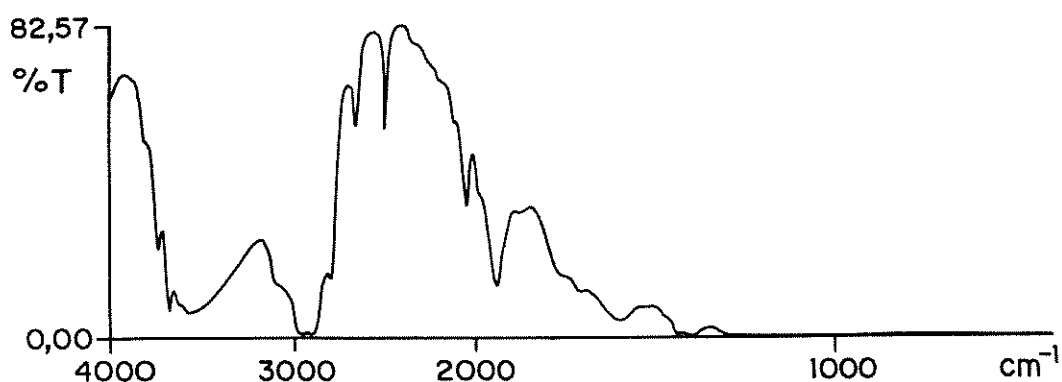


Figura 3.24 - Espectro no IV de filme de silicona, com cerca de 300 μ m de espessura, após o aquecimento a 280°C por 2 horas, obtido por transmissão.

A região entre 3710 e 3300 cm^{-1} do espectro está relacionada à absorção de água, grupos hidroxilas livres e associados. Como os filmes foram aquecidos entre 250 e 280°C as mudanças observadas nesse intervalo devem estar associadas à criação de grupos silanóis ou hidroperóxidos (-OOH) devido ao aquecimento. Embora a espectroscopia no infravermelho seja um dos métodos espectroscópicos mais utilizados na análise de siliconas, existe uma grande dificuldade em se fazer atribuições detalhadas das bandas na faixa de 3762 a 3800 cm^{-1} .

3.7.2- RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A espectroscopia RMN de ^{29}Si possui duas vantagens na elucidação de estruturas contendo siloxano. Primeiro porque o silício tem um papel central nas estruturas químicas que determinam a topologia de reticulados de siloxano; segundo, porque os deslocamentos químicos de silício nessas estruturas cobrem uma grande faixa e caem em classes distintas, correspondendo ao número de átomos de oxigênio ligados: M, D, T e Q que têm, respectivamente, 1 a 4 oxigênios ligados a silício.

As técnicas de ressonância magnética nuclear fundamentam-se na absorção seletiva de ondas de rádio por amostras colocadas em um campo magnético. A amostra assim excitada regressa ao estado inicial emitindo energia radiante no domínio das radiofrequências. A determinação precisa dos valores dessas radiofrequências emitidas e da velocidade com que a amostra regressa ao estado de partida (relaxação) constituem a essência da informação que é possível obter, tanto sobre a estrutura

molecular da amostra como sobre a dinâmica interna e global das respectivas moléculas. No presente trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas: Polarização Cruzada (CP/MAS) e Desacoplamento de Prótons a Alta Potência (HPDEC/MAS) ambas associadas à rotação segundo o ângulo mágico, cujas características mais importantes passaremos a descrever.

3.7.2.1- Desacoplamento de Alta Potência

Devido à baixa abundância natural de ^{29}Si (4,7%) [96] os espectros de RMN de Si em sólidos orgânicos apresentam bandas alargadas fundamentalmente por interações dipolares heteronucleares entre os núcleos ^{29}Si e os núcleos abundantes tais como os prótons diretamente ligados ou próximos, de átomos de silício. Os efeitos dessas interações podem ser eliminados pela técnica de ressonância dupla de desacoplamento de prótons. Tal técnica consiste em aplicar um campo B_1 de radiofrequência ν_1 e outro campo B_2 de frequência ν_2 , perpendiculares à direção do campo estático B . Se a frequência ν_2 for ajustada à ressonância do núcleo a perturbar (X), terão lugar transições de spin desse núcleo enquanto se registra a ressonância do outro núcleo (A), com ν_1 . Admitindo que entre estes dois núcleos exista um acoplamento de constante J_{AX} , se a intensidade de B_2 for suficiente para que o tempo médio de permanência de X num estado de spin seja bastante inferior ao inverso da separação de sinais X, J_{AX} em Hz (frequência das transições de spin X superior a J_{AX}), tudo se passa como se o núcleo A experimentasse apenas o efeito médio dos estados de spin X. X fica efetivamente desacoplado de A e o sinal de A

simplifica-se por eliminação de J_{AX} .

3.7.2.2- Rotação segundo o Ângulo Mágico

As interações dipolares assim como outras interações anisotrópicas que provocam alargamento dos sinais RMN em sólidos têm dependências geométricas do tipo $(3\cos^2\theta-1)$. No caso de interações dipolares, por exemplo, θ é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético B.

Uma vez que a função $(3\cos^2\theta-1)$ se anula para $\theta = 54,74^\circ$ (chamado ângulo mágico) se fosse possível alinhar todos os vetores internucleares segundo esse ângulo a interação dipolar anular-se-ia. Num sólido típico não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo o ângulo mágico. Porém, a rotação macroscópica da amostra em torno de um eixo R orienta, na medida sobre o tempo, qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação[97].

3.7.2.3- Polarização Cruzada

No caso de núcleos pouco abundantes, o alargamento espectral devido a interações dipolares com os prótons e às anisotropias dos deslocamentos químicos dos próprios núcleos não constitui a única dificuldade na obtenção de espectros satisfatórios em sólidos. Os tempos de relaxação T_1 muito longos criam um grave problema de sensibilidade, pois nessas condições os métodos de pulsos múltiplos não são eficientes. Essa dificuldade é superada pela técnica de polarização cruzada, segundo a qual se aumenta a magnetização dos

núcleos diluídos ^{29}Si às custas da magnetização dos núcleos abundantes ^1H [97]. Nesse processo um pulso de radio frequência ($B_{1\text{H}}$) a 90° (ou 45°) é aplicado ao longo do eixo x, na frequência de Larmor do próton, para girar a magnetização do próton até o eixo y, alterando a fase do campo de radiação do próton ($B_{1\text{H}}$) de 90° (ou 45°). Dessa forma os prótons têm seus spins travados (spin-locked) nessa direção e precessam sobre o eixo y com frequência $\omega_{1\text{H}} = \gamma_{\text{H}} B_{1\text{H}}$, onde γ é o raio giromagnético. Simultaneamente, um segundo campo de radiofrequência é aplicado ao silício ($B_{1\text{Si}}$), durante o tempo de travamento.

A transferência de magnetização do spin do próton para o spin do silício ocorre quando a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita: $\gamma_{\text{Si}} B_{1\text{Si}} = \gamma_{\text{H}} B_{1\text{H}}$. A diferença entre os níveis de energia dos prótons e dos silícios são agora iguais nos respectivos referenciais rotativos[98,99].

3.7.2.4 -Espectros RMN de PDMS (sem tratamento térmico)

A Figura 3.25 mostra dois espectros de RMN de filmes de silicóna sem tratamento térmico. O espectro, obtido na modalidade MAS/HPDEC, com rotação da amostra em 4KHz, revela a presença de um pico intenso em -22,08 ppm e um pico de baixa intensidade a -89,81ppm. A expansão do espectro na região em torno de -22ppm indica o desdobramento do pico mais intenso dando lugar a outro pico a -21,76ppm (encarte na Figura 3.25). Alterando a rotação da amostra para 3KHz, verificou-se que o deslocamento do pico observado anteriormente a -89,81 ppm muda para -73,11ppm, caracterizando-o como uma banda lateral. Embora a banda lateral possa ser identificada

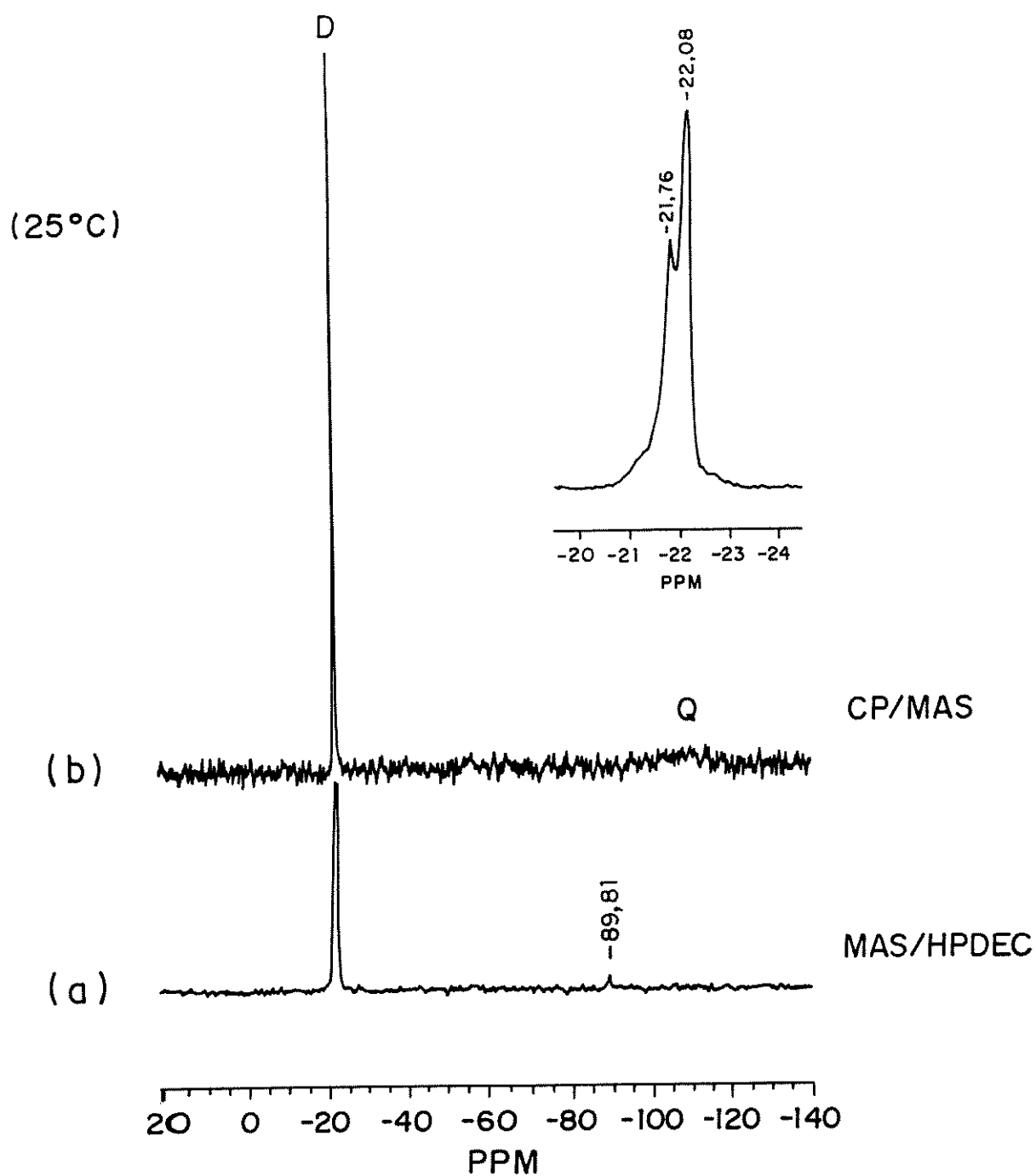


Figura 3.25- Espectro RMN de ^{29}Si de filme de silicona original. (a) obtido por MAS/HPDEC: indica a presença do grupo D e uma banda lateral a -89,81ppm; (b) obtido por CP/MAS: indica a presença dos grupos D e Q. O encarte indica o desdobramento do pico em torno de -22,0ppm, obtido or MAS/HPDEC.

observando-se a frequência de rotação da amostra e a frequência da sonda (^{29}Si), neste caso o pico estava posicionado em um deslocamento correspondente ao grupo $\text{D}(\text{OH})_2$, grupo esse possível de ser encontrado em PDMS. O espectro RMN obtido por CP/MAS apresenta apenas um pico intenso em -22,08ppm e uma banda entre -100 e -110 ppm.

Os deslocamentos químicos entre -17,8 e -23,0ppm são atribuídos a grupos D de polisiloxano linear ou cíclico[100]. O deslocamento a -22,08ppm corresponde a grupos dimetilsiloxano D_n , que formam cadeias muito flexíveis[101]. A faixa de valores apresentada para o deslocamento químico do grupo D é fornecida pela literatura com base em polímeros sintetizados para esse fim exclusivo e normalmente incluem grupos M em finais de cadeias. Grupos M, não são observados em virtude de estarem presentes em pequena quantidade. O desdobramento observado através de MAS/HPDEC resultando nos picos a -22,08 e -21,76ppm deve ser atribuído a polidispersidade de grupos MD_nM e à presença de grupos D cíclicos[102]. A determinação exata desses grupos requer uma série de experimentos de determinação dos tempos de relaxação, para serem comparados com a literatura existente[103]. A banda observada entre -100 e -110ppm é atribuída ao grupo Q[104], cuja presença é compatível com a existência de sílica, já constatada por microscopia eletrônica de transmissão.

3.7.2.5 - Espectros RMN de PDMS (aquecido a 250°C)

A Figura 3.26 mostra dois espectros RMN obtidos de filmes de sílica aquecidos a 250°C por duas horas. O espectro obtido por MAS/HPDEC revela um pico intenso a -22,0ppm relativo ao grupo D e a banda lateral a

89,81ppm já mencionada anteriormente. A expansão do espectro em torno de -22ppm não mostrou desdobramentos nessa região. O espectro obtido por CP/MAS, mostra um pico intenso a -21,93ppm já atribuído ao grupo D, e mais três bandas com os seguintes deslocamentos: -57,83ppm, -63,76ppm e -106,75ppm. A expansão do pico a -21,93ppm mostra um pico bastante simétrico, indicando que os grupos cíclicos presentes em amostras não tratadas termicamente são volatilizados quando o filme é aquecido a 250°C por duas horas. Consequentemente, o sinal obtido em torno de -22ppm é atribuído exclusivamente ao grupo D não cíclico.

O deslocamento a -57,83ppm é atribuído à presença de grupos DOH, entre os quais figura o grupo M₂DOH[101]. O grupo T está normalmente associado aos deslocamentos em torno de -65,60ppm, -66,2ppm ou -55,8ppm em anéis trisiloxano[100,101]. O deslocamento a -63,76ppm apresenta um ligeiro desvio em relação ao valores fornecidos pela literatura, muito provavelmente devido às interações entre os grupos DOH e T[103]. O deslocamento químico a -106,75ppm, na realidade uma banda entre -99 e -112ppm é frequentemente atribuído a SiO₂ amorfa. A presença de sílica amorfa desloca o sinal do grupo T ao mesmo tempo em que esse grupo influi na posição do grupo Q[104].

Os espectros de RMN mostram de forma clara que o aquecimento de filmes de PDMS efetuados na temperatura de 250°C por duas horas, provoca mudanças no reticulado do polímero. O aparecimento de grupos DOH e T conduz a mudanças significativas no comportamento dinâmico da rede. A formação desses grupos exige a quebra de ligações Si-O e Si-C, formando sítios ativos que poderão difundir, recombinar ou permanecer aprisionados na malha polimérica, constituindo-se em sítios ativos

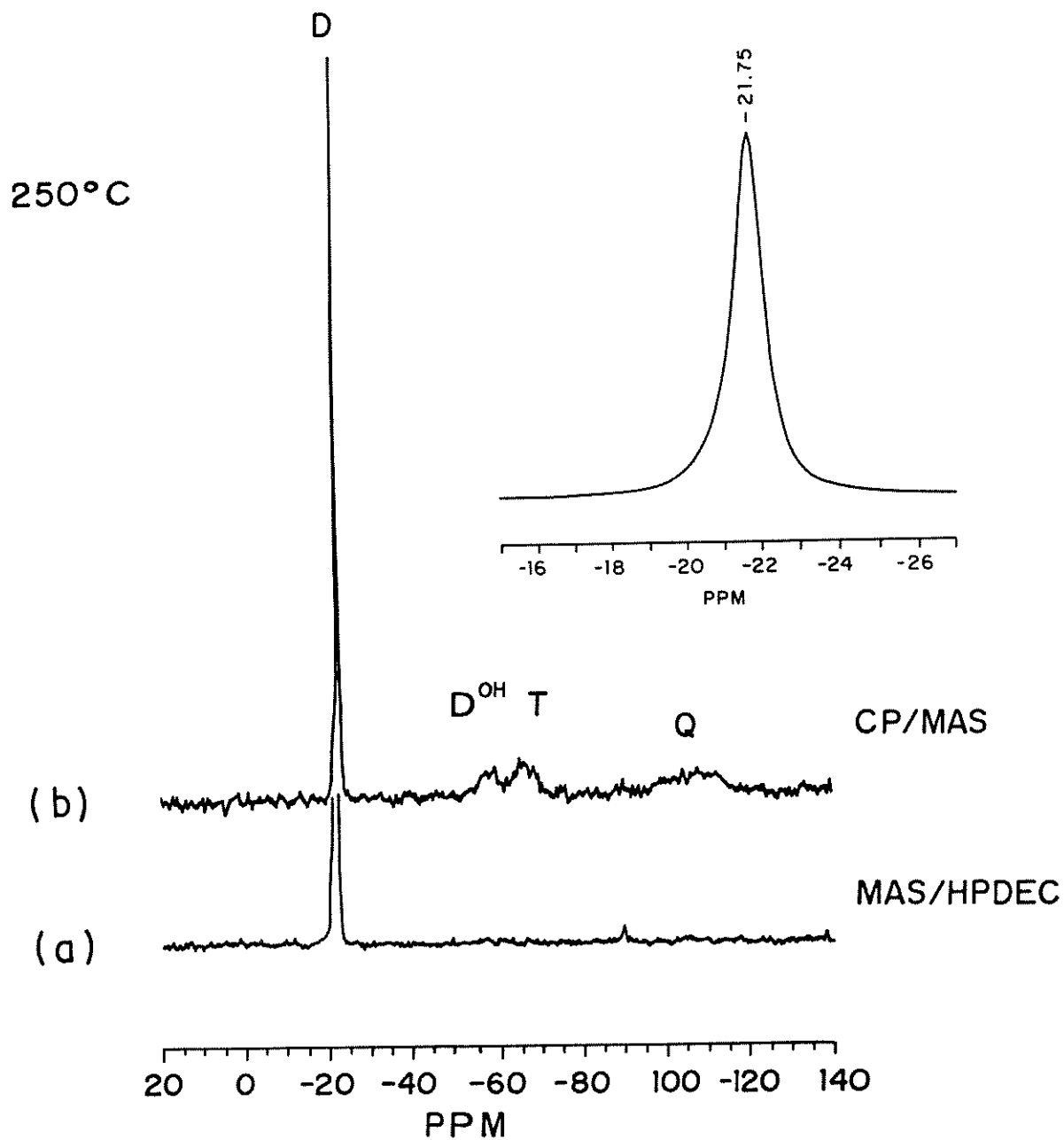


Figura 3.26- Espectro RMN de filme de sílica aquecido a 250°C por 2 horas. (a) obtido por MAS/HPDEC: indica a presença do grupo D e da banda lateral; (b) obtido por CP/MAS: indica a presença de grupos D, D^{OH}, T e Q. O encarte não mostra desdobramentos em torno de -22ppm.

armazenados no polímero. Essas questões serão pormenorizadas na secção de Discussão Final.

3.7.2.6 - Espectros NMR de PDMS (aquecido a 280°C)

A Figura 3.27 mostra dois espectros RMN obtidos de filmes de sílica aquecidos a 280°C por duas horas. O espectro obtido por MAS/HPDEC mostra um pico com deslocamento químico de -7,79ppm que é atribuído ao grupo M^H . Na região de -21ppm a expansão mostra o desdobramento em dois picos nas posições de -21,68ppm e -21,96ppm (encarte na Figura 3.27). Desdobramentos nessa região são difíceis de serem atribuídos inequivocamente; à série MD_nM ($n=1$ a 8) são atribuídos valores que vão de -21,5ppm a -22,0ppm[100,105]. Como a destruição completa da rede é improvável nessa temperatura, fica garantido a presença de grupos D. Por outro lado, a existência do grupo M a -7,79ppm pode levar a qualquer combinação entre grupos M e D. A assimetria observada no encarte da Figura 3.27, mostra o aumento no grau de polidispersidade de cadeias em que estão os grupos D.

Entre -50ppm e -90ppm existem três picos atribuídos da seguinte maneira: o pico a -56,46ppm com desdobramento a -57,52ppm pode ser atribuído ao grupo T em fragmentos de ciclotrisiloxano e a grupos $MDOH$; o pico a -66,55ppm é atribuído ao grupo T, pois polímeros altamente reticulados contendo apenas grupos T e Q fornecem um deslocamento a -67,3ppm[101]. A -89,66 temos outro pico atribuído a $D(OH)_2$ [9].

O espectro obtido por CP/MAS fornece os mesmos resultados obtidos por MAS/HPDEC, na região de 0 a -90ppm. Entretanto na região de -90ppm a -110ppm as

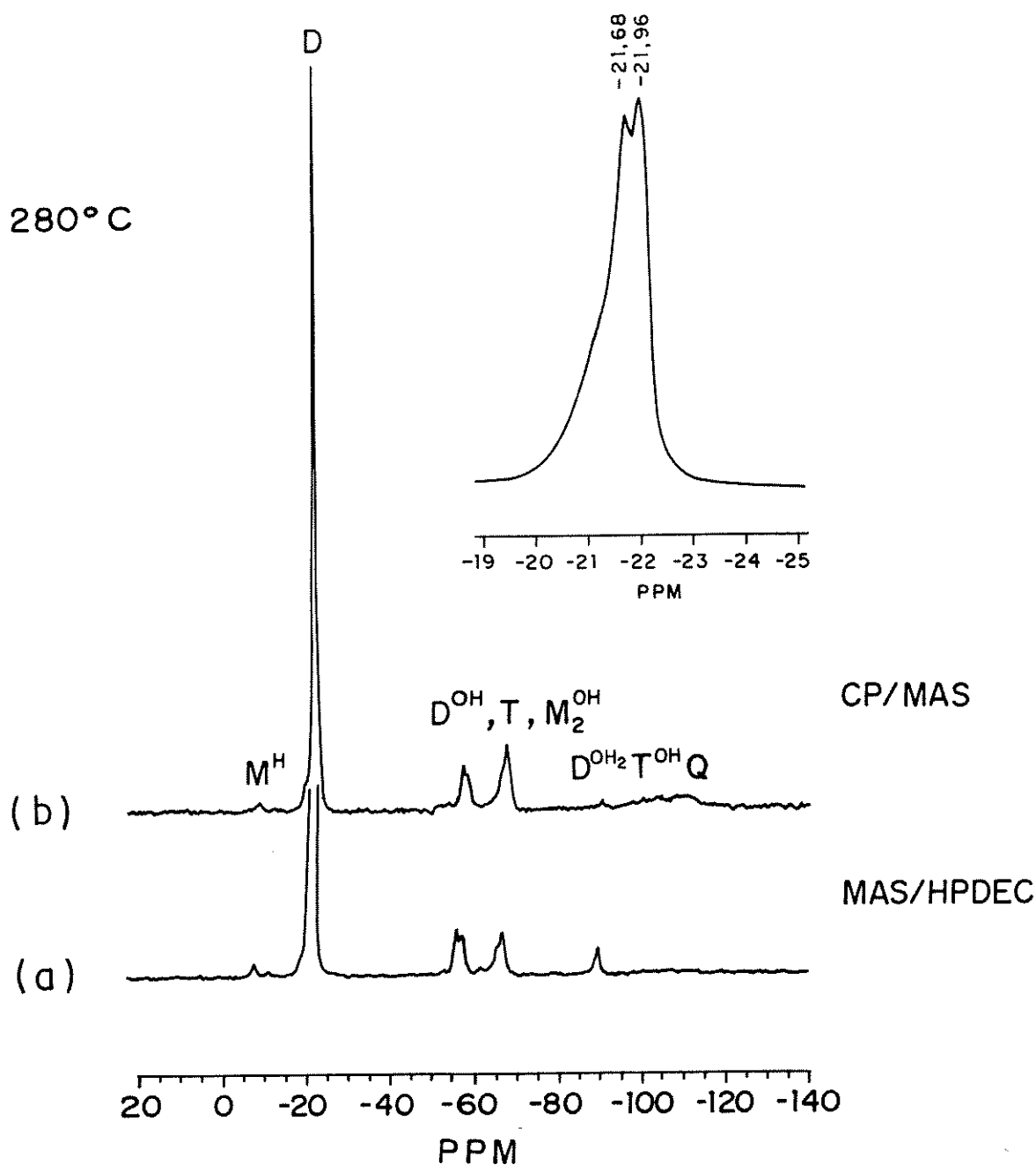


Figura 3.27- Espectro RMN de filme de silicona aquecido a 280°C por duas horas. (a) Espectro obtido por MAS/HPDEC: indica a presença de grupos M^H , D^{OH} , T e M_2^{OH} . (b) Espectro obtido por CP/MAS: indica a presença de grupos M^H , D^{OH} , M_2^{OH} , T^{OH} e Q. O encarte mostra desdobramentos próximo a -22ppm.

informações são complementares. A -99,34ppm observa-se um pico tênue que é atribuído ao grupo T_{OH}[101]. Em torno de -107ppm a banda é atribuída ao grupo Q. Um resumo de todas as atribuições realizadas através da técnica de RMN está mostrado na Tabela 2.

Tabela 2- Atribuições dos picos nos espectros RMN de filmes de PDMS original e aquecidos a 250 e 280°C.

Temperatura de aquecimento (°C)	Deslocamento relativo ao TMS em (ppm)	Estrutura	Notação
25	-21,76 e -22,08	$-(O_{0,5})_2SiMe_2$	D
	-107,47	$-(O_{0,5})Si$	Q
250	-21,93		D
	-22,08		D
	-57,83	$(O_{0,5})_2SiMeOH$	D(OH)
	-63,76	$-(O_{0,5})_3SiMe$	T
	-106,75		Q
280	-7,79	$-(O_{0,5})SiMe_2H$	M(H)
	-21,54		MD _n M
	-21,68 e -21,96		MD _n M
	-56,46 e -57,52		D(OH), T
	-66,55		T
	-89,66	$(O_{0,5})_2Si(OH)_2$	D(OH) ₂
	-99,34	$-(O_{0,5})_3SiOH$	Q, T(OH)
	-107,47		Q

Me=CH₃

O uso da técnica de CP/MAS mostrou-se no presente caso, mais informativa do que a técnica de MAS/HPDEC. O espectro de sílica original obtido por MAS/HPDEC, mostra o pico em torno de -22ppm com desdobramento atribuído à polidispersidade de grupos D e à presença de grupos D cíclicos. Por outro lado, a técnica de CP/MAS não mostra desdobramentos mas deixa evidente a presença de sílica. Quando se observa os espectros obtidos de filmes de sílica aquecidos a 250°C através das duas técnicas, nota-se que a técnica de CP/MAS indica a presença de vários novos grupos, além do sinal correspondente à sílica.

3.7.3-ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)

A técnica espectroscópica XPS, também conhecida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) foi pela primeira vez aplicada a superfícies poliméricas em 1971 por Clark e Kilcast[106] e atualmente tem sido considerada como ideal na resolução de problemas associados à análise de superfícies de polímeros[107].

A base física da técnica de XPS consiste em se irradiar a amostra com um feixe de raios-x, usualmente produzidos por alvos de alumínio ou magnésio. Esses fótons interagem com os elétrons da superfície da amostra (efeito fotoelétrico), causando a emissão de elétrons que são coletados por um analisador de energia que determina a sua energia cinética (E_k). A energia de ligação (E_B) desses elétrons é obtida a partir da relação de Einstein:

$E_B = h\nu - E_k - \phi$; onde $h\nu$ é a energia do fóton de raios-x e ϕ é a função de trabalho do espectrômetro.

E_B é característica e permite a identificação de todos os elementos exceto o hidrogênio[108].

3.7.3.1- XPS de filmes de Silicona

A área das amostras examinadas corresponde a cerca de 60mm^2 e a profundidade vertical a partir da qual a intensidade do sinal é obtida é de aproximadamente $25\text{\AA}$. O cálculo da profundidade a partir da qual os elétrons são emitidos da amostra foi realizado tomando os dados tabulados por Penn[109], considerando a energia da radiação $\text{AlK}\alpha$ ($1486,6\text{eV}$) e a energia de ligação do nível 2p do silício ($102,5\text{eV}$). Por extrapolação, o valor aproximado para o livre caminho médio do fotoelétron é de $25\text{\AA}$.

Os espectros XPS das curvas de detecção dos vários elementos que compõem a amostra de filme de silicona original e aquecido nas diversas temperaturas estão mostrados nas Figuras 3.28, 3.29 e 3.30, correspondendo respectivamente a C_{1s} , O_{1s} e Si_{2p} . Os pontos das curvas obtidos a partir do espalhamento foram ajustados por gaussianas utilizando a análise de mínimos quadrados[110].

As integrais das áreas sob as curvas fornecem a abundância relativa de cada elemento e estão mostradas na Tabela 3.

A Tabela 3 indica um aumento da quantidade dos elementos oxigênio e silício com o aumento progressivo da temperatura. Entretanto, a quarta coluna da tabela mostra uma constância na relação Si/O , com ligeiro declínio a 280°C .

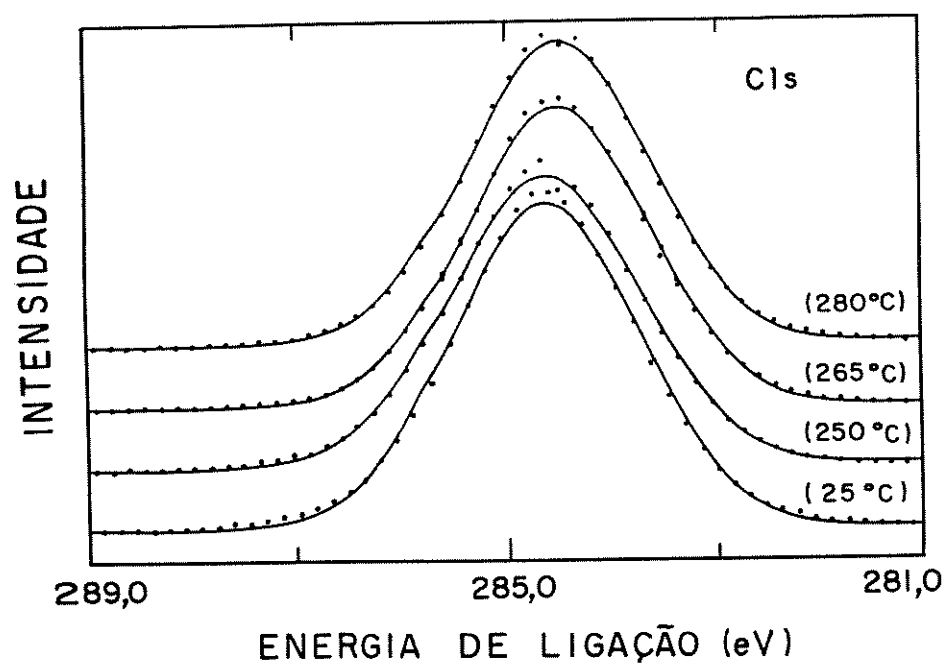


Figura 3.28- Energia de ligação de C1s em filme de silicona original e aquecido nas diversas temperaturas.

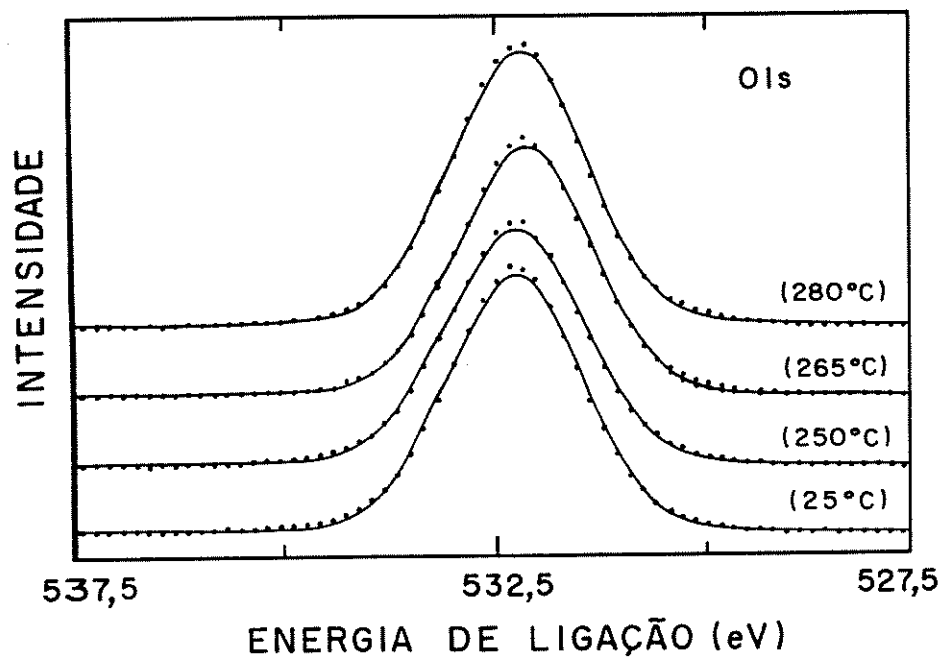


Figura 3.29- Energia de ligação de O1s em filme de silicona original e aquecido nas diversas temperaturas.

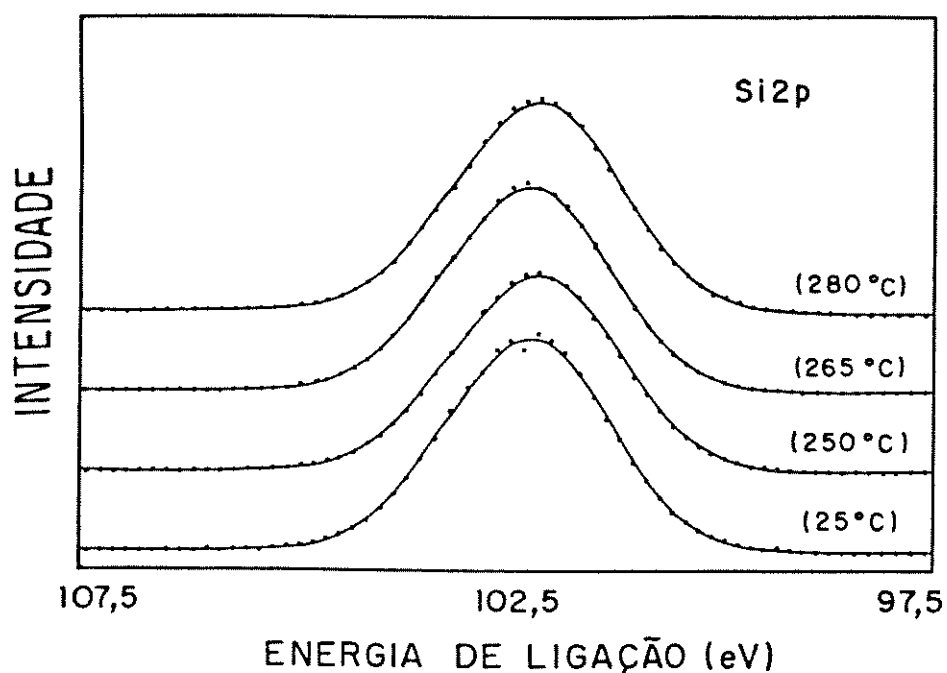


Figura 3.30- Energia de ligação de Si2p em filme de silicona original e aquecido nas diversas temperaturas.

Tabela 3: Constituição elementar de superfície de filmes de PDMS

Temperatura de aquecimento (°C)	Razões Atômicas		
	O/C	Si/C	Si/O
25	0,465	0,500	1,075
250	0,480	0,520	1,083
265	0,500	0,540	1,080
280	0,540	0,560	1,037

razões atômicas entre os elementos constituintes dos filmes de silicona, obtidas da integração das curvas experimentais.

Considerando a existência de grupos D e Q na superfície das amostras originais examinadas por XPS e as relações obtidas na Tabela 3, podemos relacionar os grupos às frações elementares da seguinte maneira: a relação Si/O em amostras originais, corresponde à soma

de grupos D e Q. No caso do grupo D a relação Si/O é igual a 1, enquanto que a relação C/O é igual a 2. Considerando o grupo Q temos: a relação Si/O é igual a 1/2, enquanto que a relação C/O é igual a zero. Portanto podemos montar as seguintes equações:

$$\text{Si/O} = 1,075 = D + Q/2$$

$$\text{C/O} = 2,151 = 2D$$

A solução desse sistema indica que a participação de grupos Q na superfície é praticamente nula. Por outro lado, o erro estimado em medidas de XPS é da ordem de 10 a 20%. Portanto, podemos dizer que a participação de sílica na superfície é mínima e que a superfície de filmes de silicona sem tratamento térmico é essencialmente formada por dimetilsiloxano (Si/C= 0,5).

Tabela 4- Energia de ligação dos átomos que compõem o polímero.

Temperatura das amostras (°C)	Energia* de ligação (±0,2eV)		
	C1s	O1s	Si2p
25	284,6	532,1	102,1
	<2,1>**	<1,9>	<2,2>
250	284,6	532,2	102,0
	<2,1>	<1,9>	<2,2>
265	284,6	532,2	102,3
	<2,1>	<1,8>	<2,2>
280	284,6	532,3	102,3
	<2,1>	<1,9>	<2,2>

* Energias de ligação calibradas adotando o valor de 284,6 eV para C1s.

** <largura à meia altura em eV>

Os valores da energia de ligação de cada elemento bem como a largura à meia altura de cada distribuição espectral estão mostrados na Tabela 4.

Verifica-se que os valores medidos tanto para as energias de ligação quanto para as larguras à meia altura nas diversas temperaturas não sofrem variações significativas, indicando a boa qualidade das medidas.

O tratamento térmico de filmes de silicona provoca a volatilização de oligômeros cíclicos num primeiro estágio. Posteriormente, ocorre oxidação e formação de grupos silanóis. Essas considerações obtidas através dos espectros RMN, para o volume do filme de silicona, valem também para a superfície desses filmes quando examinados por XPS. Apesar do erro já mencionado, a tabela 3 expressa a tendência à oxidação através do aumento progressivo na relação O/C com a elevação da temperatura.

Considerando os valores de energia para o nível 2p do silício em sílica (103,5 eV)[111] e em Me_2SiO_n (102,8 eV)[112] e considerando o erro estimado em nossos experimentos ($\pm 0,2$ eV), seria possível distinguir um espectro característico de sílica do de silicona. Entretanto, tentativas no sentido de se efetuar a desconvolução dos espectros para ajustar esses valores mostraram ser impossível distinguir sinais de sílica do de siloxano. A explicação para esse fato reside na pequena quantidade de sílica na região da superfície que é amostrada por ESCA (25Å).

3.7.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM PDMS

O difratograma de um polímero, no qual os átomos são mantidos juntos por uma sucessão de ligações químicas, permite o cálculo das distâncias interatômicas que oscilam em torno de um valor médio, que reflete a distância média entre as moléculas. Embora um polímero amorfo seja desordenado, o padrão do difratograma será governado pelo comprimento das ligações e valores dos ângulos em uma unidade repetitiva de uma dada conformação da cadeia polimérica. O valor médio obtido a partir do difratograma de um polímero amorfo será único devido à configuração e conformação do polímero [113].

O uso de técnicas de difração de raios-x em alto ângulo (difratometria convencional) e de espalhamento a baixo ângulo, com o objetivo de estudar a organização estrutural dos filmes de sílica, não forneceu curvas que pudessem ser tratadas matematicamente. Na difratometria a alto ângulo, as curvas foram obtidas para ângulos 2θ entre 3 e 30°, onde se observou uma banda de baixa intensidade entre 10 e 14°, aproximadamente. Em experimentos a baixo ângulo, utilizando anodo rotativo e detetor sensível à posição não se obteve curvas de espalhamento. Essas observações foram realizadas em filmes de sílica original e tratados a 250 e 280°C.

3.7.4.1 - Difração de raios-x pelo método de Laue

O uso da técnica de difração de raios-x por transmissão[114] forneceu um diagrama com dois halos difusos concêntricos (Figura 35a). O segundo halo é visível apenas no filme revelado. O halo mais interno

permite que a distância média entre cadeias do polímero seja calculada.

Seguindo a geometria da Figura 2.4 da seção 2.11, temos:

$$\lambda_{cu} = 1,54\text{\AA}$$

$$\text{tg}2\theta = r/D$$

onde r é o raio do halo medido no negativo da Figura 3.31a e D é a distância da amostra ao filme fotográfico.

$$r = 11\text{mm}$$

$$D = 50\text{mm}$$

$$\text{portanto } \theta = 6,21^\circ$$

Usando a relação de Bragg : $\lambda = 2d\text{sen}\theta$, teremos:

$$d = 7\text{\AA}$$

A distância de $7\text{\AA}$ deve ser entendida como a distância média entre as cadeias de siloxano. A grande largura espectral observada no diagrama de Laue mostra que essa distância varia consideravelmente. A microdensitometria do filme obtido pelo método de Laue (Figura 3.31b) permite uma estimativa da largura à meia altura do halo. O valor obtido foi de 4° , isto significa que a distância entre as cadeias siloxano está na faixa de 6 a $8,5\text{\AA}$.

Filmes tratados a 250 e 280°C renderam diagramas semelhantes àqueles obtidos de filmes originais, o que indica que nestas amostras não há mudança significativa no empacotamento das cadeias de polisiloxano.

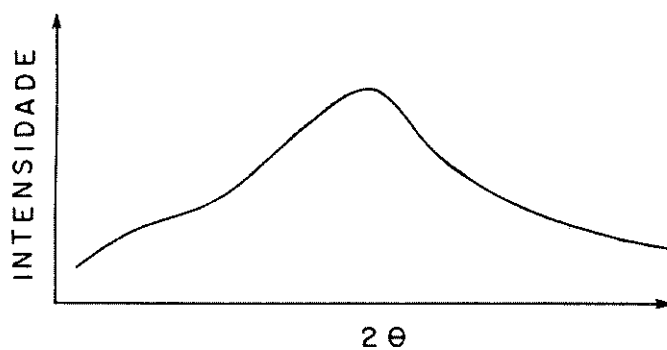
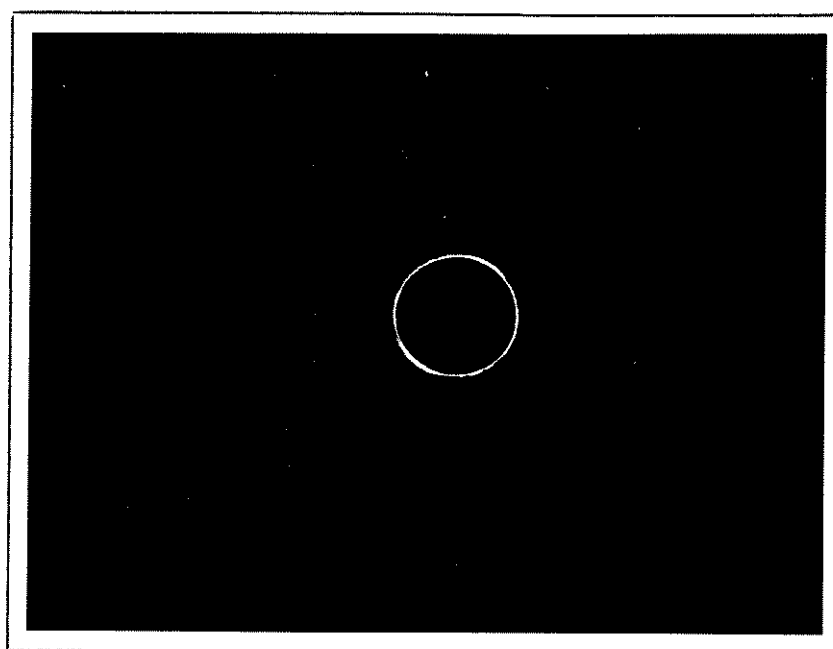


Figura 3.31- (a) Diagrama de Laue por transmissão, obtido de filme de sílica sem tratamento térmico. (b) Traçado obtido por microdensitometria do diagrama.

3.8 - SORÇÃO DE SOLVENTES POR POLÍMEROS.

A sorção de um líquido de baixo peso molecular por um polímero provoca intumescimento. Esse processo

não se limita à penetração de uma quantidade de solvente, envolvendo apenas o preenchimento de cavidades ou poros, mas é acompanhado por mudanças nas interações inter e/ou intramoleculares[115].

A capacidade de polímeros serem dissolvidos ou intumescidos é determinada por vários fatores[116], entre os quais se destacam: a) a natureza química do polímero e do solvente e b) o grau de reticulação da cadeia polimérica; o aumento da densidade de reticulação em um polímero provoca uma diminuição na sua capacidade de absorver um líquido de baixo peso molecular.

3.8.1 - Natureza química do polímero e do solvente

A solubilidade mútua de substâncias depende de suas composições químicas. Quantitativamente, a solubilidade de um componente em outro é governada pela equação da energia livre de mistura:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4)$$

onde ΔG_m é a mudança na energia livre de Gibbs da mistura, T é a temperatura absoluta, ΔS_m é a entropia de mistura e ΔH_m é a entalpia de mistura. Um valor negativo de ΔG_m indica que o processo de miscibilização ocorre espontaneamente. O termo $T\Delta S_m$ é sempre positivo pois há um aumento na entropia quando ocorre a mistura. O sinal de ΔG_m pode ser positivo ou negativo dependendo da entalpia de mistura.

O calor de dissolução é usualmente positivo, constituindo-se em um fator oposto à mistura. Exceções ocorrem quando duas espécies em questão atraem-se de alguma maneira, ou por terem polaridade diferente, ou

por diferenças no caráter ácido ou básico ou ainda por pontes de hidrogênio[116].

Hildebrand e Scott[117] propuseram que:

$$\Delta H_m = V_m [(\Delta E_1/V_1)^{0,5} - (\Delta E_2/V_2)^{0,5}]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (5)$$

onde V_m é o volume total da mistura, ΔE representa a energia de vaporização de cada substância formando um gás à pressão zero (moléculas separadas infinitamente) e V é o volume molar dos componentes para as espécies 1 e 2. A quantidade ϕ representa a fração volumétrica do componente 1 ou 2 na mistura. A quantidade $\Delta E/V$ representa a energia de vaporização por cm^3 , que é chamada de densidade de energia coesiva. Por convenção, o componente 1 é o solvente e o 2 é o polímero. A equação (5) também fornece somente valores positivos para ΔH_m , uma limitação séria na teoria. Entretanto, desde que a maioria das soluções poliméricas têm calor de mistura positivo, a teoria encontra muitas aplicações.

A raiz quadrada da densidade de energia coesiva é conhecida como parâmetro de solubilidade:

$$\delta = (\Delta E/V)^{0,5} \quad (6)$$

Assim, o calor de mistura de duas substâncias depende da diferença $(\delta_1 - \delta_2)^2$. Numa forma mais geral o parâmetro de solubilidade inclui a participação de três componentes: δ_d , devido a forças dispersivas; δ_p devido a forças polares e δ_h devido a pontes de hidrogênio. A forma final do parâmetro de solubilidade fica dada por:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (7)$$

3.8.2 - Sorção de solventes por PDMS

A Figura 3.32 apresenta os coeficientes de sorção de líquidos em filmes de PDMS aquecidos a 280°C, em diferentes tempos de aquecimento.

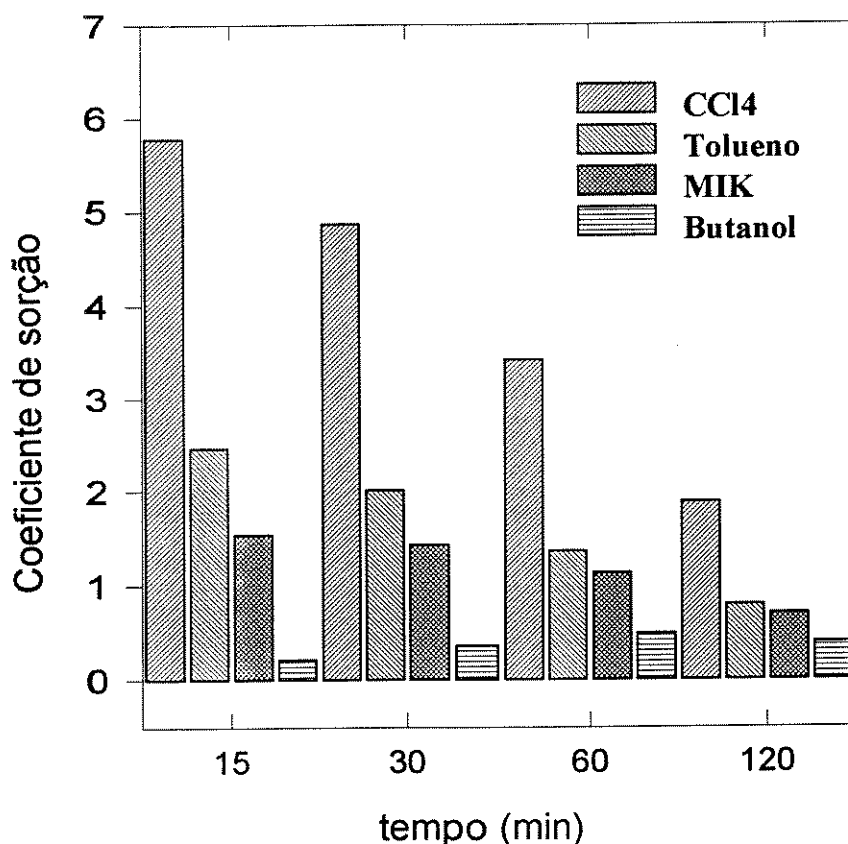


Figura 3.32- Sorção de solventes por filmes de PDMS aquecidos a 280°C, em diferentes tempos.

Verifica-se que a capacidade de sorver solventes apolares como o tetracloreto de carbono e tolueno diminui na medida em que os tempos de aquecimento aumentam. No caso de metilisobutilcetona, as diferenças tornam-se significativas aos 60 minutos de aquecimento.

Entretanto, a capacidade de sorção desses três solventes decresce continuamente até o tempo de 120 minutos de aquecimento. Por outro lado, a sorção de butanol segue um padrão diferente: até 60 minutos de aquecimento a 280 °C, a capacidade de sorção dos filmes atinge um máximo e em seguida diminui até tempos de aquecimento de 120 minutos.

Fixando o tempo de aquecimento em 120 minutos e variando a temperatura de aquecimento (Figura 3.33), observa-se que até a temperatura de 250°C as sorções de tolueno e metilisobutilcetona não sofrem variações significativas, ao passo que tetracloreto de carbono sofre uma leve diminuição, enquanto que butanol sofre um ligeiro aumento.

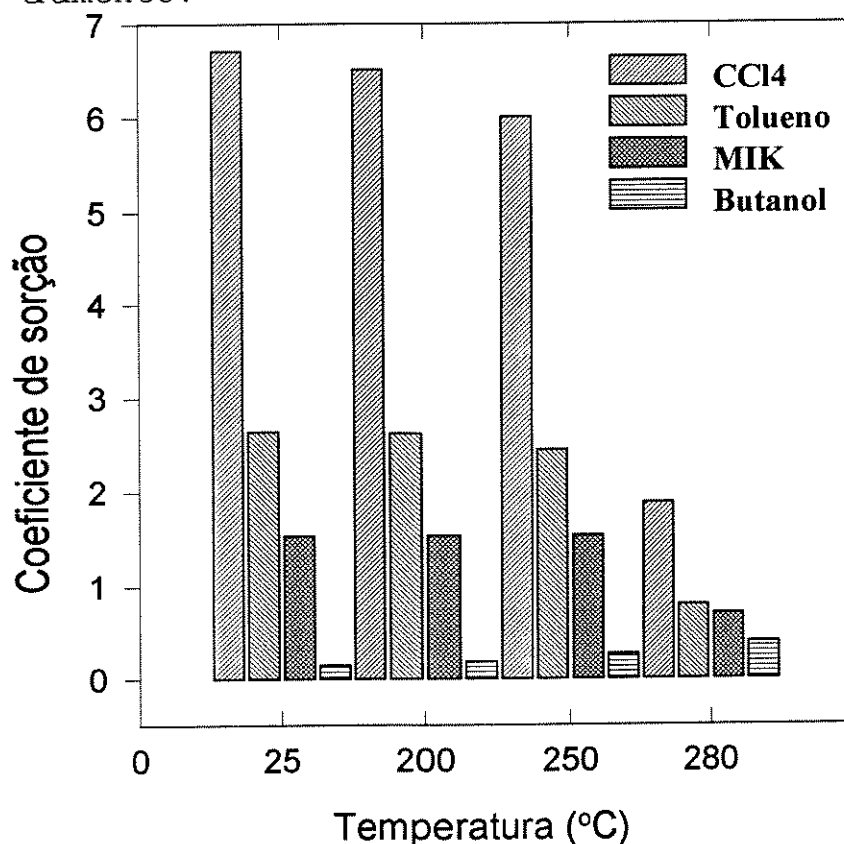


Figura 3.33- Sorção de solventes por filmes de PDMS, aquecidos em diferentes temperaturas, por duas horas.

A 280°C as mudanças são mais significativas: tetracloreto de carbono, tolueno e metilisobutilcetona sofrem decréscimo, enquanto que butanol sofre acréscimo quanto à capacidade de sorção.

Os ensaios de sorção também foram realizados com etanol e água, que apresentaram coeficientes de sorção muito baixos e por isso estão mostrados separadamente na Tabela 5.

Tabela 5: Coeficiente de sorção de etanol e água em filmes de PDMS

Temperatura (°C)	coeficiente de sorção	
	etanol	água
25	0,0176*	0,000
200	0,0179	0,000
250	0,0223	0,0022
280	0,1151	0,0039

* $\pm 0,0001$

A tabela 5 mostra que etanol segue aproximadamente o mesmo padrão de sorção verificado para butanol, entretanto os valores dos coeficientes de sorção são bem menores.

O aquecimento a 280°C em diferentes tempos, bem como o aquecimento por 2 horas em diferentes temperaturas, demonstraram que filmes de PDMS tratados termicamente podem aumentar ou diminuir o poder de sorção, dependendo do solvente utilizado.

Um polímero com reticulado tridimensional tal como uma borracha vulcanizada, embora incapaz de se dispersar completamente pode sorver uma grande quantidade de líquido. Quando o intumescimento ocorre,

as cadeias assumem uma conformação alongada e uma força elástica restauradora desenvolve oposição ao processo de intumescimento. O sistema entra em equilíbrio quando a força que provoca o intumescimento iguala-se à força restauradora[117]. Essas considerações constituem a essência da teoria de intumescimento proposta por Flory e Rehner[118] que não considera as interações específicas entre o solvente e o polímero. Yen e Eichinger[119] demonstraram que a teoria proposta por Flory e Rehner continha falhas por não considerar as interações entre o solvente e o polímero. Em trabalho mais recente, Zhao e Eichinger[120] demonstraram que os efeitos das interações de vários solventes com PDMS influem diretamente no módulo de dilatação, que por sua vez é definido em função da atividade química do solvente sobre o polímero. Com base no trabalho de Yen e Eichinger, Panoyiotou e Sanchez[121] desenvolveram um estudo teórico chegando a uma equação de estado que descreve o comportamento das cadeias em uma borracha intumescida. O estudo de uma malha polimérica com vistas à determinação do peso molecular entre os nós da rede (M_c) pode ser realizado considerando o equilíbrio e a cinética de intumescimento. As determinações foram realizadas a partir do conhecimento prévio do peso molecular do polímero envolvido[122].

Embora o experimento aqui realizado não permita o cálculo de M_c , pode-se, através da análise dos parâmetros de solubilidade e do coeficiente de intumescimento, caracterizar a malha polimérica.

A borracha de silicona tem um caráter de baixa polaridade[18] e parâmetro de solubilidade de 7,3[83]. Entre os solventes usados, o solvente apolar com parâmetro de solubilidade mais próximo ao da silicona é o tetracloreto de carbono ($\delta = 8,6$), por isso filmes de

PDMS são fortemente intumescidos por CCl_4 . Na medida em que a temperatura de tratamento aumenta, o coeficiente de sorção diminui. Esse comportamento é verificado também para o tolueno ($\delta = 8,9$) e a MIK ($\delta = 8,4$). Embora o parâmetro de solubilidade de MIK esteja mais próximo ao da sílica, o da MIK tem uma forte componente polar que justifica que o intumescimento seja menor.

A pequena diminuição no coeficiente de sorção de CCl_4 , tolueno e MIK verificada em filmes aquecidos até 250°C , associada às observações realizadas durante os ensaios mecânicos (preservação das propriedades elásticas) juntamente com o aparecimento de grupos silanóis e outros, evidenciadas por espectroscopia NMR, corroboram a hipótese de que o processo de sorção em filmes aquecidos a 250°C , é governado muito mais pelo aparecimento de novos grupos do que pelo aumento no grau de reticulação da borracha. Dessa forma justifica-se o aumento do coeficiente de sorção de butanol que é polar e por isso teria a sua afinidade à sílica aumentada.

Filmes de sílica aquecidos a 280°C por duas horas possuem uma quantidade de novos grupos polares ainda maior do que aquela criada a 250°C , favorecendo as interações entre o filme e butanol. A diminuição do coeficiente de sorção de CCl_4 e tolueno deve ser justificada pelo aumento significativo no grau de reticulação do filme de PDMS, já que nessa temperatura a borracha torna-se quebradiça.

Os histogramas das Figuras 3.32 e 3.33 mostram claramente o compromisso existente entre a temperatura e o tempo de tratamento sobre as propriedades finais da borracha. Tratamento térmico em tempos de 15 minutos a 280°C podem conduzir aos mesmos efeitos verificados em

filmes de silicona tratados por 2 horas a 250°C.

3.9 - PERMEABILIDADE EM FILMES DE PDMS

O processo de permeação através de polímeros não-porosos é geralmente explicado em termos do modelo solução-difusão[123]. Esse modelo postula que a permeação de um gás ou vapor através de um filme polimérico ocorre em três estágios: (1) sorção no polímero; (2) difusão através do polímero e (3) desorção na face oposta. Consequentemente, a permeabilidade (P) é dada pela combinação da difusividade do gás (D) dissolvido no polímero e seu gradiente de concentração, o qual é proporcional à solubilidade (S) no polímero, valendo a seguinte relação[124]:

$$P=D.S \quad (8)$$

Existem várias técnicas para se determinar o coeficiente de difusão, fundamentadas na primeira lei de Fick. Por exemplo, em uma técnica uma membrana de espessura (x), tem suas superfícies em (x = 0) e (x = 1) mantidas em contato com concentrações constantes (C1) e (C2) da espécie que difunde respectivamente. No início do experimento, o fluxo e a concentração do permeante na membrana variam com o tempo. Estabelecido o equilíbrio, a concentração muda linearmente através da membrana, de (C1) para (C2). A primeira lei de Fick estabelece que o fluxo do material difundido na membrana através da unidade de área com o tempo é dado por:

$$J=D(C1-C2)/x \quad (9)$$

O experimento de determinação de permeabilidade tem por objetivo comparar os filmes tratados nas diversas temperaturas, relacionando-os aos solventes utilizados. A base de comparação é a perda de massa de solvente, em função do tempo, no sistema experimental descrito na secção 2.13.

A Figura 3.34 mostra gráficos de massa reduzida em função do tempo para os diversos solventes utilizados, em filmes de PDMS sem tratamento térmico.

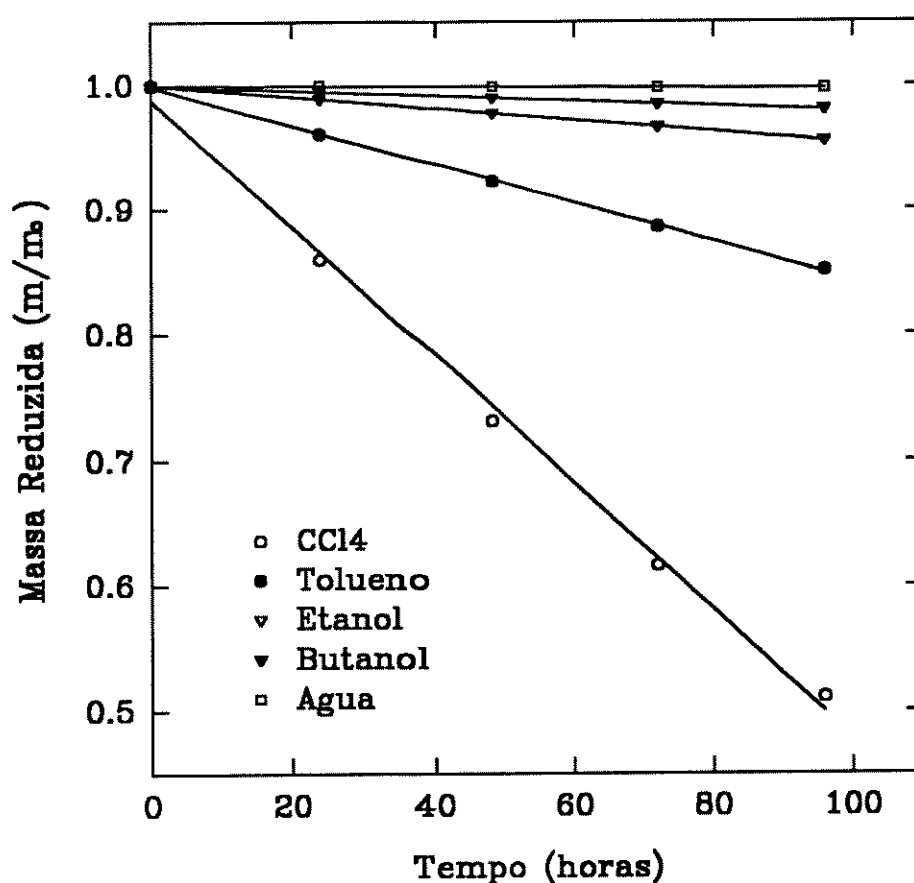


Figura 3.34- Variação da massa reduzida de frascos fechados com filmes de PDMS sem aquecimento, com o tempo, para diversos solventes.

Nota-se que a taxa de perda de massa (ou a permeabilidade) segue a seguinte ordem decrescente: CCl₄; tolueno; etanol; butanol; água. Considerando que a sequência decrescente observada em experimentos de sorção foi: CCl₄; tolueno; butanol; etanol; água; verifica-se uma inversão nas posições ocupadas por butanol e etanol. Essa inversão pode ser atribuída ao coeficiente de difusão, que deve ser maior para o etanol do que para o butanol.

Quando os filmes de PDMS são tratados por aquecimento a 250°C por 2 horas, verifica-se um pequeno aumento na taxa de perda de massa na maioria dos líquidos utilizados, mas no caso do butanol e da água não há variações significativas (Tabela 7). No caso de filmes de PDMS tratados a 280°C por 2 horas, verifica-se uma diminuição na taxa de perda de massa do tetracloreto de carbono e tolueno. Não se observa variações significativas no caso do butanol e da água, que aumentam pouco.

Tabela 7 - Velocidade de perda de massa através de filmes de PDMS (10⁻³g/h).

Temperatura (°C)	Solventes				
	CCl ₄	tolueno	etanol	butanol	água
25	5,09	1,55	0,46	0,20	0,03
250	5,17	1,61	0,52	0,20	0,03
280	4,17	1,42	0,49	0,21	0,04

Como já foi mencionado na secção anterior, o aquecimento de filmes de sílica a 250°C por duas horas, permite a volatilização de pequenos oligômeros

cíclicos e a concomitante formação de grupos ativos. Nessa temperatura de aquecimento ocorrem a diminuição do coeficiente de sorção e o aumento da permeabilidade a solventes apolares.

A sorção depende da afinidade entre o solvente e o polímero, enquanto que a permeabilidade está relacionada com o coeficiente de difusão (D) e a solubilidade das moléculas de solvente no polímero. Podemos propor a seguinte explicação, para o comportamento observado: a volatilização de oligômeros cíclicos faz com que ocorra um aumento no volume livre da malha polimérica, o que permite um aumento do coeficiente de difusão. Por outro lado, a formação de grupos ativos deve diminuir a solubilidade dos líquidos apolares no PDMS. Como a permeabilidade é dependente dessas duas grandezas, presume-se que o aumento no coeficiente de difusão deve ser mais significativo que a diminuição na solubilidade.

No caso de filmes aquecidos a 280°C, ocorre aumento no coeficiente de sorção de butanol e diminuição da permeabilidade aos solventes apolares. Esse resultado é consistente com duas transformações: o aumento no grau de reticulação do PDMS e o aumento de sua polaridade.

4. DISCUSSÃO FINAL

4.1- Filme de PDMS original

O material de partida para obtenção de filmes de PDMS, estudados no presente trabalho, pode ser descrito quimicamente como consistindo de oligômeros com finais de cadeias formados por grupos silanóis, um agente reticulador e um catalisador, misturados em um único volume. A reação que melhor descreve o processo de formulação e posterior reticulação está mostrada na Figura 4.1. Quando o agente reticulador usado é o metiltriacetoxisilano, a reação ocorre com grupos silanóis rendendo um polímero estável com terminação acetoxi (que corresponde à goma fornecida pelo fabricante)[125]. Quando esse produto é exposto à umidade atmosférica, alguns grupos acetoxi são hidrolisados, produzindo grupos silanóis que então condensam com grupos acetoxi restantes para formar um material reticulado.

A malha polimérica formada por esta reação pode ser visualizada como uma rede entrelaçada com os pontos de reticulação formados por ligações silício-oxigênio. Entretanto, o reforço dessa rede é feito pela sílica amorfa, que por sua vez, possui uma grande quantidade de sítios ativos. Quando adicionada ao polímero, essa sílica fornece múltiplas possibilidades de ancoramento das cadeias de polidimetilsiloxano, criando uma rede polimérica que pode ser representada pela Figura 4.2.

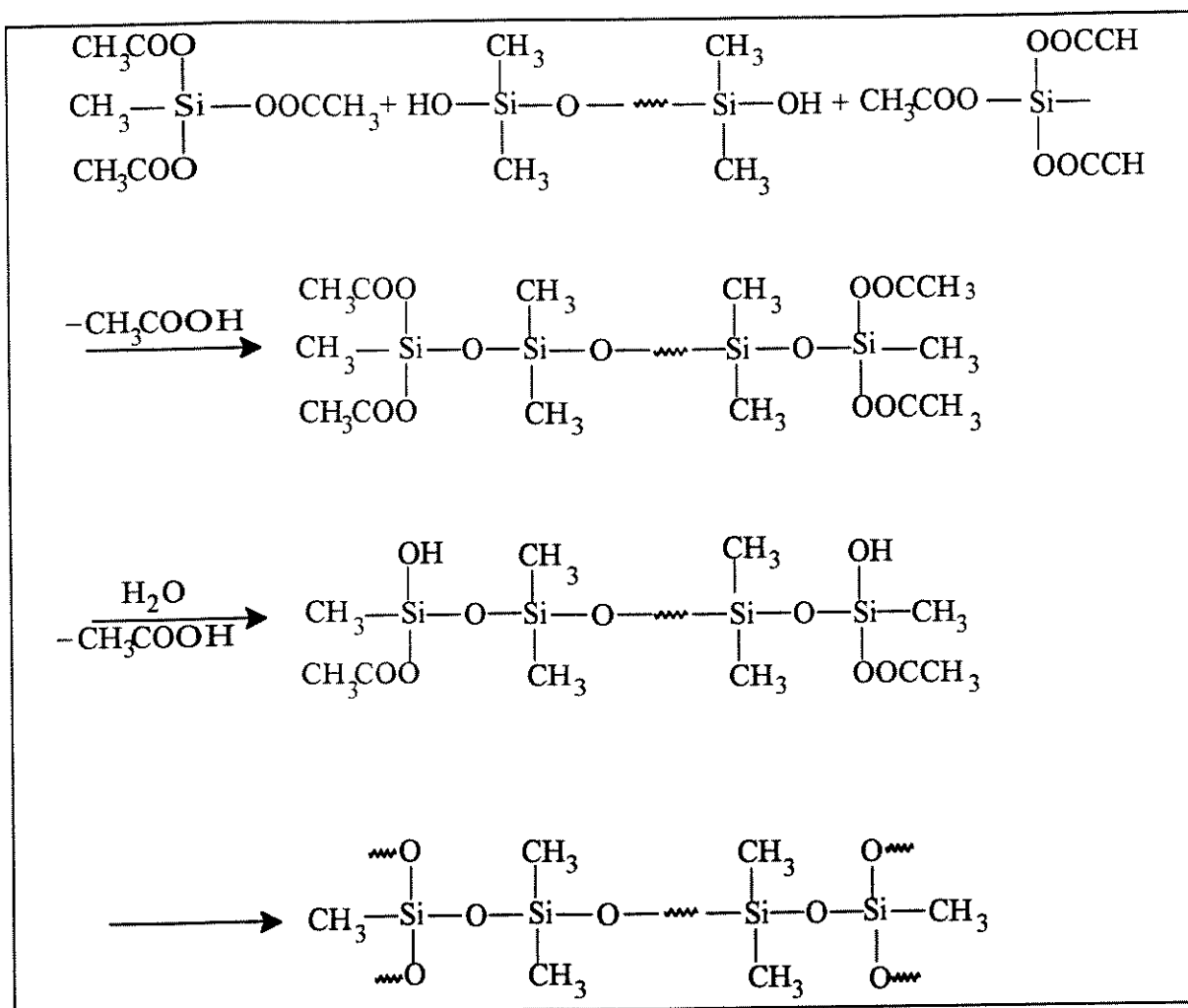


Figura 4.1- Reação de polimerização na formação de filmes de PDMS e consequente eliminação de ácido acético.

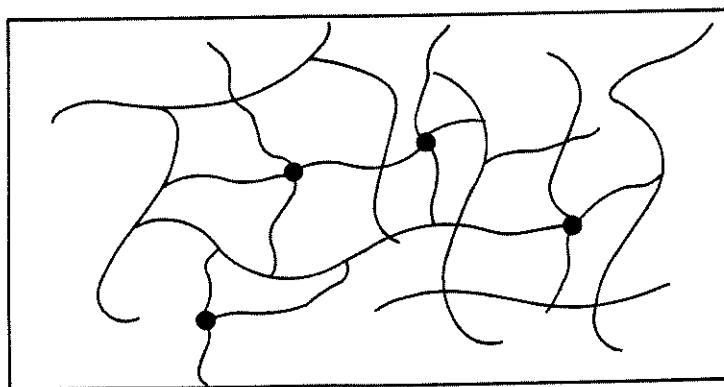


Figura 4.2- Representação de uma rede polimérica de PDMS, mostrando a reticulação das cadeias do polímero e a participação da sílica.

Espectros RMN demonstraram que o filme original é basicamente formado por unidades monoméricas difuncionais (Grupos D), por sílica amorfa e provavelmente por grupos D cíclicos, enquanto a espectrofotometria de fotoelétrons mostrou que a superfície dos filmes é essencialmente formada por poli(dimetilsiloxano)s. Portanto, a região de interesse em mecanismos de superfície em PDMS (ou seja, uma camada com poucos nanômetros de espessura) é constituída por cadeias de polidimetilsiloxano onde os grupos laterais (metila) formam um revestimento sobre a cadeia principal, como descrito por Pearce[126].

4.2- Filmes de PDMS aquecidos a 250°C.

Quando filmes de PDMS são aquecidos a 250°C por duas horas, é possível soldar um filme ao outro. Esse fenômeno de autoadesão, incomum em borrachas reticuladas, pode ser explicado considerando as seguintes observações:

- i) A superfície de filmes de PDMS é rugosa, apresentando a formação de vales e elevações. Quando se sobrepõem dois filmes de PDMS, é possível estabelecer um certo número de pontos de contato entre as superfícies;
- ii) O aquecimento a 250°C por duas horas provoca um aumento na mobilidade das cadeias ao mesmo tempo em que cria novos grupos tais como DOH e T.
- iii) A criação desses grupos ocorre às custas do rompimento de ligações Si-O e Si-C.
- iv) Cisões dessa natureza podem dar origem a oligômeros cíclicos e lineares que podem volatilizar causando uma perda de massa, verificada por TGA, da ordem de 2%. Como as propriedades mecânicas não sofrem alterações, devemos

considerar que os oligômeros volatilizados pouco contribuem para as propriedades elásticas do polímero. A volatilização desses oligômeros também pode provocar um aumento no volume livre da malha polimérica, permitindo que ocorra um aumento na velocidade de difusão de solventes apolares. Por outro lado, o polímero tratado termicamente é menos intumescido por solventes apolares, demonstrando que: i) a criação de grupos polares no interior do polímero reduz a sorção desses solventes; ii) pode também ocorrer um pequeno aumento no grau de reticulação.

A interface entre as superfícies mantidas em contato durante o processo de soldagem pode ser representada pela Figura 4.3:

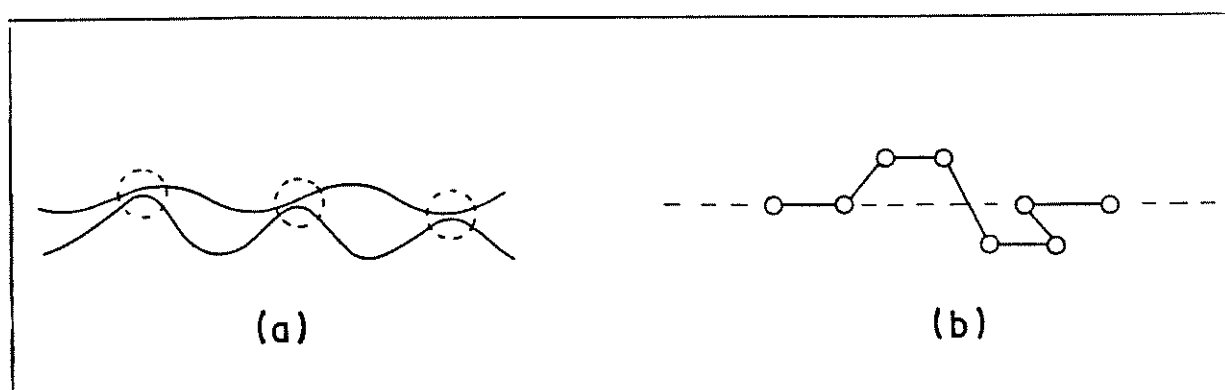


Figura 4.3- (a) interface entre dois filmes de PDMS. O círculo pontilhado corresponde a uma região de menor distância entre as cadeias. (b) ilustração de um movimento do tipo "crankshaft": as cadeias movem-se em torno de um eixo.

Durante o aquecimento, os grupos ativos formados pela abertura de ligações Si-O e os grupos silanóis, próximos à interface (círculo pontilhado na Figura 4.3) podem difundir e se recombinar. A recombinação desses

grupos é facilitada pelas mudanças conformacionais em PDMS, por exemplo através de movimentos do tipo "crankshaft"[127] (eixo de comando de válvulas), em que um segmento de cadeia como aquele mostrado na Figura 4.3b se move até atingir a interface e recombinar. Contribuem também para o processo de soldagem os oligômeros cíclicos e lineares que podem difundir através da rede polimérica e recombinar na interface; a difusão deve contribuir tanto quanto a reptação de elementos de cadeia semi-liberados pela abertura de ligações Si-O, que fariam o papel dos "stickers" de Leibler. No interior do polímero e em regiões fora do círculo pontilhado na Figura 4.3a, deve ocorrer um processo de abertura de cadeias, reptação e recombinação, entre oligômeros cíclicos, lineares e finais de cadeias que se desprendem parcialmente da malha polimérica.

No caso das fraturas interfaciais ocorridas durante os ensaios mecânicos, propomos que elas ocorram devido ao número reduzido de pontos de contato entre as superfícies. Integrando as curvas do gráfico de tensão versus elongação da Figura 3.15, pode-se obter os valores para a energia de ligação em cada tempo de tratamento da junta (Figura 4.4):

Observa-se um aumento não linear, na energia de ligação entre as faces que compõem a junta, com o aumento progressivo do tempo de aquecimento.

Considerando que: a) a fratura interfacial é consequência do rompimento de ligações Si-O, e que tais ligações possuem uma energia de ligação de 445kJ/mol; b) apenas as mais externas das cadeias de siloxano, a contar da superfície, estão envolvidas no processo de soldagem e que a distância entre cadeias é de 7Å; c) a densidade do PDMS é de aproximadamente 1g/cm³, teremos:

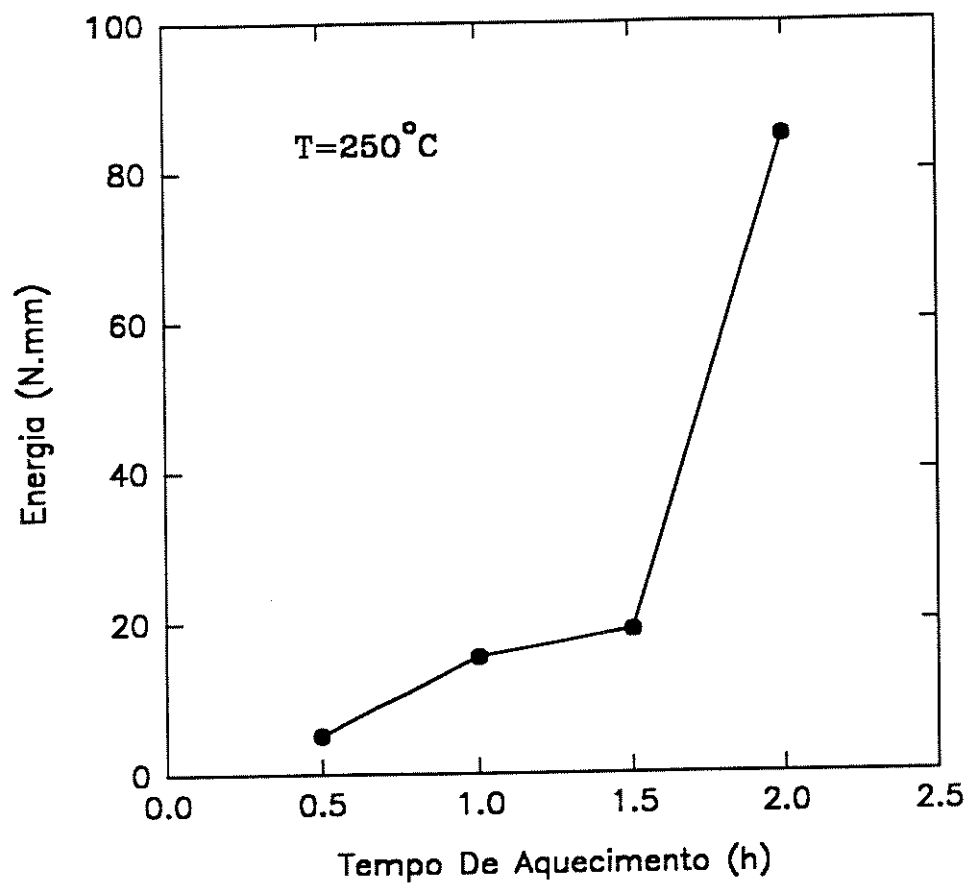


Figura 4.4- Energia de ligação das juntas aquecidas a 250°C em diferentes tempos de aquecimento: (A) 0,5h, (B) 1,0h, (C) 1,5h e (D) 2 horas.

i) o volume envolvido no processo de soldagem:

$$d=7\text{\AA}$$

$$A=0,25\text{cm}^2$$

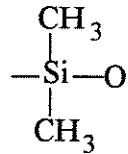
$$\text{portanto } V=3,5\times 10^{-8}\text{cm}^3$$

$$\text{como } \rho=m/V$$

$$m=3,5\times 10^{-8}\text{g}$$

ii) Número de grupos na superfície:

O grupo envolvido na soldagem é:



$$M=74\text{g/mol}$$

portanto o número de grupos disponíveis (N_d) para efetuar a ligação entre as superfícies será:

$$N_d = \frac{3,5 \cdot 10^8}{74/6,02 \cdot 10^{23}}$$

portanto $N_d=2,85 \times 10^{14}$ grupos em $0,25\text{cm}^2$.

iii) Pode-se calcular a quantas ligações SiO rompidas corresponde a energia de ruptura das juntas preparadas em vários tempos de aquecimento:

a) aquecimento de 0,5 hora:

$$E=5,88\text{Nmm}=0,588 \times 10^{-5}\text{kJ}$$

$$N_1 = \frac{0,588 \cdot 10^{-5}}{445/6,02 \cdot 10^{23}}$$

$N_1=7,95 \times 10^{15}$ ligações SiO rompidas

b) aquecimento de 1,0 hora:

$$N_2=1,987 \times 10^{17} \text{ ligações}$$

c) aquecimento de 1,5 horas:

$$N_3=2,075 \times 10^{17} \text{ ligações}$$

d) aquecimento de 2,0 horas:

$$N_4 = 1,092 \times 10^{18} \text{ ligações}$$

O número de ligações disponíveis no volume da monocamada interfacial é de $2,85 \times 10^{14}$, enquanto que o menor número de ligações correspondente à energia de ruptura é de $7,95 \times 10^{15}$, em aquecimentos com duração de 0,5 hora. Portanto, a energia gasta para romper as juntas de PDMS, é bem maior do que a energia necessária para romper o número de ligações possíveis na superfície. Essa diferença nos valores da energia pode ser explicada: quando se obtém uma soldagem entre duas peças de PDMS, a junta se comporta da mesma forma que o restante da rede polimérica, isto é, a reticulação efetivada na interface, assim como qualquer outro nó da rede, possui a capacidade de transferir tensão mecânica ao longo da malha polimérica. Consequentemente, cadeias que fazem parte de uma malha pequena, ou seja, uma cadeia que apresente uma distância entre nós da rede inferior às demais cadeias, apresentará maior facilidade em sofrer rupturas. Portanto o fator a influenciar a quantidade de energia gasta além da esperada é a dissipação viscoelástica, que corresponde, à energia dissipada no deslocamento relativo de segmentos de cadeias, seja aqueles ligados pelas duas pontas à rede, seja aqueles que já sofreram desligamento parcial da rede, por ruptura de ligação SiO. Comportamento análogo a este foi verificado por Gent e Patrich[128], em ensaio mecânico de descolamento (Peel test) em juntas adesivas de copolímero butadieno/estireno em substratos rígidos. Os valores calculados teoricamente só se aproximam dos

valores experimentais quando a energia dissipada é incluída nos cálculos[129].

4.3- Filmes de PDMS aquecidos a 280°C

O aquecimento de filmes de PDMS a 280°C por duas horas faz com que estes percam as suas propriedades elásticas, tornando-se quebradiços. As informações obtidas através das técnicas espectrométricas mostram a formação de vários novos grupos químicos no polímero. Por outro lado, a microscopia de força atômica mostra um achatamento na superfície do filme de PDMS, enquanto a microscopia eletrônica de varredura mostra que a morfologia das superfícies de fratura apresentam um padrão morfológico único e diferente daqueles observados em filmes aquecidos até 250°C. A formação de grupos polares provoca um aumento nas interações com solventes polares e diminuição na capacidade de sorver grupos apolares. A permeabilidade dos filmes também diminui. Essas informações conduzem à conclusão de que há também um aumento significativo no grau de reticulação da borracha. Os fenômenos observados no presente trabalho, demonstraram a possibilidade de soldar filmes de PDMS reticulado, aquecendo-os numa faixa estreita de temperatura. Certamente será possível acelerar essas reações bem como diminuir a temperatura da janela de termoplasticidade de sílica, usando catalisadores de formação e de abertura de ligações siloxano, ácidos ou básicos. Uma das possibilidades, por exemplo, seria o uso de hidróxido de potássio, que promove o rearranjo de cadeias de siloxano como foi mostrado por Osthoff[130].

CONCLUSÕES

Filmes de polidimetilsiloxano sofrem estruturação durante a polimerização. A morfologia da superfície desses filmes apresenta-se homogênea e independe da temperatura de cura, na faixa de 20 a 50°C. O tempo para polimerização completa de filmes com espessura de 330 μ m à temperatura ambiente é de aproximadamente uma semana, e a superfície é essencialmente formada por dimetilsiloxano.

O aquecimento de filmes na temperatura de 200°C não provoca alterações na malha polimérica. Quando aquecidos a 250°C por 2 horas, esses filmes podem sofrer autoadesão, soldando uma superfície à outra, sem que ocorra perdas nas propriedades mecânicas da borracha.

A soldagem entre duas borrachas reticuladas é resultado de: i) abertura de elos de cadeias Si-O; ii) movimento do tipo "crankshaft" na superfície; iii) difusão de grupos ativos formados devido ao aquecimento; iv) difusão de oligômeros lineares e cíclicos; v) recombinação desses grupos na interface.

Embora ocorra aumento no volume livre da borracha quando a mesma é aquecida, isso não contribui para o aumento da capacidade de sorção de grupos apolares, devido a criação de grupos silanóis. Por outro lado, esse mesmo fenômeno implica em aumento na taxa de permeabilidade em solventes apolares.

Filmes aquecidos a 280°C por 2 horas sofrem uma perda de massa da ordem de 6% e o polímero perde as suas propriedades elásticas, devido ao aumento no grau de reticulação.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Hardman, B. and Torkelson, A. - Silicones. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Wiley Interscience Publication. **15**: 204-308 (1988).
- [2] Bork, P.G. and Roush, C.W. - Vulcanization of Elastomers. Principles and Practice of Vulcanization of Commercial Rubbers. Chap.11- The Vulcanization of Silicone Rubber. Ed. G. Allinger and I. J. Sjothum 1978.
- [3] Polmanteer, K. E. - Advances in Silicone Rubber Technology. *Handbook of Elastomers*. Ed. Anil K. Bhowmick and H. L. Stephens, 1988.
- [4] Lichtenwalner, H. K and Sprung, M. N.- Silicones. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **12**: 464-569 (1985).
- [5] Nothenberg, M. - Silicones. *Química e Derivados*, **295**: 12-18 (1992).
- [6] Catálogo Informativo sobre o Adesivo/Selante da Dow Corning.
- [7] Brydson, J. A. - Rubbery Materials and their Compounds. Elsevier Science Publishers LTD 1988.
- [8] Hurd, C. B. - Studies on Siloxanes. I. The Specific Volume and Viscosity in Relation to Temperature and Constitution. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**: 364-370 (1946).
- [9] Beshah, K., Mark, J. E. and Ackerman, J. L. - Characterization of PDMS Model Junction and Networks by Solution and Solid-state Silicon 29 NMR Spectroscopy. *J. Polym Sci. Part B: Polym. Phys.*, **24**: 1207-1225 (1986).
- [10] Warrick, E. L, Pierce, O. R., Polmanteer, K. E. and Saam, J. C.. Silicone Elastomer Developments 1967-1977. *Rubber Chem. Technol.*, **52** (3): 437-525 (1979).

- [11] Flory, P. J. - Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- [12] Smith, T. L. - Strength of Elastomers - A Perspective. *Polym. Eng. Sci.*, **17**(3): 129-143 (1977).
- [13] Polmanteer, K. E. and Lentz, C. W. - Reinforcement Studies. Effect of Silica Structure on Properties and Crosslink Density. *Rubber Chem. Technol.*, **48**(5): 795-809 (1975).
- [14] Wagner, M. P. - Reinforcing Silicas and Silicates. *Rubber Chem. Technol.*, **49**(3): 703-774 (1976).
- [15] Garrido, L., Mark, J. E., Sun, C. C., Ackerman, J. L. and Chang, C. - NMR Characterization of Elastomers Reinforced with in Situ Precipitated Silica. *Macromolecules*, **24**: 4067-4072 (1991).
- [16] Ross, S. and Nguyen, N. - Interactions of Poly(dimethylsiloxane) with Lewis Bases. *Langmuir*, **4**: 1188-1193 (1988).
- [17] Yu-Fu, L., Yong-Xia, X., Dong-Peng, X. and Guane-Liang, L. - Surface Reaction of Particulate Silica with Polydimethylsiloxanes - *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**: 3069-3079 (1981).
- [18] Owen, M. J. - Siloxane Surface Activity. Silicon Based Science: A Comprehensive Resource; Zeigler J.M., Fearon, F.G.W. Eds Advances in Chemistry Society 224. Am. Chem. Soc. 1990.
- [19] Mark, J. E. - Conformations and Spatial Configurations of Inorganic Polymers. *Macromolecules*, **11**: 627-633 (1978).
- [20] Flory, P. J. - Statistical Mechanics of Chain Molecules. Chap. V. John Wiley & Sons INC. 1969.
- [21] Mark, J. E. - Silicon-Containing Polymers- Chap. 2 - Silicon Based Science: A Comprehensive Resource; Zeigler J.M., Fearon, F.G.W. Eds Advances in Chemistry Society 224. Am. Chem. Soc. 1990.

- [22] Bordeau, M., Frainnet, E. and Clement, C. - Etude Structurale de Composes Organosilicies par Difusion Rayleigh Depolarisee. IV. Ethers-Oxides, Derives Silicies Oxigenes, Tri-, Tetra--Alkylsilanes et N-Silylamines. *J. Organomet. Chem.*, **229**: 119-129 (1982).
- [23] Bordeau, M. - Etude Structurale de Composes Organosilicies par Difusion Rayleigh Depolarisee. V. Properties Acceptrices D electrons du Silicium dans les Systemes Si-O-C et Si-O-Si. *J. Organomet. Chem.*, **229**: 203-214 (1982).
- [24] Thomas, T. H. and Kendrick, T. C. - Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. I. Thermal Degradation in Controlled Atmospheres. *J. Polym. Sci., A-2*, **7**: 537-549 (1969).
- [25] Kucera, M. and Lanikova, J. - Thermal Stability of Polydimethylsiloxane. II. Formation of Stable Complexes on Basic Active Centers. *J. Polym. Sci.*, **59**, 79-83: (1962).
- [26] Ballistreri, A., Garozzo, D. and Montaudo, G. - Mass Spectral Characterization and Thermal Decomposition Mechanism of Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, **17**: 1312-1315 (1984).
- [27] Kendrick, T. C., Parbhoo, B. and Wite, J. W. - The Chemistry of Organic Compounds. Part 2. Chap. 21- Siloxane Polymers and Copolymers. Patai, S. and Rappoport, Z. (Eds). John Wiley & Sons, 1989.
- [28] Blazsó, M., Gal, E. and Marakovas, N. N. - Thermal Decomposition and Rearrangement of Branched Methylsilxane Oligomers. *Polyedron*, **2(6)**: 455-458 (1983).
- [29] Kucera, M. and Láníková, J. - Thermal Stability of Polydimethylsiloxane I. Deactivation of Basic Active Centers. *J. Polym. Sci.*, **54**: 375-384 (1961).
- [30] Botter Jr., W., Soares, R. F. and Galembeck, F. - Interfacial Reactions and Sef-Adhesion of Polidimethylsiloxanes. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6(7)**: 791-805 (1992).
- [31] Dickstein, W.H., Siemens, R.L. and Hadziloannou, E. - Dynamic Mechanical and Thermogravimetric Analyses of the Effect of Ferric Oxid on the Thermaloxidative Degradation of Silicone Rubber. *Thermochimica Acta*, **166**: 137-145 (1990).
- [32] Dormant, L. M. and Adamson, A. W. - Physical Adsorption Behavior of

Molecular Solids. *J. Colloid Interface Sci.*, 28: 459-465 (1968).

[33] Graham, D. - Physical Adsorption on low Energy Solids, I. Adsorption of Carbon Tetrafluoride, Argon, and Nitrogen on Polytetrafluoroethylene. *J. Phys. Chem.*, 66: 1815-1818 (1962).

[34] Zettlemoyer, A. C., Chand, A. and Gamble, E. Sorption by Organic Substances. I Krypton and Nitrogen on Polyethylene, Nylon and Collagen. *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 2752-2757 (1950).

[35] Adamson, A. W. - Physical Chemistry of Surfaces. Wiley, New York 1976.

[36] Moncrieff, R. W. - Man-Made Fibers. Wiley, New York 1970.

[37] Mittal, K. L. - Ed. Adhesive Joints: Formation, Characteristics and Testing. Plenum Press, New York 1984.

[38] Simionescu, C. I., Denes, F., Macoveanu, M. M. and Negulescu, I. - Surface Modification and Grafting of Natural and Synthetic Fibres and Fabrics under Cold Plasma Conditions. *Makromol. Chem. Suppl.*, 8: 17-36 (1984).

[39] Schonhorn, H. - Polymer Surfaces. Ed. D. T. Clark and W. J. Feast, pp. 213-234, Wiley, New York 1978.

[40] Gregg, S. J. - The Surface Chemistry of Solids. 2nd. ed., Reinhold, New York 1961.

[41] Buchholz, J. C. and Somorjai, G. A. - The Structure of Adsorbed Gas Monolayers. *Acc. Chem. Res.*, 9: 333-338 (1976).

[42] Gregg, S. J. and Sing, K. S. W. - Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd. ed., Academic Press, New York 1982.

[43] Luongo, J. P. and Schonhorn. - Infrared Study of Substrate Effects in the

Surface Region of Polyethylene. *J. Polym. Sci. A-2*, 1649-1658 (1968).

[44] Chalmers, J. M. Gaskin, W. F. and Mackenzie, M. W. - Crystallinity in Poly(aryl-ether-ketone) Plaques Studied by Multiple Internal Reflection Spectroscopy. *Polym. Bull.*, 11: 433-435 (1985).

[45] Baszkin, A., Nishino, N. and Ter-Minassian-Saraga, L. - Solid-Liquid Adhesion of Oxidized Polyethylene Films: Effect of Temperature. *J. Colloid Interface Sci.*, 54: 317-328 (1976).

[46] Witesides, G. M., Mc Carthy, T. J. and Nuzzo, R. - The Organic Surface Chemistry of Polyethylene. Proceedings of the 28th IUPAC Macromolecular Symposium, p.689. Amherst, Massachusetts 1982.

[47] Dwight, D. W. and Riggs, W. M. - Fluoropolymer Surface Studies. *J. Colloid Interface Sci.*, 4: 650-660 (1976).

[48] Peeling, J., Courval, G. and Jazzar, M. S. - ESCA and Contact-Angle Studies of the Surface Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) Film: Photooxidation and Aging. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 22: 419-428 (1984).

[49] Adam, N. K. - The Physics and Chemistry of Surfaces. Dover, New York 1968.

[50] Clark, D. T. - Plenary Lecture: Application of ESCA to Structure and Bonding in Polymers. Characterization of Metal and Polymer Surface (L. H. Lee, Ed.) V. 2, pp. 5-51, Academic Press, New York 1977.

[51] Clark, D. T. - Advances in ESCA Applied to Polymer Characterization. *Pure and Appl. Chem.*, 54: 415-438 (1982).

[52] Clark, D. T. - Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties Eds D. W. Dwight, T. J. Fabish and H. R. Thomas, pp. 247-292, ACS Symposium Series N.162, Washington 1981.

- [53] Berger, L. R. and Sauer, B. B. - Enhanced Segmental Mobility at Polymer Surfaces: Thermally Stimulated Current Studies of Crazed Films. *Macromolecules*, **24**: 2096-2099 (1991).
- [54] Gao, P. and Mackley, M. R. - Surface Treatment of Ultra High Molecular Weight Polyethylene to Enhance Adhesion and Conductivity Properties. *Polymer*, **33**(19): 4075-4080 (1992).
- [55] Brown, H.R. - The Adhesion Between Polymers. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**: 463-489 (1991).
- [56] Waddington, S. and Briggs, D. - Adhesion Mechanism Between Polymer Coatings and Polypropylene Studied by XPS and SIMS. *Polymer Communications*, **32**: 506-508 (1991).
- [57] Siqueira, D. F., Galembeck, F e Nunes, S. P. - Adhesion and Morphology of PVDF/PMMA and Compatibilized PVDF/PS Interfaces. *Polymer*, **32**(6): 990-998 (1991).
- [58] Rouse, P. E. - A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.*, **21**: 1272-1286 (1953).
- [59] de Gennes, P. G. - Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.*, **55**: 572-579 (1971).
- [60] Klein, J - Dynamics of Entangled Linear, Branched and Cyclic Polymers. *Macromolecules*, **19**: 105-118 (1986).
- [61] Doi, M. and Edwards, S. F. - The Theory of Polymer Dynamics, Oxford, Clarendon, 1986.
- [62] Karim, A. , Mansour, A. E. and Felcher, G. P. - Short-time Relaxation at Polymeric Interfaces. *Physical Review B*, **42**(10): 6846-6849 (1990).
- [63] Composto, R. J., Kramer, E. J. and White, D. M. - Reptation in Polymer Blends. *Polymer*, **31**: 2320-2328 (1990).

- [64] Nemoto, N. Kishine, M., Inoue, T. and Osaki, K. - Tracer Diffusion of Linear Polystyrene in Entanglement Networks. *Macromolecules*, **23**, 659-664 (1990).
- [65] Nemoto, N. Kojima, T., Inoue, T., Kishine, M. Hirabayama, T. and Kurata, M. - Self-diffusion and Tracer-diffusion Coefficient and Viscosity of Concentrated solution of Linear Polystyrene in Dibutylphthalate. *Macromolecules*, **22**: 3793-3798 (1989).
- [66] Klein, J. - Macromolecular Dynamics. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **9**: 205-225 (1989).
- [67] Wu, W., Majkrzak, C. F. , Satija, S. K. ,Ankner, J. F. , Orts, W. J. , Satkowski, M. and Smith, S. D. - Polymer Communications, *Polymer*, **33**(23): 5081-5084 (1992).
- [68] Wool, R. P. , Yuan, B. L. and McGarel - Welding of Polymer Interfaces. - *Polymer Engineering and Science*, **29**(19): 1340-1367 (1989).
- [69] Kausch, H. H. - Polymer Fracture, 2nd ed. Springer-Verlag: Berlin, 1987.
- [70] Washiyama, J., Creton, C., Kramer, E. J. - TEM Fracture Studies of Polymer Interfaces. *Macromolecules*, **25**: 4751-4758 (1992).
- [71] Leibler, L., Rubinstein, M. and Colby, H. R. - Dynamics of Reversible Networks. *Macromolecules*, **24**: 4701-4707 (1991).
- [72] deLucca Freitas, L. L. and Stadler, R. - Thermoplastic Elastomers by Hydrogen Bonding. 3. Interrelations Between Molecular Parameters and Rheological Properties. *Macromolecules*, **20**: 2478-2485 (1987).
- [73] Plueddemann, E. P. - Reminiscing on Silane Coupling Agents. *J. Adhesion Sci. Technol.* , **5**(4): 261-279 (1991).
- [74] Scofield, J. H. - Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 abd 1487eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8**: 129-137 (1976).
- [75] Velarde, M. G. and Normand, C.. - Convection. *Sci. Amer.*, **243**: 78-94 (1980).

[76] Windmoller, D - Pervaporação Pressurizada. Tese de Mestrado - Instituto de Química da UNICAMP, 1991.

[77] Sudpita Sinha, B. D. and Gangopadhyay, T. - Natural Rubber-Polystyrene Interpenetrating Networks. Morphology and Mechanical Properties. *Eur. Polym. J.*, **29**(1): 57-61 (1993).

[78] Ning, Y. P., Tang, M. Y., Jiang, C. Y. and Mark, J. E. - Particles Sizes for Reinforcing Silica Precipitated into Elastomers Networks. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**: 3209-3212 (1984).

[79] Sohoni, G. B. and Mark, J. E. - Thermal Stability on In Situ Filled Siloxane Elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**: 1763-1775 (1992).

[80] Watson, J. M. and Payne, P. A. - A Study of Organic Compound Pervaporation through Silicone Rubber. *J. Mem. Sci.*, **4**: 171-205 (1990).

[81] Windmoller, D. and Galembeck, F. - Poly(dimethylsiloxane) Membranes in Water-Ethanol Separation Behavior at Higher Temperatures. *Polymers and Biomaterials.*, 261-265 (1991).

[82] Hayashi, S. and Hayamizu, K. - Spinning Effect on Magic Angle Spinning NMR Spectra of Silicone Rubber. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **64**(4): 1386-1388 (1991).

[83] Tager, A. - Physical Chemistry of Polymers. 2ed. MIR Publishers. Moscow, 1978.

[84] Mogonov, S. N. - Surface Characterization of Materials at Ambient Conditions by Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Atomic Force Microscopy (AFM). *Applied Spectroscopy Reviews*, **28**(1/2): 1-121 (1993).

[85] Meyers, G. F., DeKoven, B. M. and Seitz, J. T. - Is the Molecular Surface of Polystyrene Really Glassy? *Langmuir*, **8**(9): 2330-2335 (1992).

- [86] Gent, A. N. and Tobias, R. H. - Effect of Interfacial Bonding on the Strength of Adhesion of Elastomers. III. Interlinking by Molecular Entanglements. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*, **22**: 1483-1490 (1984).
- [87] Ashmead, B. V. and Owen, M. J. - Adsorption of Polydimethylsiloxanes from Solution on Glass. *J. Polym. Sci. Part A-2*, **9**: 331-343 (1971).
- [88] Perkel, R. and Ullman, R. - The Adsorption of Polydimethylsiloxane from Solution. *J. Polym. Sci.*, **54**: 127-148 (1961).
- [89] Anderson, G. P., Bennett, S. J. and DeVries, K. L. - Analysis and Testing of Adhesive Bonds. Academic Press, N.Y. 1977.
- [90] Smith, A. L. and McHard, J. A. - Spectroscopic Techniques for Identification of Organosilicon Compounds. *Analytical Chemistry*, **31**(7): 1174-1179 (1959).
- [91] Gaboury, S. R. and Urban, M. W. - Quantitative Analysis of the Si-H Groups Formed on Poly(dimethylsiloxane) Surfaces: an ATR FTIR Approach. *Polymer*, **33**(23): 5085-5089 (1992).
- [92] Smith, A. L. - Analysis of Silicones. NY -John Wiley and Sons, 1974.
- [93] Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morill, T. C. - Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Traduzido por Alencastro, R. B. e Faria, R. B.. Editora Guanabara, 1979.
- [94] Dyer, J. R. - Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos - Série de textos básicos de química orgânica. Tradução Aurora Giora Albanese. Ed. Edgard Blucher LTDA, 1969.
- [95] Szymanski, H. A. and Erickson, R. E. - Infrared Band Handbook. 2ed N.Y. Plenum, 1970.
- [96] Mehring, M. - High Resolution NMR Spectroscopy in Solids. Spring-Verlag,

New York, 1976.

[97] Gil, V. M. S. e Geraldles, C. F. G. C. - Ressonância Magnética Nuclear. Fundamentos, Métodos e Aplicações. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

[98] Yu, T. and Guo, M. - Recent Developments in ^{13}C Solid State High-Resolution RMN of Polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **15**: 825-908 (1990).

[99] Lauprete, F. - Applications of High-Resolution Solid-State Carbon ^{13}C RMN to Polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **15**: 425-474 (1990).

[100] Engelhardt, G. Jancke, H. Magi, M. Pehk, T. und Lippmaa, E. - Über die ^1H , ^{13}C und ^{29}Si NMR Chemischen Verschiebungen Siniger Linearer, Verzweigter und Cyclischer Methylsiloxan-Verbindungen. *J. Organometallic Chemistry*, **28**: 293-300 (1971).

[101] Engelhardt, G. Jancke, H. Lippmaa and Samoson, A. - Structure Investigations of Solid Organosilicon Polymers by High Resolution Solid State ^{29}Si NMR. *J. Organometallic Chem.*, **210**: 295-301 (1981).

[102] Harris, R. K. and Robin, M. L. ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance Studies of Oligomers and Polymeric Siloxanes:4 Chemical Shift Effects of End Groups. *Polymer*, **19**: 1123-1132 (1978).

[103] Levy, G. C., Cargioli, J. D. Juliano, P. C. and Mitchell, T. D.- Silicon ^{29}Si Spin-Lattice Relaxation in Organosilicon Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**(11): 3445-3454 (1973).

[104] Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A. Engelhardt, G. and Grimmer, A. R. - Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution ^{29}Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**: 4889-4893 (1980).

[105] Harris, R. K. and Kimber, B. J. - ^{29}Si NMR as a Tool for Studying Silicones. *Applied Spectroscopy Reviews*, **10**(1): 117-137 (1975).

- [106] Clark, D. T. and Kilcast, D. -Nature, 1971,233, 77. Apud ref. [107].
- [107] Briggs, D. - Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymer. Chap. 24 - Characterization of Surfaces. Geoffrey Allen and John C. Benvigton. V1. Ed. Colin Booth and Colin Price. Pergamon Press. NY.1989.
- [108] Wagner, C. D. - (Ed.) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer, Eden Praire, MN, 1979.
- [109] Penn, D. R. - Quantitative Chemical Analysis by ESCA - *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **9**: 29-40 (1976).
- [110] Bevington, P. R. and Robinson, D. K. - Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. N.Y. McGraw-Hill, 2ed, 1992.
- [111] Norberg, R., Brecht, H., Albridge, R. G., Fahlman, A. and Wazer, J. R. V. - Binding Energy of "2p" Electrons of Silicon in Various Compounds. *Inorganic Chemistry*, **9**(11): 2469-2474 (1970).
- [112] Nefedov, V. I. and Salyn, Ya. V. - A Comparison of Different Spectrometers and Charge Correction Used in x-Ray Photoelectron Spectroscopy - *J. Electron Spectroscopy and related phenomen*, **10**: 121-124 (1977).
- [113] Halasa, A. F., Wathen, G. D., Hsu, W. L., Matrana, B. A. and Massie, J. M. - Relationship between Interchain Spacing of Amorphous Polymers and Blend Miscibility as Determined by Wide-Angle X-Ray Scattering. *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**: 183-189 (1991).
- [114] Cullity, B. D. - Elements of X-Ray Diffraction. 3rd Addison-Wesley Publ. Comp. 1956.
- [115] Billmeyer Jr., F. W. - Textbook of Polymer Science. 3rd Wiley-Intercience Publication. John Wiley & Sons, 1984.

[116] Sperling, L. H. - Introduction to Physical Polymer Science. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons. NY. 1985.

[117] Elias, H. G. - Macromolecules 1. Structure and Properties. Sec. Ed. 1984.

[118] Flory, P. J. and Rehner Jr., J. - Statistical Mechanics of Cross-linked Polymers Networks. *J. Chem. Phys.* **2**(11): 521-530 (1943).

[119] Yen, L. Y. and Eichinger, B. E. - Volume Dependence of the Elastic Equation of State. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **16**(1): 121-130 (1978).

[120] Zhao, Y., Eichinger, B. E. - Study of Solvent Effects on the Dilation Modulus of Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, **25**: 6988-6995 (1992).

[121] Panayiotou, C. and Sanchez, I. C. - Swelling of Network Structures. *Polymer*, **33**(23): 5090-5093 (1992).

[122] Trigo, J. y Llorente, M. A. - Equilibrio y Cinética de Hinchamiento en Redes Elastoméricas de Polidimetilsiloxano. *Anales de Química*, **89**(2): 165-170 (1993).

[123] Kovach, J. L. - Gas-Phase Adsorption. Ed. Schweitzer, P. A. Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. McGraw-Hill 1979.

[124] Naylor, T. V. - Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymer. Chap. 20, V2, Permeation Properties, 1989.

[125] Saunders, K. J. - Organic Polymer Chemistry. Chapman and Hall. London, Chap. 15, 1973.

[126] Pearce, C. A. - Silicon Chemistry and Application. Monographs for Teachers N2. London 1972.

[127] Chu, C. W., Dickinson, L. C., Fugishiro, K., Itoh, M., Lenz, R. W. and

Chien, J. C. W. - Coherent Molecular Dynamics in Silarylene-Siloxane Polymers. *Macromolecules*, 24: 4615-4619 (1991).

[128] Gent, A. N. and Patrich, R. P. - Adhesion of viscoelastic materials to rigid substrates. *Proc. Royal Soc. (London) Ser. A* 310: 433-448 (1969).

[129] Igarashi, T. - Peel-Strenght and Energy Dissipation. Ed. Mittal, K. L. *Adhesive Joints: Formation, Characteristics and Testing*. pp: 419-432. Plenum Press 1984.

[130] Osthoff, R. C., Bueche, A. M. and Grubb, W. T.- Chemical Stress-Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 20: 4659-4663 (1954).