



**Instituto de Química**

---

**Dissertação de Mestrado**



***Compósitos elastoméricos de fibras curtas de  
sílica/silicona***

**Aluna: Viviane Pacheco e Silva**

**Orientadora: Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida**

**Campinas, 25 de fevereiro de 2005**

UNIDADE	IQ	
Nº CHAMADA	I/UNI CAMP	
	P115c	
V	EX	
TOMBO BC/	63979	
PROC.	6-86-05	
C	<input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00	
DATA	10/5/05	
Nº CPD		

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

Subs. id 359630 P115c  
P115c

Pacheco e Silva, Viviane.

Compósitos elastoméricos de fibras curtas de sílica/silicona. / Viviane Pacheco e Silva. – Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida.

Dissertação – Universidade  
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Compósitos elastoméricos. 2. Fibras curtas de sílica. 3. Silicona. I. Yoshida, Inez Valéria Pagotto. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Silica short fibers / silicone elastomeric composites

**Palavras-chave em inglês:** elastomeric composites; silica short fibers; silicone

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestre em Química Inorgânica

**Banca examinadora:** Yoshida, Inez Valeria Pagotto (Orientadora); Airoidi, Claudio (IQ – UNICAMP); Sabadini, Edvaldo (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 25/02/2005

...“Enquanto acreditarmos no nosso sonho, nada será por acaso”

(Henfil)

**Dedico este trabalho:**

**Aos meus pais, que compartilharam os meus ideais, sempre me incentivando a prosseguir, fossem quais fossem as dificuldades. A vocês, que estavam sempre ao meu lado, lutando comigo, dedico esta conquista, com o mais profundo amor, admiração e respeito. Essa vitória também é de vocês!**

**Aos meus queridos irmãos, por estarem sempre tão presentes na minha vida.**

**Ao meu noivo, Leandro, por me fazer muito mais feliz: “O nosso amor está acima das coisas desse mundo”...**

## **AGRADECIMENTOS**

- ❖ À Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida, Valéria, que é para mim um grande exemplo, por fazer valer o significado da palavra orientadora, em todos os seus sentidos;
- ❖ À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves, Carminha, pelas enormes contribuições a esse trabalho, e também pela sua simpatia e delicadeza em todos os momentos;
- ❖ À Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti, Bel, pelas sugestões ao meu trabalho, e por tornar a convivência no laboratório muito mais divertida;
- ❖ Às minhas grandes amigas: Loira, Vá, Camila, Jut e Tânia, pela amizade, pelo apoio, e por todos os momentos durante esses anos de convivência;
- ❖ Aos meus queridos amigos Marcão, Flávia e Andréia, que mesmo distantes, estão sempre presentes na minha memória e no meu coração;
- ❖ À minha amiga Vanusa, por me iniciar na carreira científica de uma maneira tão especial;
- ❖ Ao Marcelo Rodrigues e ao Humberto D. Machado, pela ajuda e prestatividade no início deste trabalho;
- ❖ Ao Emerson, pela ajuda incondicional;
- ❖ A todos os colegas e amigos do laboratório, pelo apoio, ajuda, e pela agradável convivência: Jú, Ciça, Manu, Cassi, Lili, Clodoaldo, Renato, Antônio, Eduardo, Bruno, Adair, Mari, Cris e Silvana;
- ❖ A todos os funcionários do Instituto, especialmente à Bel (CPG), ao Rodrigo (CPG) e ao Iveraldo (Desenho), pela eficiência, prestatividade e simpatia;
- ❖ A todos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;
- ❖ À FAPESP, pela bolsa e auxílio concedidos.

# **Currículo**

---

## **1. Dados pessoais**

---

Viviane Pacheco e Silva

Rua Padre Almeida, 451 apto. 32 Cambuí Campinas – SP CEP 13025-251

e-mail: [vivi@iqm.unicamp.br](mailto:vivi@iqm.unicamp.br)

Tel: (19) 3253-3106 ou (19) 9713-0707

Data de nascimento: 07/10/1980

Estado civil: solteira

Naturalidade: Campinas (SP)

## **2. Formação Acadêmica**

---

- Mestrado em Química, na área de Química Inorgânica

Bolsista FAPESP processo nº 02/10349-6

Orientadora: Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP

Término em fevereiro de 2005

- Licenciatura em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP

Término em dezembro de 2004

- Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP

Término em julho de 2002.

### **3. Produção científica**

---

#### **3.1. Iniciação científica**

- *“Preparação e Intercalação de Aminas em Fenilarsenato de Titânio Lamelar”*

Bolsista do Programa Institucional de Bolsas CNPq/PIBIC

Orientador: Prof Dr Claudio Airoidi

Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP

Período: agosto/2000 a julho/2001

- *“Síntese de Filossilicatos de Zinco Aminados”*

Bolsista do Programa Institucional de Bolsas CNPq/PIBIC

Orientador: Prof Dr Claudio Airoidi

Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP

Período: agosto/1999 a julho/2000

#### **3.2. Trabalhos científicos apresentados em congressos**

##### **Trabalho completo publicado em anais:**

- Silva, V. P.; Rodrigues, M.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. *“Compósito elastomérico de fibras curtas de sílica/silicona: propriedades mecânicas e morfologia”*, XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, Porto Alegre, RS, 2004. Apresentado na forma de painel.

### **Resumo expandido:**

- Silva, V. P.; Machado, H. D.; Yoshida, I. V. P.; Gonçalves, M. C. *“Characterization of biogenic silica microfibers with potential application as reinforcement fillers in polymeric matrixes”*, XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, SBMM, Caxambú, MG, 2003. Apresentado na forma de painel.

### **Resumos:**

- Silva, V. P.; Rodrigues, M.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. *“Biogenic silica microfibers/silicone composite”*, II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, SBPMat, Rio de Janeiro, RJ, 2003. Apresentado na forma de painel.
- Silva, V. P.; Oliveira, V. S.; Airoidi, C. *“Preparação e Intercalação de Aminas em Fenilarsenato de Titânio lamelar”*, IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, SP, pág. 97, 2001. Apresentado na forma de painel.
- Oliveira, V. S.; Silva, V. P.; Airoidi, C. *“Preparação, Caracterização e Intercalação de n-alquilaminas em Fenilfosfonato de Titânio”*, 24° Semana Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas, MG, 2001. Apresentado na forma de painel.
- Silva, V. P.; Fonseca, M. G.; Airoidi, C. *“Síntese de Filossilicatos de Zinco Aminados”*, VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, SP, pág. 77, 2000. Apresentado na forma de painel.

## **4. Outros**

---

### **4.1. Monitoria**

Participação no Programa de Estágio Docente II (PED II) como monitora na disciplina de QI243 (Química Inorgânica I), Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Período: 1º semestre de 2004

### **4.2. Estágio**

Local: Rhodia Brasil Ltda., Paulínia – SP

Área: Centro de Pesquisas de Paulínia (CPP) - Laboratório de Físico-Química, na área de desenvolvimento de produtos.

Período: janeiro a dezembro de 2002

# COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS DE FIBRAS CURTAS DE SÍLICA/SILICONA

## RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se o desempenho de fibras curtas de sílica, natural ou modificada com viniltrimetoxissilano, como cargas primárias ou secundárias em uma matriz elastomérica de poli(dimetilsiloxano), PDMS. Além disso, foram comparadas as propriedades dos compósitos contendo fibras curtas com aqueles contendo quartzo natural, o qual é usualmente empregado como carga com natureza predominante inerte e secundária em compósitos poliméricos. As fibras curtas de sílica empregadas são constituídas de sílica opalina biogênica, e são encontradas em algumas regiões do Brasil. A mistura dos componentes foi efetuada em um misturador de dois rolos, e a matriz de PDMS foi reticulada por reações radicalares induzidas por peróxido, através da técnica de moldagem por compressão. A caracterização das cargas foi efetuada por medidas de densidade e área superficial, espectro infravermelho, difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. Os compósitos foram caracterizados por termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, análise dinâmico-mecânica, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, ensaios mecânicos de tração, e também por ensaios de intumescimento em solventes orgânicos e em óleo mineral. A adição da fibra modificada ou do quartzo ao PDMS, como cargas primárias, melhorou o desempenho dessa matriz frente ao intumescimento em tolueno e em cicloexano, sendo esse efeito mais pronunciado no caso da fibra modificada. Já em relação aos compósitos contendo as fibras curtas (natural ou modificada), ou o quartzo, como cargas secundárias, observou-se que todas promoveram uma restrição no intumescimento do PDMS nos solventes orgânicos, sendo este efeito mais acentuado no caso das fibras curtas. Além disso, todos os compósitos estudados apresentaram um excelente desempenho em relação ao intumescimento em óleo mineral. As fibras curtas apresentaram ainda bom desempenho como cargas primárias ou secundárias em matriz de PDMS, em relação à estabilidade térmica e ao módulo de Young, contribuindo de forma efetiva para um aumento na rigidez dos compósitos.

## **SILICA SHORT FIBERS /SILICONE ELASTOMERIC COMPOSITES**

### **ABSTRACT**

The performance of silica short fibers, natural or modified with vinyltrimethoxysilane, as primary or secondary fillers in an elastomeric matrix of poly(dimethylsiloxane), PDMS, was evaluated in this work. The properties of the composites with short fibers were compared with those prepared with quartz, which is commonly used as a secondary and inert filler in polymeric composites. These silica short fibers are composed of biogenic opaline silica, from some regions in Brazil. Compounding was carried out on a two-roll mill, and the PDMS matrix was peroxide crosslinked, by compression molding. Characterization of the fillers was performed by density and BET surface area measurements, infrared spectrum, x-ray diffractometry, x-ray fluorescence, thermogravimetry and field emission scanning electron microscopy. The composites were characterized by thermogravimetry, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, field emission scanning electron microscopy, swelling measurements in organic solvents and in mineral oil, and by tensile tests. The addition of modified short fiber or quartz to PDMS, as primary fillers, restricted the matrix swelling in toluene and in cyclohexane, and this effect was more significant for the modified fiber. For the composites with silica short fibers, natural or modified, or with quartz, as secondary fillers, swelling restriction in the organic solvents was caused by all these fillers, specially by the short fibers. Moreover, all the composites studied showed an excellent performance in relation to swelling in mineral oil. Silica short fibers were also efficient as primary or secondary fillers in PDMS matrix with regard to thermal stability and Young modulus, resulting on an increase in the stiffness of the composites.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Foto das misturas de (a) FN em água e (b) FM em água.....	<b>23</b>
<b>Figura 2:</b> (I) Espectros infravermelho obtidos por ATR para FN e FM, e (II) região ampliada dos respectivos espectros.....	<b>26</b>
<b>Figura 3:</b> Espectros infravermelho obtidos por transmissão para as cargas.....	<b>27</b>
<b>Figura 4:</b> Difrátogramas para as cargas.....	<b>28</b>
<b>Figura 5:</b> (I) Curvas termogravimétricas médias, e (II) curvas de DTG, para FN, FM e QN.....	<b>30</b>
<b>Figura 6:</b> Micrografias das cargas: (I-III) FN; (IV) FM; (V) QN.....	<b>31</b>
<b>Figura 7:</b> Espectro infravermelho obtido por transmissão para a goma.....	<b>33</b>
<b>Figura 8:</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H para a goma.....	<b>34</b>
<b>Figura 9:</b> (I) Curvas termogravimétricas, e (II) curvas de DTG para G, GR e os compósitos com a goma.....	<b>36</b>
<b>Figura 10:</b> (I) Curvas termogravimétricas, e (II) curvas de DTG para B, BR e os compósitos com a base.....	<b>37</b>
<b>Figura 11:</b> Esquema ilustrativo dos mecanismos de degradação do PDMS linear.....	<b>39</b>
<b>Figura 12:</b> Curvas de DSC: (I) resfriamento e (II) aquecimento para (a) G, (b) GR, (c) GFNR, (d) GFMR, (e) GQNR; (III) resfriamento e (IV) aquecimento para: (a) B, (b) BR, (c) BFNR, (d) BFMR, (e) BQNR.....	<b>41</b>
<b>Figura 13:</b> Curvas de (I) módulo de armazenamento, E', e de (II) módulo de perda, E'', em função da temperatura, para: (A) GR e os compósitos com a goma; (B) BR e os compósitos com a base.....	<b>46</b>
<b>Figura 14:</b> Micrografias obtidas para: (I) GR, (II-III) GFNR, (IV-V) GFMR, (VI) GQNR.....	<b>48</b>
<b>Figura 15:</b> Micrografias obtidas para: (I) BR, (II-III) BFNR, (IV-V) BFMR, (VI) BQNR.....	<b>49</b>

<b>Figura 16:</b> Esquema idealizado da ligação da superfície da fibra curta de sílica modificada com as cadeias do PDMS, durante a reação de cura induzida por peróxido.....	<b>51</b>
<b>Figura 17:</b> Curvas médias de coeficiente de intumescimento em função do tempo, para GR e os compósitos com a goma, BR e os compósitos com a base, em tolueno, em cicloexano, e em óleo.....	<b>53</b>
<b>Figura 18:</b> Esquema idealizado da reação dos grupos Si-OH da superfície do quartzo e da sílica pirogênica com as cadeias do PDMS.....	<b>58</b>
<b>Figura 19:</b> Curvas médias de tensão em função da deformação, para GR e os compósitos contendo 20, 30, 50 ou 70 phr de fibra natural na goma.....	<b>60</b>
<b>Figura 20:</b> Curvas médias de tensão em função da deformação, para: (I) GR e os compósitos com a goma; (II) BR e os compósitos com a base.....	<b>61</b>
<b>Figura 21:</b> Esquema ilustrativo da distribuição da tensão normal em função do comprimento de uma fibra curta ( $l_f$ ), onde: (a) $l_f < l_c$ ; (b) $l_f = l_c$ ; (c) $l_f > l_c$ .....	<b>63</b>
<b>Figura 22:</b> Esquemas idealizados: (a) área de influência da tensão em uma fibra curta dispersa numa matriz; (b) sobreposição das áreas de tensão das fibras curtas, resultando na transferência de tensão fibra-fibra, e na distribuição da tensão por toda a matriz.....	<b>64</b>
<b>Figura 23:</b> Esquemas idealizados dos mecanismos de dissipação de energia que ocorrem em compósitos poliméricos com fibras curtas, quando tensionados, nos casos de interação fibra-matriz (a) fraca, e (b) forte.....	<b>66</b>
<b>Figura 24:</b> Esquema idealizado do fenômeno “crazing”.....	<b>67</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Composição e código das amostras estudadas.....	<b>21</b>
<b>Tabela 2:</b> Valores de densidade e área superficial BET para as cargas.....	<b>23</b>
<b>Tabela 3:</b> Composição das cargas FN e FM.....	<b>25</b>
<b>Tabela 4:</b> Atribuições para as bandas de absorção observadas no espectro da goma.....	<b>34</b>
<b>Tabela 5:</b> Valores de $T_i$ e $T_{máx}$ para G, GR, B, BR, e os correspondentes compósitos.....	<b>38</b>
<b>Tabela 6:</b> Valores de temperatura de cristalização e de fusão, e de variação de entalpia de cristalização e de fusão, para G, GR, B, BR, e os correspondentes compósitos.....	<b>44</b>
<b>Tabela 7:</b> Valores de coeficiente de intumescimento no equilíbrio ( $Q_{i(eq)}$ ) obtidos a partir do intumescimento de GR, BR, e os correspondentes compósitos, em tolueno e em cicloexano.....	<b>54</b>
<b>Tabela 8:</b> Valores de coeficiente de intumescimento no equilíbrio ( $Q_{i(eq)}$ ), densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ), e massa molar média entre os nós da rede ( $M_C$ ), obtidos a partir do intumescimento de GR, BR, e os correspondentes compósitos, em cicloexano.....	<b>57</b>
<b>Tabela 9:</b> Valores médios de módulo de Young, tensão e deformação na ruptura, para GR e os compósitos contendo 20, 30, 50 ou 70 phr de fibra natural na goma.....	<b>60</b>
<b>Tabela 10:</b> Valores médios de módulo de Young, tensão e deformação na ruptura, para GR, BR, e os correspondentes compósitos.....	<b>62</b>

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
<hr/>	
1.1. Compósitos	01
1.1.1. Siliconas	02
1.1.2. Cargas para matrizes poliméricas	07
1.1.2.1. Sílicas particuladas	08
1.1.2.2. Fibras curtas	10
1.1.3. Agentes de acoplamento	11
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
<hr/>	
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>14</b>
<hr/>	
3.1. Materiais de partida	14
3.2. Modificação da superfície da FN e caracterização das cargas	15
3.3. Caracterização estrutural da matriz	16
3.4. Preparação dos compósitos	16
3.5. Caracterização dos compósitos	17
3.6. Técnicas, equipamentos e condições de caracterização	17

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>21</b>
<hr/>	
4.1. Modificação da superfície da FN e caracterização das cargas	21
4.2. Caracterização estrutural da matriz	33
4.3. Caracterização dos compósitos	35
4.3.1. Termogravimetria (TG)	35
4.3.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	41
4.3.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	44
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (FESEM)	47
4.3.5. Ensaios de intumescimento	51
4.3.6. Ensaios mecânicos de tração	59
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>70</b>
<hr/>	
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>72</b>
<hr/>	

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Compósitos**

No século XX, no início da década de 60, a fim de se satisfazer às novas necessidades do mercado em geral, houve um aumento da demanda por materiais de alto desempenho, mais resistentes e leves. Isso resultou no ressurgimento de um conceito muito antigo de se combinar diferentes materiais com o intuito de se obter melhores propriedades, ou mesmo propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos constituintes individuais. Esse é o conceito de compósitos, que, apesar de não ser novo ou recente, ainda gera bastante dúvida e confusão na literatura. Assim, torna-se conveniente adotar uma das diversas definições de materiais compósitos encontradas, que estabelece que um compósito deve satisfazer as seguintes condições: ser manufaturado; deve ser composto por duas ou mais fases fisicamente e/ou quimicamente distintas, com uma interface entre elas; e, ainda, precisa possuir características diferentes daquelas apresentadas pelos componentes isolados<sup>1</sup>.

Em geral, um material compósito é constituído de uma fase contínua (matriz), e de uma outra fase (carga) que pode ser contínua, no caso de fibras longas, por exemplo, ou descontínua, para fibras curtas e partículas. Esta última fase pode ser classificada como carga reforçante ou inerte. As cargas reforçantes são adicionadas à matriz com a finalidade de conferir e/ou melhorar determinadas propriedades, sejam elas mecânicas, elétricas, magnéticas, entre outras<sup>2</sup>. Já as cargas inertes, são muito utilizadas para diminuir os custos dos produtos, uma vez que têm pouca influência nas demais propriedades dos compósitos, podendo conferir, dependendo da natureza destas, principalmente um aumento no módulo do compósito. Vale ressaltar que em uma mesma matriz pode ser adicionado mais de um tipo de carga, dependendo da propriedade que se deseja conferir ao compósito resultante.

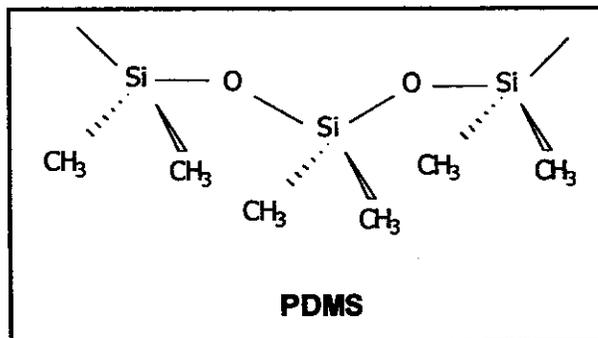
Há também muita confusão na literatura em relação ao conceito de reforço. Alguns autores definem o reforço como melhora apenas de propriedades mecânicas, diferenciando, dessa maneira, cargas reforçantes (ou agentes de reforço) de cargas não reforçantes (ou inertes), sendo essas últimas aquelas adicionadas à matriz a fim de

se diminuir custos, e/ou fornecer outras possíveis propriedades, desde que sejam diferentes das mecânicas<sup>3,4</sup>. No presente trabalho, serão adotadas as nomenclaturas de cargas reforçantes e inertes para se classificar a fase adicionada à matriz, considerando-se o reforço como a melhora de propriedades mecânicas e térmicas.

As propriedades de um material compósito dependem da natureza de seus constituintes, ou seja, da carga, da matriz, e, ainda, da interface carga-matriz<sup>5</sup>. Os compósitos podem ser classificados de acordo com a natureza de sua matriz, sendo então designados como poliméricos, metálicos ou cerâmicos<sup>6</sup>.

### 1.1.1. Siliconas

Os poli(organoossiloxanos), ou siliconas, são polímeros sintéticos com cadeia principal inorgânica, constituída por ligações Si-O-Si, e grupos laterais orgânicos. Nesta classe de polímeros, o poli(dimetilsiloxano), PDMS, é o mais estudado e o de maior aplicabilidade, sendo a sua estrutura molecular ilustrada a seguir.



O PDMS apresenta propriedades únicas, como alta hidrofobicidade, baixa tensão superficial, fracas interações intermoleculares, alta flexibilidade das cadeias, baixa temperatura de transição vítrea, entre outras. Essas propriedades tornam o PDMS um componente importante na tecnologia de borrachas, e em uma grande variedade de aplicações, como, por exemplo em: repelentes de água, agentes antiespumantes, adesivos, filmes protetores de superfície, isolantes, selantes, etc<sup>7,8</sup>.

Entretanto, na ausência de cargas, elastômeros à base de PDMS apresentam propriedades mecânicas relativamente fracas, não adequadas à utilização do mesmo

em muitas aplicações práticas<sup>9</sup>. Assim, torna-se necessária a adição de cargas reforçantes ao PDMS, obtendo-se dessa forma um compósito polimérico. Além da adição de cargas, o PDMS deve ser submetido ainda a um processo de cura ou reticulação, para que atinja propriedades mecânicas desejáveis. As propriedades de rede do PDMS são fortemente dependentes do grau de reticulação das cadeias, da natureza do reticulante, e das condições utilizadas no processo de reticulação. Em termos de elastômeros de silicóna, existem quatro classes principais de rotas de cura: condensação, hidrossililação, cura por radiação, e cura induzida por peróxidos<sup>3</sup>.

Na cura por condensação, há evolução de subprodutos, o que implica em contração do material. Os voláteis eliminados dependem da natureza do agente reticulante e das condições de cura, ou seja, em presença ou ausência de umidade. Um dos exemplos de cura por condensação é a cura acética, que se baseia na reação a seguir, onde ocorre a formação de ácido acético (HOAc) como subproduto.

Cura acética:



Outra reação muito utilizada em processos de reticulação por condensação envolve a formação de álcoois como subprodutos, sendo conhecida como cura alcoólica.

Cura alcoólica:

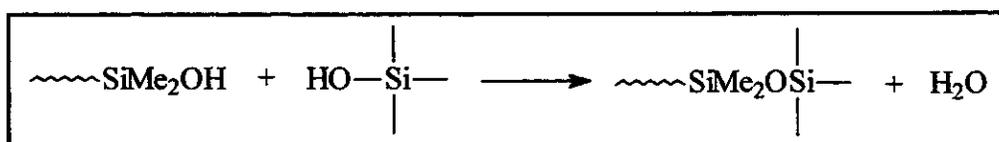


Os agentes de cura em processos de condensação, usualmente são espécies moleculares trifuncionais, como  $\text{MeSi(OR)}_3$ , ou tetrafuncionais, como  $\text{Si(OR)}_4$ . Estes reticulantes, em presença de umidade do ar, sofrem hidrólise, como ilustrado a seguir.

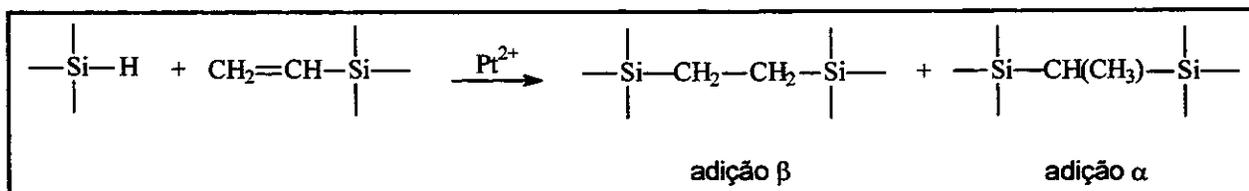


onde R'O= acetoxil, metoxil, etoxil, etc.

Os grupos silanóis resultantes, Si-OH, também podem participar de reações de condensação e, conseqüentemente, de processos de cura de cadeias de silicona, conforme a reação a seguir. Estas reações de condensação geralmente são catalisadas, sendo usualmente empregados catalisadores à base de Sn ou Ti.



Outro método muito utilizado em processos de cura de siliconas é a cura por hidrossililação. Neste caso, ocorre a "adição" da ligação Si-H a duplas ou triplas ligações, e o processo é geralmente catalisado por complexos de metais do grupo VIII (platina, ródio, rutênio), sendo mais comuns catalisadores de complexos de Pt<sup>2+</sup> ou Pt<sup>0</sup>. A reação de hidrossililação é muito seletiva, e na reticulação formam-se pontes de carbossilano, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si, quando grupos vinila participam da reação, como descrito a seguir, sendo o principal produto aquele resultante da adição β. Esta reação não envolve a formação de voláteis, e, portanto, a contração do material formado é mínima.

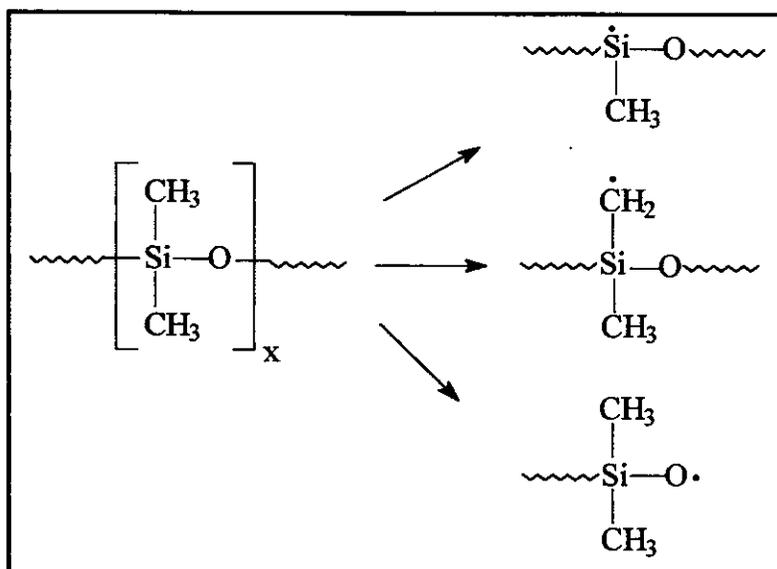


Siliconas também podem ser curadas por radiação, resultando numa borracha livre de resíduos de catalisador. De um modo geral, a cura de polímeros por radiação envolve como variáveis principais: o tipo, a fonte e a potência da radiação, e as características do polímero. As principais formas de radiação empregadas na

reticulação de siliconas são a radiação ultravioleta (UV), o feixe de elétrons (EB), e os raios- $\gamma$ , os quais são produzidos a partir de fontes de cobalto radioativo ( $^{60}\text{Co}$ ). A luz ultravioleta, por ser uma radiação de menor energia, é usualmente efetiva apenas para filmes finos, enquanto que o feixe de elétrons (EB), e os raios- $\gamma$  são tipos de radiação de alta energia, com alto poder de penetração<sup>10</sup>.

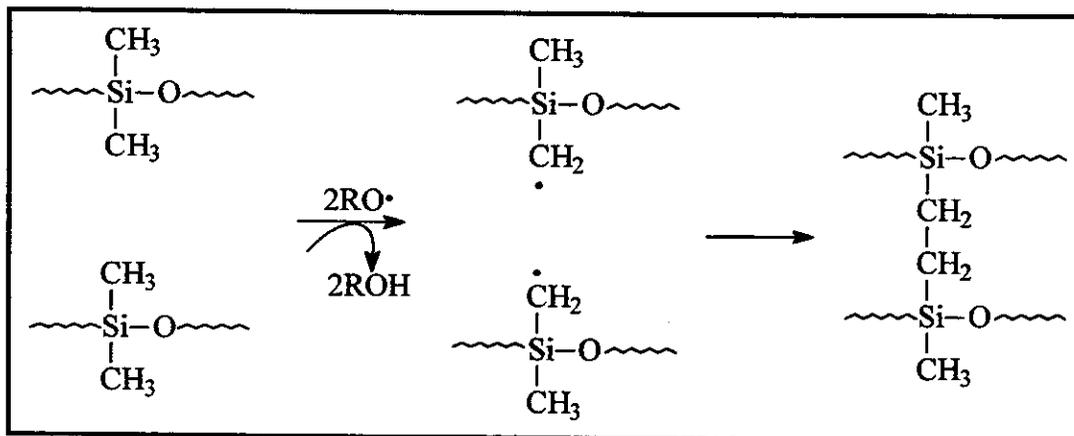
A cura de siliconas por UV requer a incorporação de grupos organofuncionais sensíveis à radiação, ligados à cadeia principal do polissiloxano, como acrilatos, mercaptanas, e epóxidos, por exemplo, e também a utilização de grupos fotoiniciadores, que podem ser cetonas aromáticas, como a benzofenona, por exemplo. Nesses casos, a radiação UV ativa o fotoiniciador, que induz a formação de radicais nos grupos orgânicos funcionais ligados à cadeia de silicona, que iniciam e propagam reações entre as cadeias poliméricas. Uma dificuldade encontrada na cura por UV é a solubilidade limitada das espécies orgânicas fotoiniciadoras em silicona. Isso tem sido superado pela inserção dos grupos fotoiniciadores na cadeia principal do polissiloxano, por uma reação de hidrossililação<sup>11</sup>.

A irradiação de PDMS por feixe de elétrons, ou por raios- $\gamma$  resulta na formação dos seguintes radicais<sup>4,10</sup>:

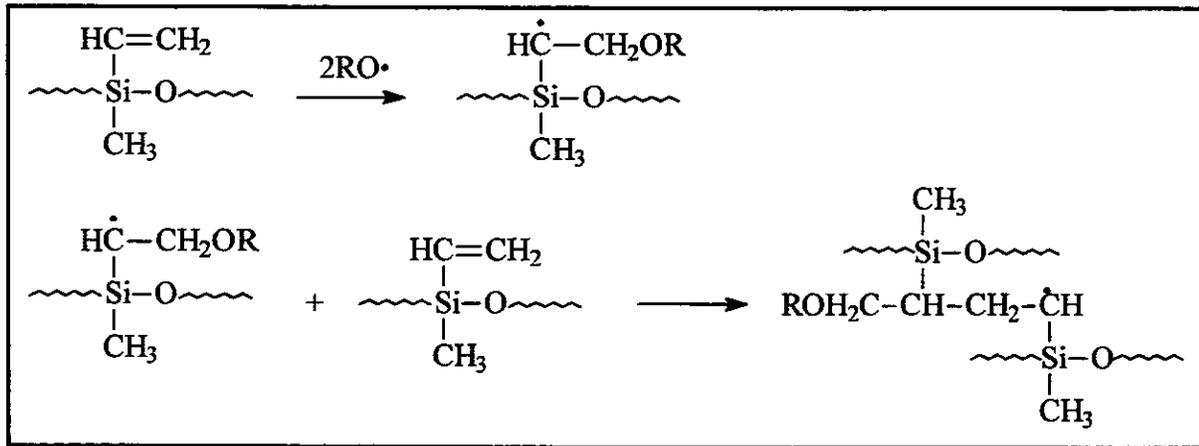


Assim, quando o PDMS é irradiado, as cadeias são simultaneamente quebradas e reticuladas, sendo a reticulação aleatória favorecida em relação à cisão, com a formação de ligações Si-O-Si, Si-Si, Si-CH<sub>2</sub>-Si, e Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si<sup>4,10</sup>, e a eliminação dos gases etano, metano, e hidrogênio, na ordem crescente de rendimento etano < hidrogênio < metano. A competição entre os processos de cisão de cadeias pode resultar na formação de fragmentos menores, diminuindo a massa molar média do polímero<sup>12</sup>.

Finalmente, a cura por peróxidos, empregada neste estudo, é muito utilizada para a reticulação de polissiloxanos de alta massa molar, gerando borrachas com excelentes propriedades mecânicas<sup>4</sup>. Neste processo de reticulação, ocorre a decomposição do peróxido orgânico, levando à formação de radicais livres, os quais iniciam a formação da rede, podendo atuar em grupos vinila, metila, ou em ambos, dependendo da natureza do iniciador<sup>13,14</sup>, como ilustrado a seguir, para um peróxido atuando em grupos -CH<sub>3</sub>. Neste caso, ocorre a formação de subprodutos.



Quando o peróxido atua em grupos vinila, não há formação de subprodutos, e a reticulação ocorre por pontes envolvendo (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> entre as cadeias de silicona, conforme ilustrado a seguir.



### 1.1.2. Cargas para matrizes poliméricas

Existe uma grande quantidade de materiais que podem ser utilizados como cargas (reforçantes ou inertes) em compósitos de um modo geral. Essas cargas podem ser divididas em particuladas e fibrosas (fibras longas e curtas), as quais também se dividem em orgânicas e inorgânicas<sup>15</sup>.

Entre as cargas particuladas, as inorgânicas são as mais utilizadas, devido ao baixo custo e à grande disponibilidade das mesmas, que podem ser obtidas tanto naturalmente quanto sinteticamente<sup>16</sup>. As partículas inorgânicas mais comumente empregadas são as sílicas, as argilas, o carbonato de cálcio, entre outras<sup>15</sup>. No caso das cargas particuladas orgânicas, como o amido, por exemplo, apesar da vantagem de possuírem baixa densidade, há uma grande limitação no uso das mesmas, pelo fato de serem higroscópicas e apresentarem baixa estabilidade térmica.

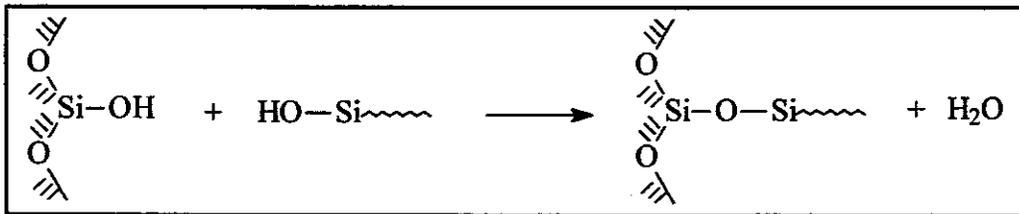
Muitos compósitos empregam cargas fibrosas como agentes de reforço, incluindo nessa classificação tanto as fibras longas quanto as curtas, devido às características particulares de reforço promovidas pelas fibras. Assim como para as cargas particuladas, as cargas fibrosas inorgânicas são as mais utilizadas, em relação às orgânicas, por apresentarem algumas vantagens, como uma alta estabilidade térmica e disponibilidade, aliadas a um menor custo. As principais cargas fibrosas são as fibras de carbono e de celulose, no caso de fibras orgânicas, e as fibras de vidro (longas ou curtas), e de carbetto de silício, no caso das inorgânicas<sup>15</sup>.

Enfim, há uma grande variedade de materiais, os quais apresentam diferentes propriedades, que podem ser utilizados como cargas de um modo geral em compósitos poliméricos. Dessa forma, a escolha desses materiais deve ser feita em função do desempenho desejado para o produto final, uma vez que o comportamento de um compósito depende das propriedades apresentadas pelos seus componentes.

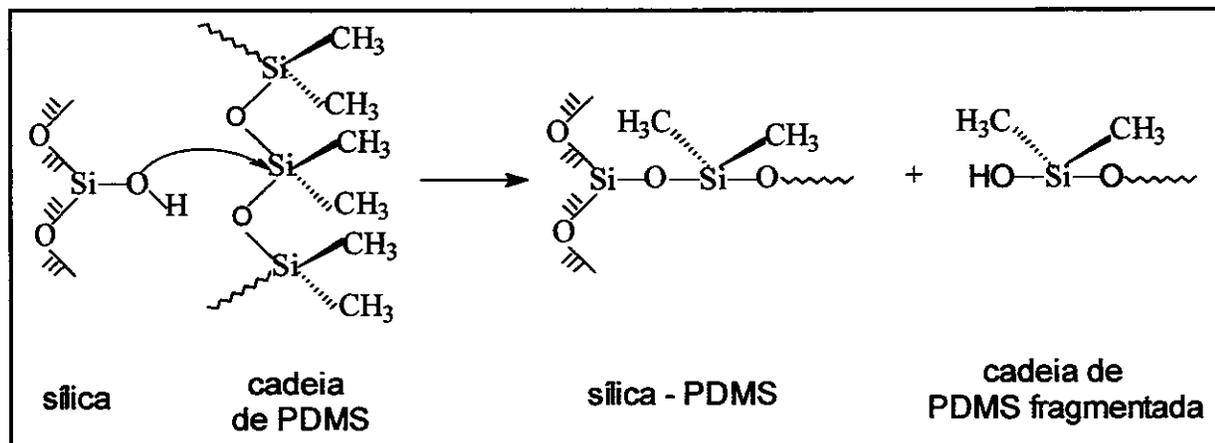
### 1.1.2.1. Sílicas particuladas

Dentre as cargas particuladas reforçantes utilizadas em compósitos de silicona, as mais importantes e exploradas são as sílicas, nas suas diversas formas, como sílica pirogênica, precipitada, etc., sendo agentes reforçadores altamente efetivos, devido às excelentes propriedades mecânicas destas partículas<sup>3</sup>.

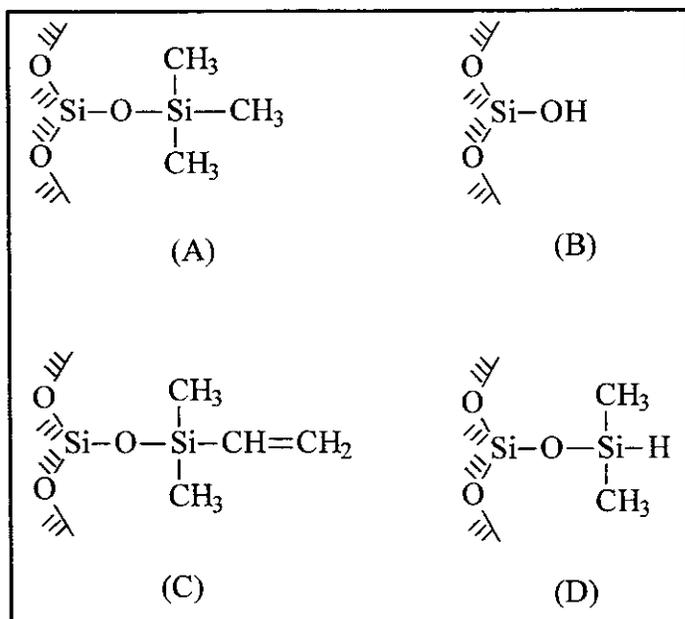
Na superfície de uma partícula de sílica, há uma grande quantidade de grupos Si-OH, os quais podem se condensar com terminais reativos da cadeia de silicona, ancorando estas cadeias à superfície da partícula, como descrito a seguir. Esta reação é usualmente catalisada por complexos de estanho ou por tetraalcóxidos de titânio<sup>7</sup>.



No entanto, como a sílica é normalmente adicionada ao polímero de silicona previamente à etapa de reticulação, essas reações de condensação causam um grande aumento na viscosidade do fluido, que é um fenômeno conhecido como “crepe hardening”<sup>17</sup>. Além disso, podem ocorrer também reações paralelas, com os grupos Si-OH da superfície da sílica atuando como nucleófilos e interagindo com os átomos de silício das cadeias de silicona, resultando na fragmentação da mesma<sup>18,19</sup>, conforme o esquema idealizado a seguir.



Estes problemas podem ser contornados pela hidrofobização prévia da sílica, através de agentes de acoplamento como os silanos, por exemplo<sup>3</sup>. O tratamento prévio na superfície da sílica diminui a quantidade de grupos Si-OH reativos e minimiza reações posteriores de grupos silanóis residuais com cadeias de sílica, que são responsáveis pelo “crepe hardening” e pela fragmentação dessas cadeias. As sílicas tratadas hidrofobicamente têm excelente compatibilidade com o polímero de sílica. Por outro lado, como a sílica hidrofóbica tem uma menor quantidade de Si-OH residuais, ela também se torna menos fortemente reforçadora, já que ocorre uma diminuição do número de interações sílica-polímero<sup>9</sup>. Assim, o grau de funcionalidade da superfície do agente de reforço deve ser ajustado antes do mesmo ser adicionado ao polímero, sempre se levando em consideração a relação compatibilidade x reforço, a fim de permitir um controle das propriedades desejadas do compósito<sup>17</sup>. Alguns exemplos de diferentes tipos de sílica estão ilustrados a seguir, onde a estrutura representada por (A) corresponde à superfície de uma sílica hidrofobizada (não reativa) e as estruturas representadas por (B), (C) e (D) ilustram as superfícies de sílicas reativas<sup>7</sup>.



### 1.1.2.2. Fibras curtas

As fibras curtas têm sido muito utilizadas, principalmente, como uma alternativa ao emprego de fibras longas em compósitos poliméricos que requerem técnicas de processamento que envolvem um alto cisalhamento, como a moldagem por injeção, por exemplo. Esse tipo de processamento causa a quebra das fibras longas, fazendo com que o compósito apresente propriedades diferentes das desejadas com base nos materiais de partida<sup>20</sup>. Outra vantagem apresentada pelos compósitos poliméricos que empregam fibras curtas, em relação aos de fibras longas, consiste na menor anisotropia, uma vez que as fibras curtas podem ser orientadas aleatoriamente na matriz, enquanto as longas são direcionais<sup>21</sup>. A definição de fibras curtas abrange todos os seguintes tipos de fibras: “whiskers”, microfibras, fibras minerais, fibras cortadas e fibras moídas<sup>22</sup>.

Dentre as fibras curtas, as mais fortemente reforçadoras são aquelas denominadas “whiskers”, por serem monocristalinas, e por apresentarem uma resistência mecânica alta, devido à ausência de imperfeições no retículo<sup>23</sup>. Além disso, possuem uma razão de aspecto alta (razão comprimento/diâmetro), geralmente acima de 10, pelo fato de possuírem um diâmetro na faixa de 0,01 – 10  $\mu\text{m}$ . Vale ressaltar que

alta razão de aspecto é um fator determinante para a eficiência de uma carga reforçante, principalmente no que diz respeito ao aumento da resistência mecânica e da dureza do compósito, como é o caso das fibras longas, que são altamente efetivas nesse sentido. Dentre os diversos exemplos de “whiskers”, pode-se citar os de carbeto de silício (SiC), de carbono, de aragonita (CaCO<sub>3</sub>), etc<sup>22</sup>.

As microfibras são geralmente policristalinas, podendo ser produzidas de uma forma relativamente rápida, por técnicas de processamento de baixo custo, como a precipitação a partir de soluções supersaturadas. Isso resulta numa estrutura com vazios e imperfeições cristalinas, raramente encontradas em “whiskers”. Essas imperfeições reduzem consideravelmente as propriedades mecânicas dessas fibras, tornando-as quebradiças. Todavia, elas se tornam competitivas com outras fibras curtas, em relação ao custo, devido à facilidade de produção das mesmas. As principais microfibras são as fibras curtas de titanato de potássio (*Fybex* - Du Pont) e a fibra de sulfato de cálcio, mais conhecida como Franklin Fiber<sup>22</sup>.

As fibras minerais são fibras curtas encontradas na natureza, que geralmente requerem algum tipo de processamento para adequá-las ao uso. Os tipos principais são os asbestos, que é um silicato de magnésio hidratado, e a wollastonita, que consiste em um metassilicato de cálcio<sup>22</sup>.

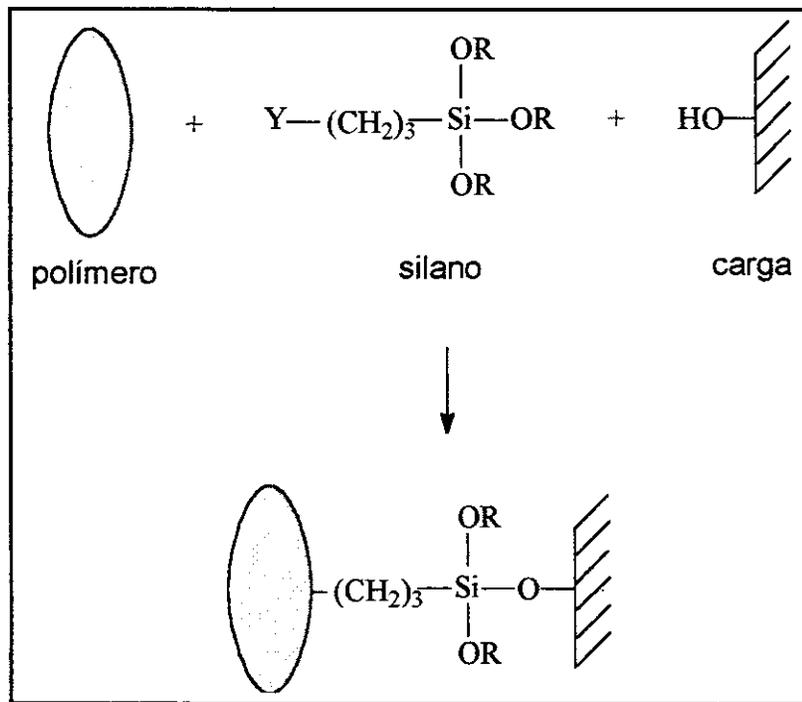
Já as fibras cortadas e moídas são produzidas a partir de fibras contínuas como as fibras de vidro, de carbono, de aramida, e também de fibras metálicas. Assim, as propriedades desses tipos de fibras dependem da estrutura, do tamanho, e do método de processamento usado para as fibras longas, a partir das quais foram produzidas<sup>22</sup>.

### **1.1.3. Agentes de acoplamento**

Como já foi discutido anteriormente, um dos fatores que muito influenciam nas propriedades de um compósito polimérico consiste na interface carga/matriz. Assim, a superfície das cargas é freqüentemente tratada com um agente de acoplamento, a fim de se melhorar a molhabilidade e a interação com a matriz polimérica. Conseqüentemente, a dispersão das cargas, e a transferência de tensão matriz-fibra

são facilitadas<sup>16</sup>. Silanos, titanatos, zirconatos e zircoaluminatos são exemplos de agentes de acoplamento inorgânicos disponíveis comercialmente<sup>24</sup>.

Os agentes de acoplamento mais comumente utilizados são os silanos, principalmente no caso da modificação da superfície das sílicas, sendo que a maioria deles apresenta fórmula geral  $(RO)_3Si(CH_2)_3-Y$ , onde Y corresponde a um grupo orgânico funcional, que é compatível com o polímero ao qual a carga está sendo adicionada, enquanto OR corresponde a um grupo facilmente hidrolisável, freqüentemente grupos alcóxido<sup>25</sup>, como demonstrado no esquema idealizado a seguir<sup>24</sup>.



Então, o acoplamento químico entre a carga e o polímero ocorre quando os grupos  $-OR$  ou  $-OH$  do silano, se condensam com os grupos hidroxila da superfície da carga, e o grupo orgânico funcional Y reage com a matriz polimérica<sup>16</sup>. Assim, o efeito do acoplamento ilustrado acima resulta na formação de uma interface covalente carga-polímero<sup>24</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

Neste trabalho, foram traçados dois objetivos principais:

- Avaliar o desempenho de fibras curtas de sílica biogênica, natural ou modificada com viniltrimetoxissilano, como cargas primárias ou secundárias em uma matriz elastomérica de poli(dimetilsiloxano);
  
- Comparar as propriedades dos compósitos contendo as referidas fibras curtas com aqueles contendo quartzo natural, o qual é usualmente empregado como carga de natureza predominante inerte e secundária em compósitos poliméricos.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Materiais de partida**

A fibra curta de sílica natural (FN) empregada neste trabalho foi gentilmente cedida pela empresa Cerâmica São Caetano, de Belo Horizonte, MG. Essa fibra se apresenta com formato de agulhas cilíndricas, com ambas as extremidades afinadas, sendo o comprimento e o diâmetro médio das mesmas de 200 e 10  $\mu\text{m}$ , respectivamente<sup>26</sup>. Já o quartzo natural (QN) foi de procedência Minérios Gerais Ltda. Essa amostra apresenta tamanho médio de partículas de 20  $\mu\text{m}$ , com pureza de 99,73%<sup>27</sup>.

Na obtenção dos compósitos de silicona, empregou-se uma matriz de poli(dimetilsiloxano), PDMS, de altíssima massa molar ( $M_n \sim 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ), contendo uma pequena quantidade de grupos vinila ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) na cadeia lateral, numa razão molar ( $\text{SiCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{O}$ ):( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ) < 1:1000, de procedência Dow Corning (Hortolândia, SP). Em função da alta massa molar, esta matriz apresenta característica de goma transparente, com densidade de 0,98  $\text{g cm}^{-3}$ , sendo assim denominada “goma” (G). Utilizou-se também como material de partida a goma G previamente misturada a ~ 27% em massa de sílica pirogênica, sendo esta mistura designada como “base” (B). Esta base é usualmente empregada na obtenção de borrachas de silicona com alto desempenho mecânico, justificando-se assim a presença da sílica pirogênica.

O silano utilizado para a modificação da FN foi o viniltrimetoxissilano (VTS), de procedência Dow Corning. O solvente THF (P. A.) e o catalisador tetra-n-butóxido de titânio utilizados na reação de modificação foram de procedência Carlo Erba e Du Pont, respectivamente. O peróxido empregado na reação de cura dos compósitos de silicona foi o 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, de massa molar 290,4  $\text{g mol}^{-1}$ , e de procedência Akzo Nobel. Os solventes tolueno e cicloexano (ambos grau P. A.) utilizados nos ensaios de intumescimento foram de procedência Carlo Erba, enquanto o óleo mineral empregado foi o óleo ASTM nº 05, obtido da empresa Parabor Ind. e Com. Ltda.

### **3.2. Modificação da superfície da FN e caracterização das cargas**

A modificação da fibra curta de sílica natural (FN) foi efetuada com VTS previamente hidrolisado em THF como solvente, empregando-se TBT como catalisador e THF como solvente, com procedimento já estabelecido no laboratório<sup>28</sup>. Inicialmente, realizou-se a hidrólise parcial do VTS, em THF, adicionando-se água na relação molar VTS:H<sub>2</sub>O de 1:1, em um balão contendo uma solução de ~ 0,62 % (em massa) de VTS em THF. Manteve-se esta mistura sob agitação magnética, em atmosfera de argônio, por 3 h, à temperatura ambiente. A seguir, a FN, previamente seca a 120°C por ~ 48 h, foi adicionada ao balão reacional, juntamente com o catalisador, utilizando-se 0,5 % (em massa) de VTS em relação à FN, e 2 % (em massa) de catalisador em relação à quantidade de VTS. A reação de modificação permaneceu sob agitação mecânica, por 24 h, à temperatura ambiente. Após esse período, efetuou-se a filtração da fibra, em funil de Büchner, sendo em seguida submetida à extração de possível excesso de silano não ancorado covalentemente à superfície da mesma, com THF, sob agitação mecânica, por duas vezes. Em seguida, a fibra foi separada por filtração e seca por 24 h, à temperatura ambiente, para a evaporação do solvente. Finalmente, foi seca em estufa a 60°C, por ~ 48 h. A fibra curta de sílica modificada foi designada como FM.

Vale ressaltar que, antes de serem submetidas às análises, as amostras de FN e QN foram também secas em estufa a 120°C, por ~ 48 h. A caracterização dessas três cargas foi efetuada por medidas de densidade e área superficial, espectroscopia infravermelho (FTIR), difratometria de raios-X (XRD), fluorescência de raios-X (FRX), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM).

As fibras curtas de sílica, FN e FM, foram ainda submetidas a um teste qualitativo conhecido como "Teste de Bayer"<sup>29</sup>, com o objetivo de se determinar a existência de grupos vinila na superfície da FM. Para este teste, FN e FM, individualmente, foram misturadas em água, numa concentração de ~ 1 % (em massa), e, a essas misturas, foram adicionadas algumas gotas de uma solução aquosa (1 %, em massa) de KMnO<sub>4</sub>. Esse teste é positivo quando há a formação de um precipitado marrom.

### **3.3. Caracterização estrutural da matriz**

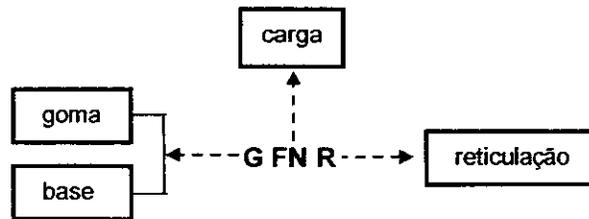
A caracterização da estrutura molecular da matriz de PDMS (goma) empregada na obtenção dos compósitos foi efetuada por FTIR e ressonância magnética nuclear de próton (RMN-<sup>1</sup>H). A análise do comportamento térmico da goma foi efetuada por termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (DSC), e será apresentada juntamente com a caracterização dos compósitos.

### **3.4. Preparação dos compósitos**

Inicialmente, foram preparados compósitos utilizando-se 20, 30, 50 ou 70 phr da FN e 0,65 phr do peróxido, que foram misturados à goma (G). Vale ressaltar que phr é um termo utilizado em indústrias de borracha em geral, para designar “parts per hundred parts of rubber”, ou seja, partes para cada 100 partes de borracha. A concentração de FN foi variada a fim de definir a composição com melhor desempenho mecânico, em relação aos testes de tração. O compósito que apresentou maior deformação na ruptura foi aquele contendo 20 phr da FN, como será demonstrado e discutido adiante. Então, os demais compósitos foram preparados utilizando-se 20 phr (~ 16,6 %, em massa) das respectivas cargas (FN, FM, QN), e 0,65 phr (~ 0,5 %, em massa) do peróxido, os quais foram misturados à goma ou à base (B). O processamento ocorreu em um misturador de 2 rolos da marca COPÉ, durante 20 min, à temperatura ambiente, tomando-se o cuidado de promover uma distribuição homogênea e uniforme das cargas na matriz. As amostras processadas foram curadas utilizando-se a técnica de moldagem por compressão, em uma prensa da marca Parabor, modelo *PL350*, à temperatura de 175°C, e pressão de 22 MPa, por 10 min. Os compósitos foram então submetidos a um tratamento pós-cura em estufa à vácuo a 120°C, por 8 h, para eliminar possíveis resíduos de peróxido. Também foram preparadas amostras da goma e da base misturadas apenas com o peróxido, que foram processadas e curadas exatamente nas mesmas condições acima descritas, sendo denominadas “goma reticulada” (GR) e “base reticulada” (BR), respectivamente. Estas amostras foram utilizadas como referência.

### 3.5. Caracterização dos compósitos

Os códigos empregados para designar os compósitos foram baseados nos códigos da goma ou da base, da carga, e na indicação da reticulação, como pode ser visualizado no exemplo a seguir.



GR, BR, e os correspondentes compósitos, foram caracterizados por TG, DSC, análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaios mecânicos de tração, ensaios de intumescimento em solventes orgânicos e em óleo mineral, e também por FESEM. Vale ressaltar que a matriz goma e a base também foram caracterizadas por TG e DSC, a fim de se avaliar o efeito da reticulação do PDMS nas propriedades térmicas destes materiais.

### 3.6. Técnicas, equipamentos e condições de caracterização

#### Medidas de densidade

As medidas de densidade das cargas e dos compósitos foram efetuadas num *Multivolume Picnometer 1305*, da Micromeritics, à temperatura ambiente. As amostras analisadas foram previamente submetidas a 10 ciclos de purgas, utilizando-se He como gás de arraste.

#### Área superficial BET

A área superficial BET das cargas foi determinada num equipamento *Flowsorb II - 2300*, da Micromeritics, utilizando-se uma mistura dos gases He e N<sub>2</sub>, e aquecendo-se

a amostra a 150°C, com a obtenção de apenas 1 ponto, devido à limitação técnica do equipamento.

### **Espectroscopia infravermelho (FTIR)**

Os espectros infravermelho das cargas e da matriz foram obtidos num espectrômetro *Bomem B100*, utilizando-se a técnica de transmissão. No caso das cargas, as amostras foram misturadas em KBr, numa concentração de ~ 1% (m/m), enquanto a matriz foi analisada na forma de filme, entre janelas de KBr. Inicialmente, na tentativa de avaliar a modificação da superfície da fibra natural, FN e FM foram analisadas utilizando-se a técnica de reflectância total atenuada (ATR), num espectrômetro *FTIR Nicolet 520*.

### **Difratometria de raios-X (XRD)**

A análise das cargas por difração de raios-X foi efetuada num difratômetro de raios-X da Shimadzu, modelo *XRD6000*, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

### **Ressonância magnética nuclear de prótons (RMN-<sup>1</sup>H)**

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H para a goma foi obtido num espectrômetro Varian, modelo *Gemini 300*, com tempo de espera entre pulsos de 2,667 s, e tempo de relaxação de 0,200 s. A amostra foi colocada em um tubo de 10 mm, numa concentração de 20 mg cm<sup>-3</sup>, utilizando-se clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente.

### **Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)**

A análise das fibras curtas de sílica, FN e FM, por FRX foi efetuada num espectrômetro de energia dispersiva da Shimadzu, modelo *EDX-700*, constituído por um tubo de Rh, e detector semicondutor de Si(Li). As amostras foram analisadas na forma de pó, sob vácuo, empregando-se um colimador de 10 mm.

### **Termogravimetria (TG)**

O comportamento térmico de todas as amostras estudadas foi analisado numa termobalança *TGA 2950*, da TA Instruments, numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, sob fluxo constante de argônio.

### **Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

G, GR, B, BR, e os correspondentes compósitos, foram caracterizados por DSC, num equipamento da TA Instruments, *DSC2910*, utilizando-se porta-amostra de alumínio. Primeiramente, houve o resfriamento das amostras de 25 a -150°C, a uma taxa de 20°C min<sup>-1</sup>, seguido de uma isoterma de 15 min. Então, aplicou-se uma taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, até 300°C.

### **Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

A análise dinâmico-mecânica foi realizada num equipamento *DTMA V*, Rheometric Scientific, aplicando-se uma frequência fixa de 1 Hz, em um intervalo de temperatura de -135 a 40°C, com taxa de aquecimento de 2°C min<sup>-1</sup>.

### **Ensaio mecânicos de tração**

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em um equipamento *Instrom*, modelo 4464, segundo a norma ASTM D412<sup>30</sup>, à temperatura ambiente, e velocidade de separação das garras de 500 mm min<sup>-1</sup>. Para esses ensaios, foram usados 7 corpos de prova para cada composição, tomando-se como resultado uma média dos valores obtidos.

### **Ensaio de intumescimento**

Os ensaios de intumescimento nos solventes orgânicos tolueno e cicloexano, e no óleo mineral ASTM nº 05 foram realizados a 40°C, segundo a norma ASTM D471<sup>31</sup>. Os corpos de prova de dimensões aproximadas de 30 x 10 x 2 mm foram pesados previamente aos ensaios, utilizando-se 3 corpos de prova para cada composição, em cada um dos líquidos. As amostras foram imersas em aproximadamente 25 cm<sup>3</sup> do líquido (tolueno, cicloexano, óleo), e, em intervalos regulares, foram secas entre dois

papéis de filtro, e imediatamente pesadas. No caso do óleo mineral, para facilitar a remoção do excesso de óleo, os corpos de prova foram rapidamente imersos em acetona, antes de serem colocados entre dois papéis de filtro. A variação de massa das amostras em função do tempo foi determinada em uma balança analítica, até o equilíbrio de intumescimento. Após este período, os corpos de prova foram secos em estufa a vácuo a 50°C, por 24 h, sendo pesados em seguida. Vale ressaltar que os resultados apresentados constituem uma média dos 3 valores obtidos para cada composição.

### **Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo FESEM, num microscópio *JEOL JSM-6340F*, operando com voltagem de aceleração de 3 kV. As cargas foram analisadas na forma de pó, e as micrografias para GR e os compósitos foram obtidas a partir da fratura criogênica de filmes dos mesmos. Todas as amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono e outra de ouro, empregando-se um metalizador modular de alto vácuo, *Baltec MED 020*. Na tentativa de avaliar a modificação da superfície da fibra natural, empregou-se ainda a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), num microscópio eletrônico de varredura *JEOL T-300*, operando com voltagem de aceleração de 5 kV e tempo de mapeamento de 10 min. As amostras de FN e FM foram recobertas apenas com ouro, uma vez que esta técnica foi empregada principalmente para a determinação de carbono na superfície da fibra modificada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, encontram-se os códigos e as respectivas composições de todas as amostras estudadas nesse trabalho.

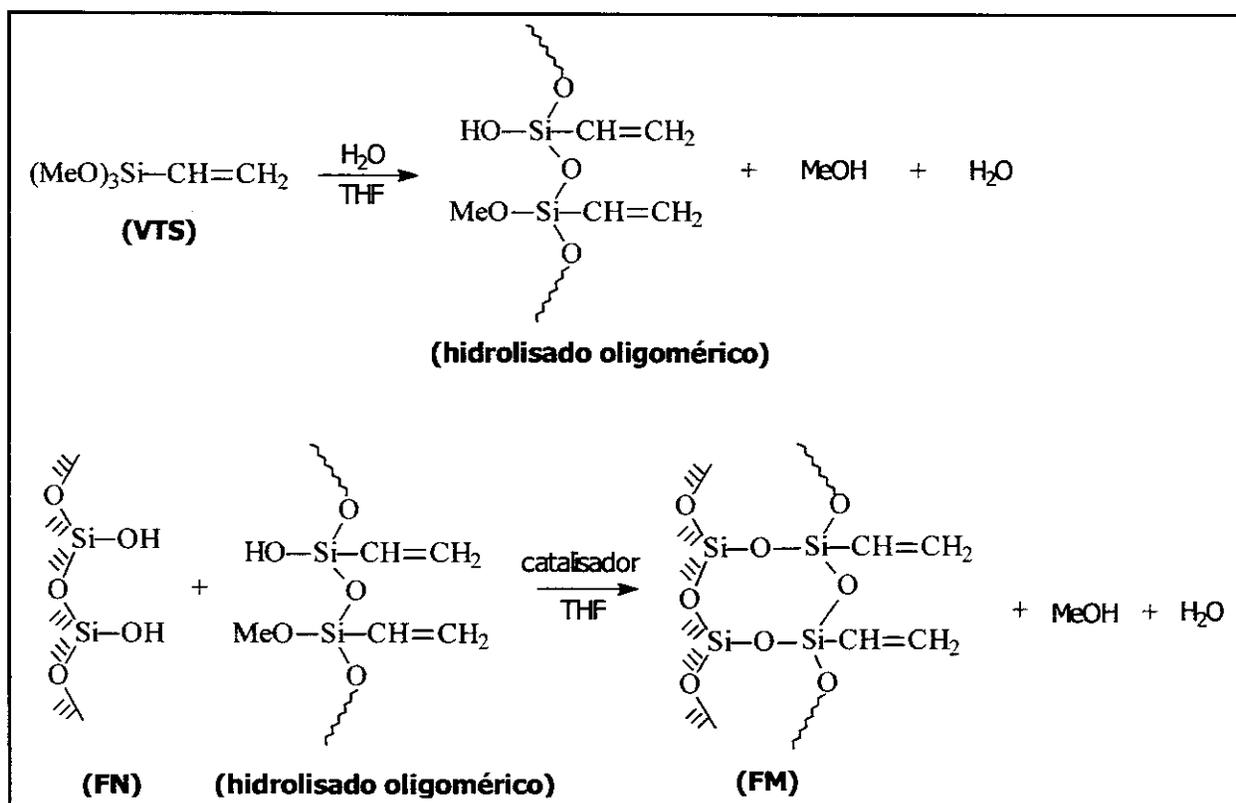
Tabela 1: Código das amostras estudadas.

Código	Composição		
	goma / base	carga	reticulação
FN	-	fibra curta de sílica natural	-
FM	-	fibra curta de sílica modificada	-
QN	-	quartzo natural	-
G	goma	-	-
GR	goma	-	sim
GFNR	goma	fibra curta de sílica natural	sim
GFMR	goma	fibra curta de sílica modificada	sim
GQNR	goma	quartzo natural	sim
B	base	-	-
BR	base	-	sim
BFNR	base	fibra curta de sílica natural	sim
BFMR	base	fibra curta de sílica modificada	sim
BQNR	base	quartzo natural	sim

### 4.1. Modificação da superfície da FN e caracterização das cargas

A reação de modificação da superfície da fibra curta natural (FN) iniciou-se pela hidrólise parcial dos grupos alcóxido do VTS, produzindo Si-OH, e posterior condensação destes entre si e com as hidroxilas presentes na superfície dessa fibra. Com o objetivo de acelerar essa reação de condensação, utilizou-se um catalisador de titânio. Vale ressaltar que a modificação efetuada com espécies oligoméricas de silanos reativos tem se mostrado mais eficiente que a modificação promovida por espécies de

silanos monoméricos<sup>32</sup>, justificando-se assim a hidrólise parcial prévia do VTS. A reação de modificação da FN encontra-se esquematizada a seguir.



Desta forma, a superfície da fibra de sílica modificada (FM) deve possuir grupos vinila que poderão reagir com a matriz de sílica, durante a reação de cura induzida por peróxidos, como será discutido adiante.

Vale ressaltar que a fibra natural, sendo constituída basicamente de  $\text{SiO}_2$ , deve ter grupos  $\text{Si}-\text{OH}$  polares em sua superfície. Assim, a condensação destes grupos com os oligômeros hidrolisados descritos acima deve alterar as características da superfície, tornando-a mais hidrofóbica. Uma evidência macroscópica do aumento da hidrofobicidade da superfície da fibra modificada foi a alteração de suas características de escoamento. Após a reação com VTS, a FM apresentou uma maior fluidez no escoamento, em relação à FN. Observou-se ainda que enquanto a FN pode ser molhada com água, a FM não, comprovando assim sua maior hidrofobicidade, como pode ser observado na Figura 1.

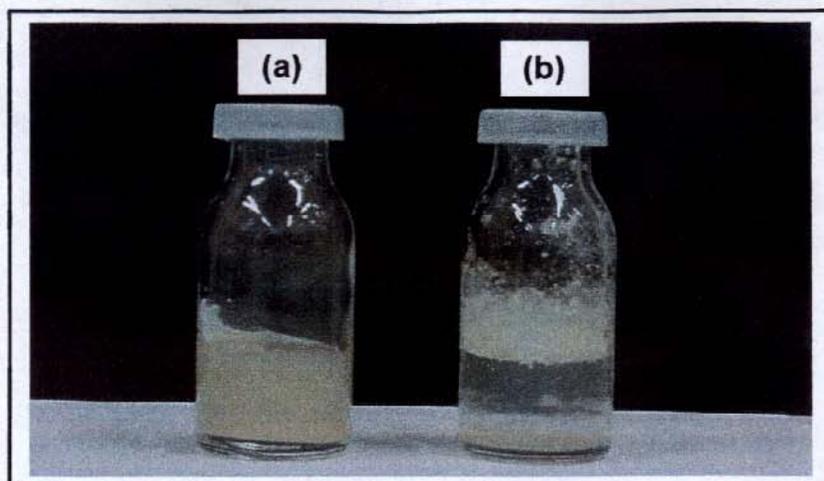
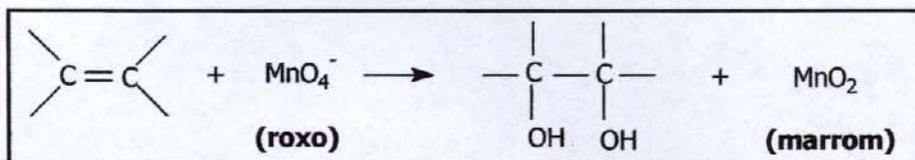


Figura 1: Foto das misturas de (a) FN em água e (b) FM em água.

FN e FM foram ainda submetidas a um teste qualitativo comumente utilizado para a determinação de insaturações em compostos orgânicos de um modo geral, conhecido como “Teste de Bayer”. Esse teste se baseia numa reação de oxidação de duplas ligações por permanganato de potássio, conforme reação a seguir, produzindo um precipitado marrom de  $MnO_2$ . No caso da FM, houve a formação do precipitado, evidenciando assim a existência de grupos vinila na superfície dessa fibra.



A densidade e a área superficial das cargas FN, FM e QN foram também determinadas, cujos resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de densidade e área superficial BET para as cargas.

Amostra	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
FN	1,755 ± 0,007 *	0,95
FM	1,918 ± 0,006	0,04
QN	2,324 ± 0,008	3,61

(\*) Desvio da medida.

Observou-se um pequeno aumento no valor da densidade da fibra curta natural com a reação de modificação, que foi atribuído à remoção de impurezas orgânicas existentes na FN, durante a reação de modificação efetuada em THF. O valor de densidade obtido para o quartzo foi maior que aqueles encontrados para FN e FM, provavelmente pelas diferenças no tamanho e na morfologia dessas cargas. Os valores de área superficial obtidos para FN, FM e QN foram muito baixos, no limite de detecção do equipamento. Vale ressaltar que já é bem estabelecido que as melhores cargas para borrachas de silicona de alto desempenho mecânico são as sílicas pirogênicas<sup>9</sup>, que apresentam área superficial da ordem de 100 - 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Deste modo, a baixa área superficial apresentada pelas fibras curtas FN e FM é uma característica desfavorável à atuação das mesmas como cargas reforçantes primárias para a obtenção de compósitos com alto desempenho.

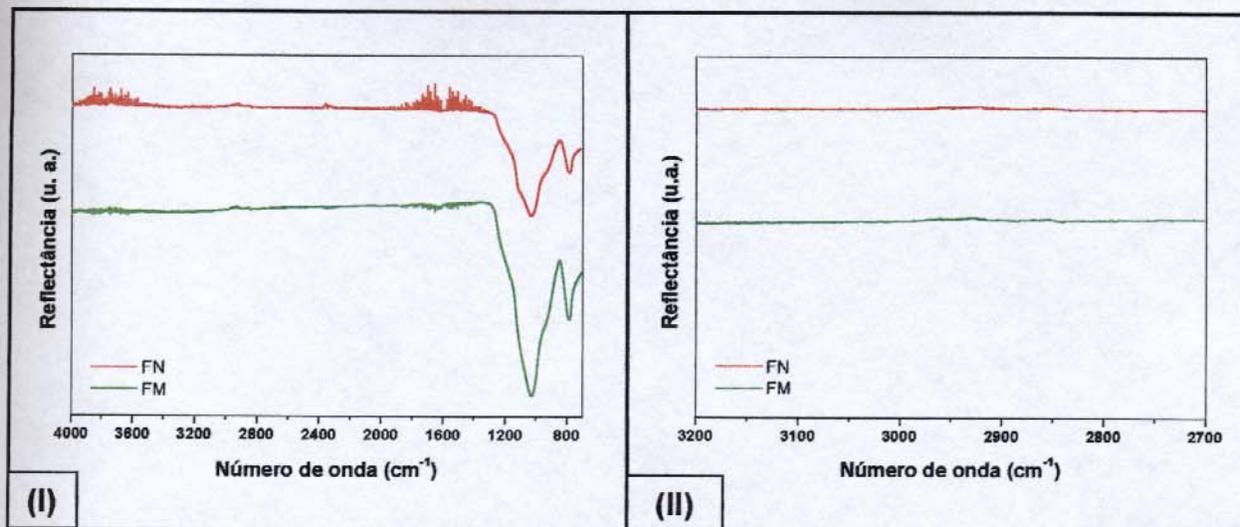
As fibras curtas de sílica são encontradas na natureza associadas à argila, areia e matéria orgânica<sup>33</sup>. A análise elementar de FN e FM foi efetuada por FRX com o objetivo de avaliar possíveis variações na composição das mesmas, promovida por extração de componentes, predominantemente da superfície da FN, durante a reação de modificação dessa fibra com VTS. Alterações significativas poderiam comprometer a análise da adesão fibra-matriz, que será efetuada posteriormente. Entretanto, os resultados obtidos revelaram composições similares para ambas, conforme apresentado na Tabela 3, indicando que a reação de modificação da FN em THF, não removeu em grande extensão seus constituintes inorgânicos.

**Tabela 3:** Composição das cargas FN e FM.

Composto	Concentração (% m/m)	
	FN	FM
SiO <sub>2</sub>	95,5 ± 0,1	95,9 ± 0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08 ± 0,04	2,70 ± 0,04
SO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	1,02 ± 0,01	1,08 ± 0,01
CaO <sup>*</sup>	0,140 ± 0,003	0,153 ± 0,004
TiO <sub>2</sub>	0,104 ± 0,004	0,073 ± 0,003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,102 ± 0,002	0,097 ± 0,002
CuO	0,025 ± 0,001	0,025 ± 0,001

(\*) Estequiometria fornecida pelo equipamento, não correspondente ao composto real.

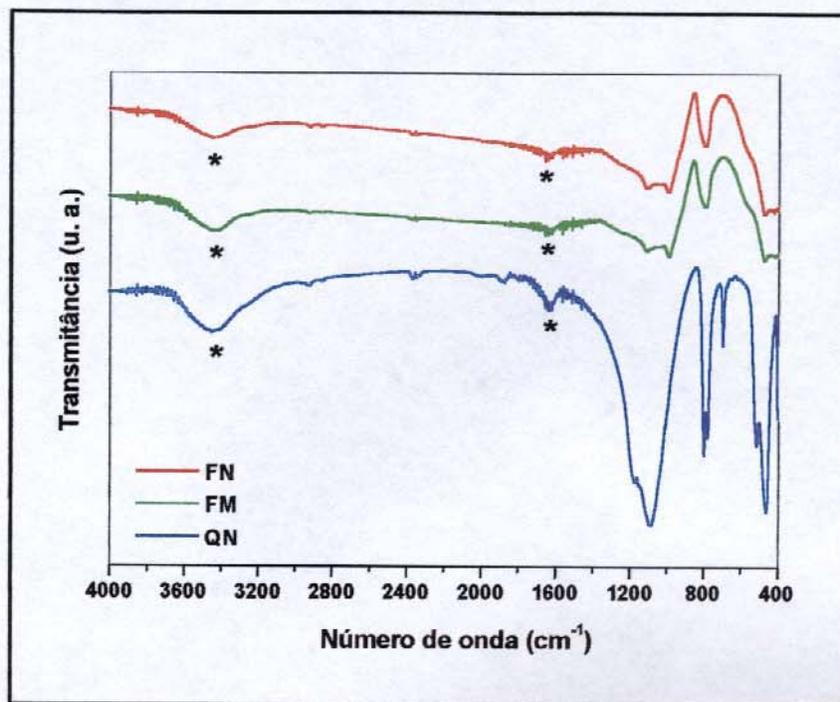
Inicialmente, para a avaliação da modificação da superfície da fibra natural, FN e FM foram analisadas por FTIR utilizando-se a técnica de reflectância total atenuada (ATR), que é comumente empregada para a análise de superfícies. No entanto, como pode ser observado na Figura 2, FN e FM apresentaram perfis espectrais idênticos, não sendo possível identificar absorções de grupos funcionais provenientes do VTS utilizado na modificação, na região de 3200 - 2700 cm<sup>-1</sup>, especialmente em relação aos grupos -CH=CH<sub>2</sub>, que devem estar presentes na superfície da FM. Deve-se ressaltar que os modos associados ao C-H e C=C do grupo vinila ligado ao Si são muito fracos no espectro infravermelho<sup>34</sup>. Deste modo, concluiu-se que a quantidade de silano incorporado na superfície da fibra foi menor que a necessária para sua detecção por FTIR. Considerando-se as evidências químicas e macroscópicas da modificação descritas anteriormente, é provável que se tenha formado uma camada muito fina de silano na superfície da FM.



**Figura 2:** (I) Espectros infravermelho obtidos por ATR para FN e FM, e (II) região ampliada dos respectivos espectros.

Deste modo, optou-se por caracterizar as fibras curtas e também o quartzo pela técnica convencional de transmissão, a partir da dispersão das cargas em KBr, mesmo com a baixa sensibilidade para análise de superfícies inerente a essa técnica. Os espectros infravermelho obtidos para FN, FM e QN estão apresentados na Figura 3. O perfil espectral observado para as fibras curtas é característico de sílica opalina<sup>35-37</sup>, com  $\nu_{\text{ass}}$  Si-O-Si na região de 1104-981  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}$  Si-O-Si em  $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ , e uma banda larga correspondente ao modo de estiramento de siloxanos cíclicos presentes na estrutura do material<sup>34</sup> em  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ . A sílica opalina pode ter origem geológica ou biogênica. Sílica opalina biogênica é um termo geral usado para descrever uma forma amorfa hidratada de sílica, com composição química  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , que é biogenicamente precipitada por uma variedade de organismos aquáticos, como diatomáceas e esponjas<sup>37</sup>, bem como por determinadas plantas superiores<sup>38-40</sup>. No caso dessas fibras curtas, pode-se dizer que elas são constituídas de sílica opalina biogenicamente formada e precipitada em ambientes lacustres, uma vez que essas fibras constituem o esqueleto fossilizado de esponjas de água doce, que pertencem à classe *Demospongiae*<sup>37</sup>. Daí resulta o formato de agulhas cilíndricas das fibras curtas, que contém um canal central, oriundo da decomposição do filamento orgânico. Vale ressaltar que a morfologia das fibras foi caracterizada por FESEM, e será discutida

adiante. Já o espectro FTIR do QN apresentou o  $\nu_{\text{ass}}$  Si-O-Si na região de  $1083\text{-}1172\text{ cm}^{-1}$ , o  $\nu_{\text{s}}$  Si-O-Si em  $798\text{-}779\text{ cm}^{-1}$ , e os modos de vibração associados aos grupos Si-O-Si na rede cristalina do quartzo em  $695\text{ cm}^{-1}$  e  $514\text{-}461\text{ cm}^{-1}$ <sup>34</sup>.



**Figura 3:** Espectros infravermelho obtidos por transmissão para as cargas (\*) absorções do KBr.

FN, FM e QN foram analisadas por XRD, sendo seus respectivos difratogramas apresentados na Figura 4. No caso das fibras curtas de sílica, observou-se apenas um halo intenso em  $\sim 22^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondente a uma distância de  $4\text{ \AA}$ , característico da sílica opalina amorfa<sup>35-37,41</sup>, para ambas as amostras. Já o difratograma de raios-X da amostra de QN é típico de quartzo<sup>36,42</sup>, onde são observados picos muito bem definidos, que caracterizam este material altamente cristalino. As difrações mais intensas são observadas em  $\sim 21, 27$  e  $50^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondentes aos planos (100), (101) e (112) do sistema hexagonal, respectivamente<sup>42</sup>.

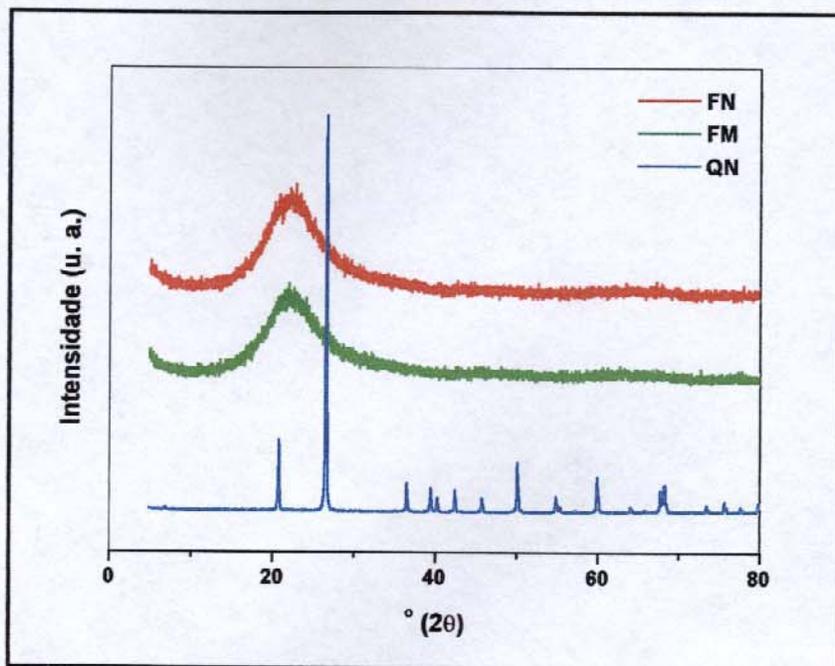


Figura 4: Difratoogramas para as cargas.

As diferentes formas cristalinas (ou polimórficas) de sílica distribuem-se em três categorias estruturais: o quartzo, com sua simetria mais baixa e o retículo mais compacto; a tridimita, com mais alta simetria e estrutura mais aberta; e a cristobalita, com a simetria máxima<sup>33,43</sup>. As estruturas cristalinas da tridimita e da cristobalita são bastante similares, uma vez que ambas são constituídas de camadas contendo anéis de seis membros interconectados, formados por 6 tetraédros de  $\text{SiO}_4$ <sup>37,41,43</sup>. Estas estruturas diferem apenas quanto à seqüência de empacotamento dessas camadas, sendo as distâncias entre as camadas da tridimita e da cristobalita iguais a 4,1 e a 4,0 Å, respectivamente<sup>36,37</sup>. Os três tipos polimórficos de sílica também têm diferentes formas a altas e baixas temperaturas, sendo a estrutura obtida em uma temperatura baixa uma versão distorcida daquela observada em alta temperatura<sup>43</sup>.

A sílica opalina amorfa pode ser encontrada em depósitos de sílica no fundo de oceanos e lagos. Porém, através de uma série de transformações físicas, físico-químicas e químicas (diagênese) que ocorre nesses depósitos, a sílica opalina, ou opala, pode passar de amorfa à microcristalina, e também ser transformada em quartzo, com o aumento dessas transformações. A opala microcristalina consiste numa cristobalita obtida em uma baixa temperatura, que contém elementos de tridimita

intercalados na sua estrutura, causando uma extensiva desordem estrutural, em relação ao empacotamento das camadas. Então, de acordo com o grau de desordem, pode-se dividir as opalas microcristalinas em opala-CT, que é constituída de cristobalita e tridimita, e opala-C, que contém cristobalita, e uma menor evidência de elementos de tridimita. Assim, com o aumento da diagênese nos depósitos de sílica no fundo dos oceanos, a desordem estrutural segue a ordem decrescente: opala amorfa → opala-CT → opala-C → quartzo<sup>36,37</sup>.

Em virtude dessa seqüência de desenvolvimento, a opala amorfa, da mesma forma que as opalas microcristalinas, apresenta em sua composição cristallitos submicroscópicos de cristobalita<sup>38</sup>. Entretanto, na opala amorfa, há uma maior desordem estrutural, uma vez que os arranjos tetraédricos estão distorcidos e distribuídos aleatoriamente na estrutura, o que se reflete no alargamento dos picos no difratograma<sup>36,37,41</sup>. Isso foi evidenciado pela distância de 4 Å, obtida a partir do máximo do halo intenso observado para as duas amostras na Figura 4, que corresponde ao valor da distância existente entre as camadas da cristobalita (de 4,0 Å).

A análise de FN e FM por termogravimetria foi realizada em triplicata, com o objetivo de verificar possíveis diferenças no perfil das curvas termogravimétricas das fibras em função da modificação com VTS. Entretanto, as diferenças observadas não foram significativas, como pode ser observado na Figura 5. Além disso, as médias das quantidades de resíduos foram de  $\sim 96,7 \pm 0,2\%$  e  $96,6 \pm 0,0\%$  para FN e FM, respectivamente.

As curvas médias da derivada da massa em função da temperatura (DTG) obtidas para FN e FM, Figura 5 (II), também apresentaram o mesmo perfil, evidenciando dois eventos principais e largos de perda de massa, sendo o primeiro centralizado em  $\sim 330^\circ\text{C}$ , correspondente, provavelmente, à saída de eventuais resíduos de material orgânico e/ou carbonatos ocluídos no retículo da sílica opalina, e o segundo, a  $\sim 700^\circ\text{C}$ , correspondente à condensação forçada termicamente de grupos Si-OH residuais da estrutura das mesmas. Estes resultados reforçam a hipótese colocada anteriormente, de que houve incorporação de uma camada muito fina do silano na superfície da fibra, desde que houve evidências químicas e macroscópicas da modificação da FN. A análise da curva de massa em função da temperatura para o quartzo natural não

evidenciou perda de massa significativa até ~ 960°C, sendo de apenas ~ 0,1 %, que deve corresponder à umidade residual presente na amostra, dentro do erro experimental. Pelo fato do QN ser um material cristalino, deve apresentar uma quantidade muito baixa de grupos Si-OH residuais na superfície, passíveis de interagirem com água, por ligações de hidrogênio, e mesmo de se condensarem com o aumento da temperatura, eliminando água.

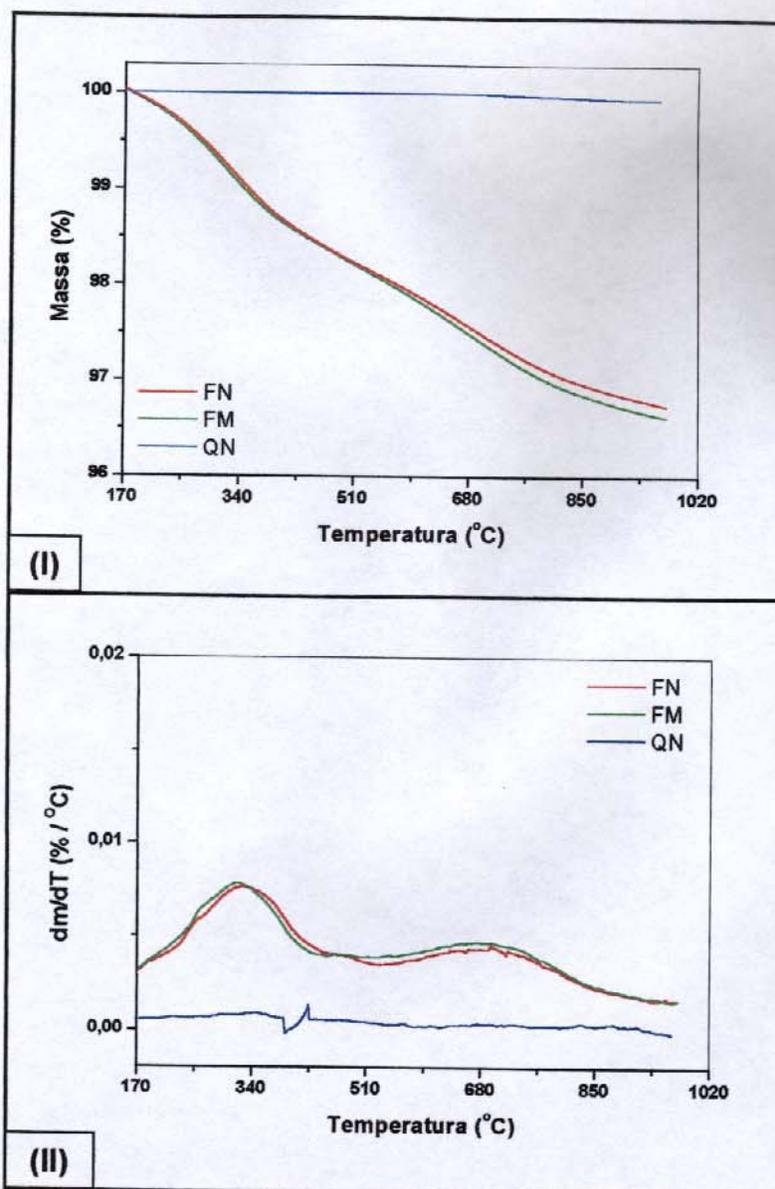
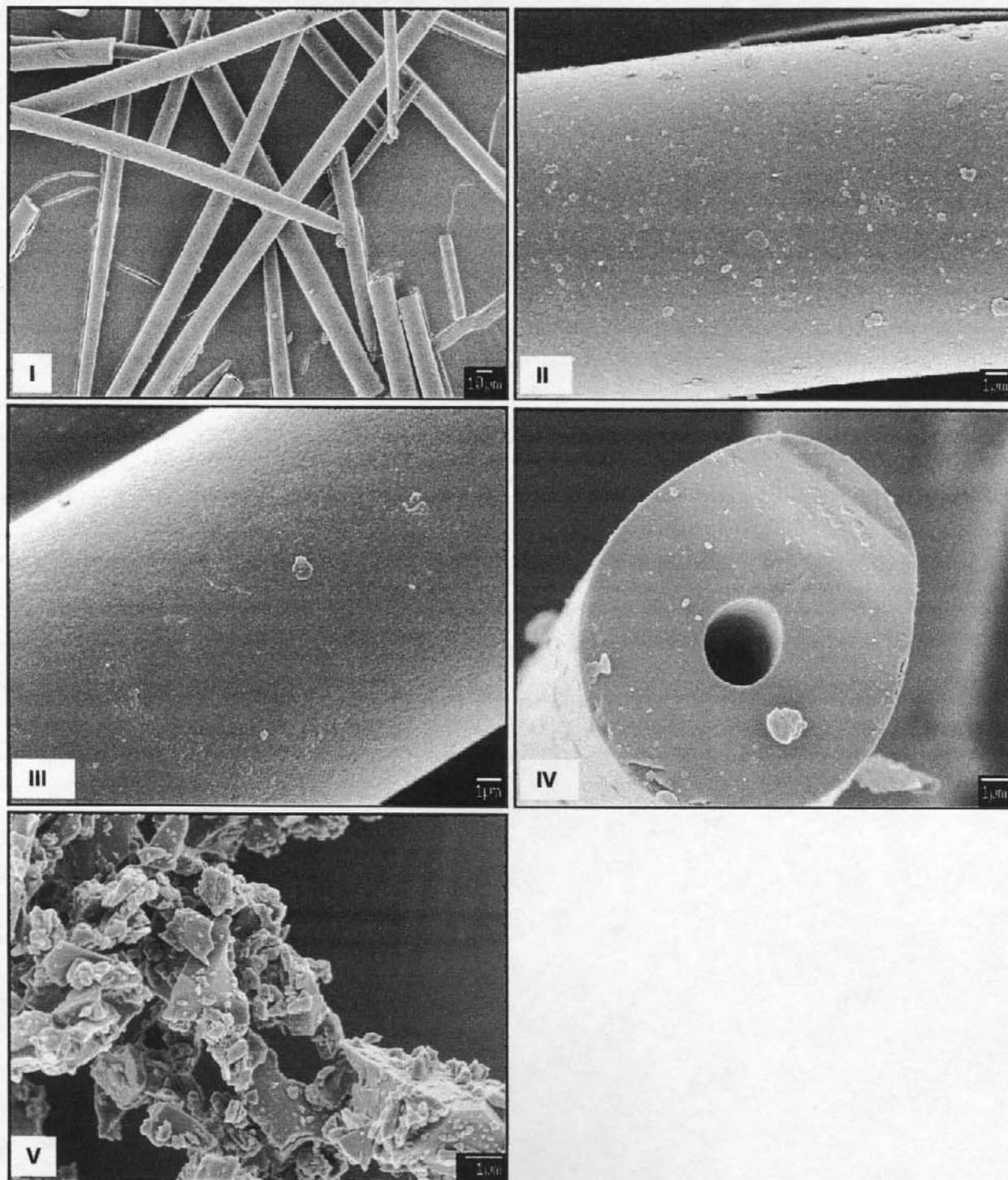


Figura 5: (I) Curvas termogravimétricas médias, e (II) curvas de DTG, para FN, FM e QN.

A morfologia das cargas foi examinada por FESEM, conforme micrografias da Figura 6.



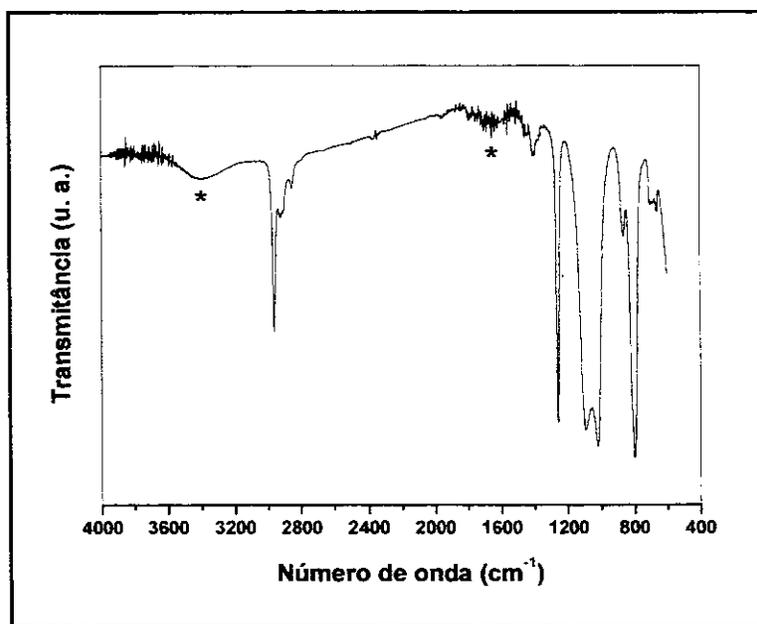
**Figura 6:** Micrografias das cargas: (I-II) FN; (III-IV) FM; (V) QN.

Observou-se, na micrografia (I), que a FN apresenta formato de agulhas cilíndricas, com tamanhos polidispersos. Essa fibra contém uma cavidade cilíndrica em seu interior e uma superfície predominantemente lisa e sem poros, contendo partículas depositadas, micrografia (II), o que é concordante com o baixo valor de área superficial da mesma, conforme determinado por BET (Tabela 2). As micrografias da FM (III e IV) mostraram a cavidade cilíndrica, e uma aparente planarização da superfície da fibra com a modificação, que foi atribuída à remoção das partículas depositadas na superfície da fibra natural, durante a reação de modificação efetuada em THF. Já o quartzo natural (micrografia V) apresentou-se particulado, com tamanhos polidispersos e de formato irregular, formando, com frequência, aglomerados de partículas. A irregularidade no formato das partículas de QN contrasta com o das fibras curtas de sílica, apesar da área superficial destas cargas ser da mesma ordem de grandeza.

A avaliação da modificação da superfície das fibras com o VTS também foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura, empregando-se a técnica de EDS. Nesta técnica, quando o feixe de elétrons primário interage com a superfície da amostra, pode ocorrer a ionização de elétrons das camadas internas dos átomos da amostra. Uma vez ionizado o átomo, ocorrerão processos de relaxação, sendo um deles a liberação de raios-X de comprimento de onda característico da diferença de energia entre uma camada de maior energia e a camada de onde o elétron foi ionizado. Este valor de energia é característico para cada elemento, o que permite o mapeamento dos elementos existentes na superfície da amostra<sup>44</sup>. A partir da análise das cargas FN e FM, observou-se que ambas contém ~ 5 % de carbono na sua superfície, devido ao fato delas serem constituídas de sílica biogênica. Observou-se ainda uma distribuição não uniforme de carbono numa mesma amostra, possivelmente pelo fato dessas fibras serem de origem natural. Isto impossibilitou a avaliação da modificação da superfície da FN, em relação ao mapeamento do elemento carbono. Ainda, as imagens topográficas obtidas a partir da análise de elétrons secundários foram de má qualidade em função da baixa voltagem aplicada (5 kV). Esta voltagem foi escolhida na tentativa de se analisar a camada mais superficial dessas fibras, favorecendo uma menor penetração do feixe de elétrons na amostra.

## 4.2. Caracterização estrutural da matriz

A matriz goma (G) foi submetida à análise por FTIR, sendo o espectro obtido apresentado na Figura 7. O espectro apresentou as bandas características do PDMS<sup>45</sup>. A banda de intensidade média em  $\sim 2963 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao  $\nu_a$  C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , e a absorção muito fraca em  $\sim 2906 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao  $\nu_s$  C-H desses mesmos grupos. A fraca absorção na região de  $\sim 1413 \text{ cm}^{-1}$ , e a banda intensa e bem definida em  $\sim 1261 \text{ cm}^{-1}$  são referentes às deformações simétrica ( $\delta_s$ ) e assimétrica ( $\delta_a$ ) C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , respectivamente. Observou-se também o duplete em  $\sim 1091$  e  $1021 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao  $\nu_a$  Si-O-Si, característico de cadeias lineares de polissiloxanos com massas molares maiores que  $\sim 2000 \text{ g mol}^{-1}$ , e as outras duas bandas na região de  $\sim 863$  e  $799 \text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação “rocking” ( $\rho$ ) C-H e às vibrações de estiramento Si-C, respectivamente. Um sumário das principais absorções observadas, com as correspondentes atribuições, encontra-se na Tabela 4.



**Figura 7:** Espectro infravermelho obtido por transmissão para a goma. (\*) absorções da janela de KBr.

Tabela 4: Principais absorções e as correspondentes atribuições observadas no espectro infravermelho da goma.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição <sup>48</sup>
2963	$\nu_a$ ( $\text{CH}_3$ )
2924	$\nu_s$ ( $\text{CH}_3$ )
1402	$\delta_s$ ( $\text{CH}_3$ )
1260	$\delta_a$ ( $\text{CH}_3$ )
1020 – 1092	$\nu_a$ Si-O-Si
865	$\rho$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ )
799	$\nu$ Si-C

Com o objetivo de complementar a caracterização da estrutura molecular da goma utilizada nos compósitos, utilizou-se também a ressonância magnética nuclear de prótons, RMN- $^1\text{H}$ , sendo o espectro obtido apresentado na Figura 8.

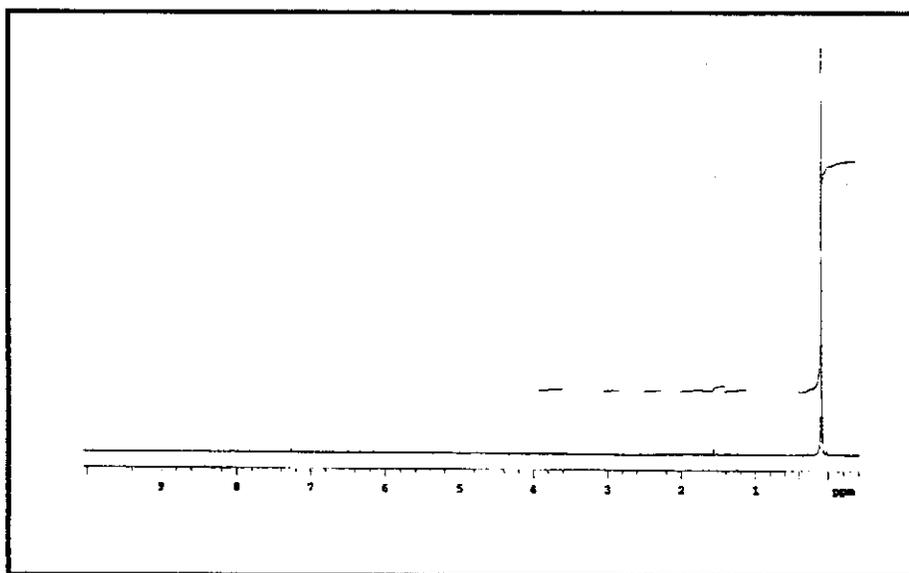


Figura 8: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para a goma.

O espectro apresentou apenas um singlete bastante intenso em  $\sim 0,09$  ppm, característico de prótons dos grupos metila da cadeia lateral do poli(dimetilsiloxano), PDMS<sup>46</sup>. Essa ressonância corresponde à mais intensa apresentada pela maioria das siliconas comerciais, sendo bastante útil para análise, uma vez que ela ocorre numa região de deslocamento químico onde apenas alguns compostos puramente orgânicos apresentam ressonância. Como a quantidade de grupos vinila na cadeia lateral do PDMS é muito baixa, e, segundo informações do fabricante a proporção  $(\text{SiCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{O}):(\text{SiCH}_3\text{O})$  é menor do que 1:1000, não foi possível a sua detecção no espectro RMN-<sup>1</sup>H.

### **4.3. Caracterização dos compósitos**

O efeito da reticulação e da adição das cargas na goma (G) e na base (B) foi avaliado por TG, DSC e DMA.

#### **4.3.1. Termogravimetria (TG)**

As curvas termogravimétricas obtidas para G, GR, B, BR, e os correspondentes compósitos, evidenciaram que as quantidades de resíduos apresentadas pelos compósitos a 980°C estão associadas à porcentagem em massa de carga adicionada aos respectivos sistemas. Todas as amostras apresentaram um evento único de perda de massa, como demonstrado nas Figuras 9 e 10.

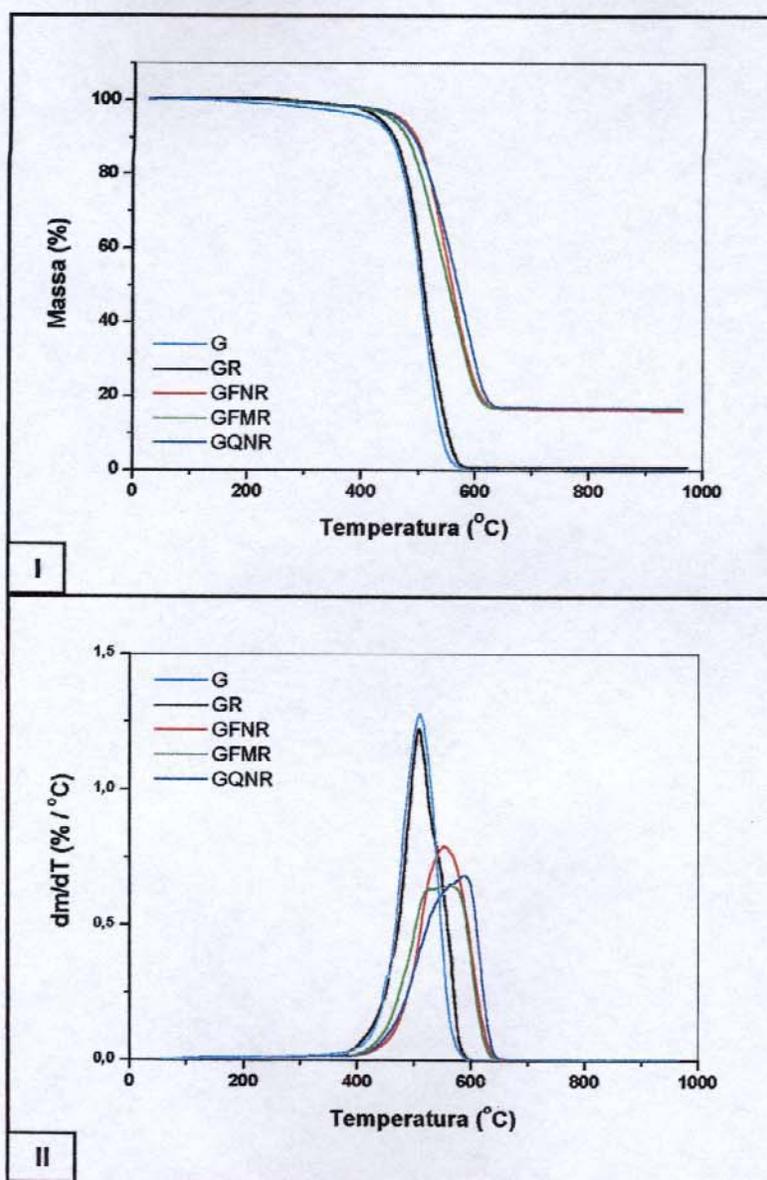


Figura 9: (I) Curvas termogravimétricas, e (II) curvas de DTG para G, GR e os compósitos com a goma.

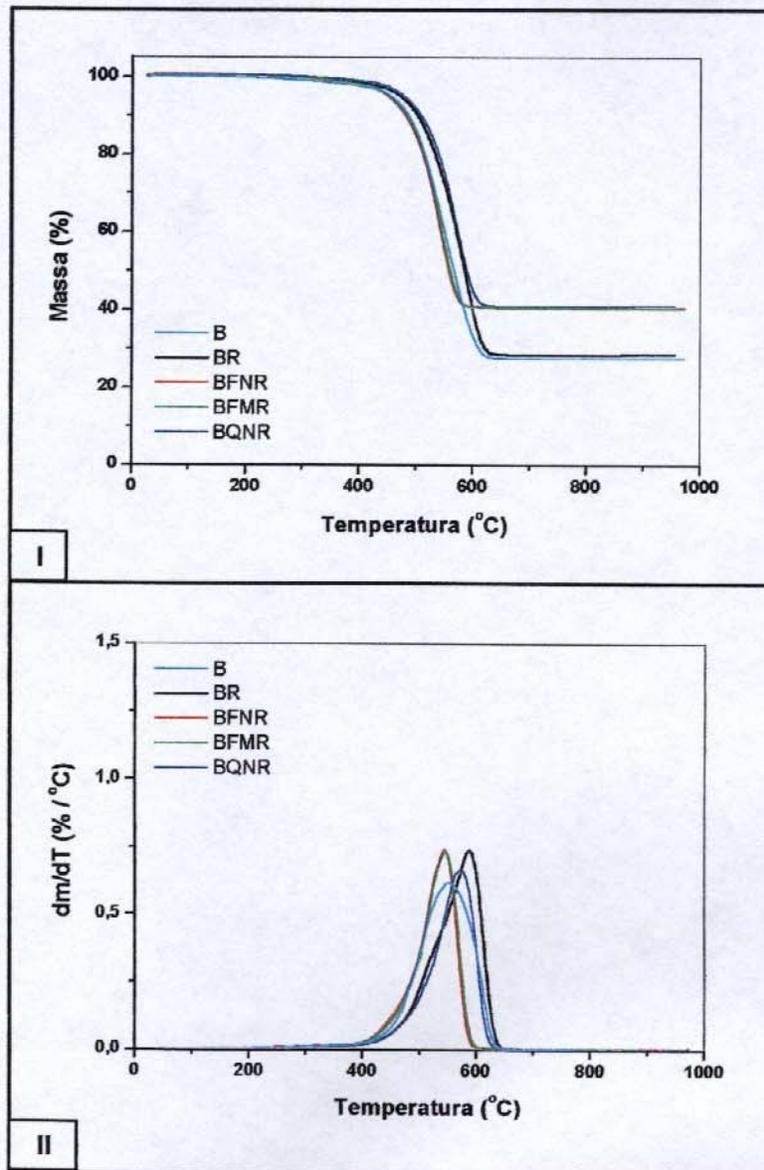


Figura 10: (I) Curvas termogravimétricas, e (II) curvas de DTG para B, BR e os compósitos com a base.

A Tabela 5 apresenta os valores de  $T_i$ , temperatura correspondente ao início da degradação, e de  $T_{máx}$ , temperatura correspondente ao máximo de taxa de degradação, sendo esta última leitura efetuada nos máximos das curvas de DTG, para cada uma das amostras.

**Tabela 5:** Valores de  $T_i$  e  $T_{m\acute{a}x}$  para G, GR, B, BR, e os correspondentes compósitos.

	$T_i$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
<b>G</b>	307	510
<b>GR</b>	393	506
<b>GFNR</b>	408	553
<b>GFMR</b>	392	564
<b>GQNR</b>	411	587
<b>B</b>	383	552
<b>BR</b>	425	587
<b>BFNR</b>	407	545
<b>BFMR</b>	410	545
<b>BQNR</b>	440	573

O principal efeito de estabilização observado, em relação à  $T_i$ , foi na reticulação das cadeias de PDMS em GR e BR, em comparação com G e B, respectivamente. Isso pode ser entendido pelo fato da reticulação ter promovido um aumento nas restrições impostas à mobilidade das cadeias poliméricas, dificultando a ocorrência dos rearranjos intra e intercadeias, determinantes para a degradação das siliconas<sup>47,48</sup>.

Já é bem conhecido que a degradação térmica do PDMS, em atmosfera inerte ou sob vácuo, resulta na despolimerização das cadeias poliméricas na faixa de 400 - 650°C, produzindo oligômeros cíclicos voláteis, sendo o trímero hexametilciclotrissiloxano ( $D_3$ ) o mais abundante, com quantidades menores de tetrâmero ( $D_4$ ), pentâmero ( $D_5$ ), hexâmero ( $D_6$ ), e oligômeros cíclicos maiores. A formação de oligômeros cíclicos ocorre por um rearranjo intra ou intercadeias, envolvendo ligações siloxano (Si-O), que resulta na cisão da cadeia principal<sup>7,47-49</sup>. O esquema da Figura 11 ilustra este rearranjo.

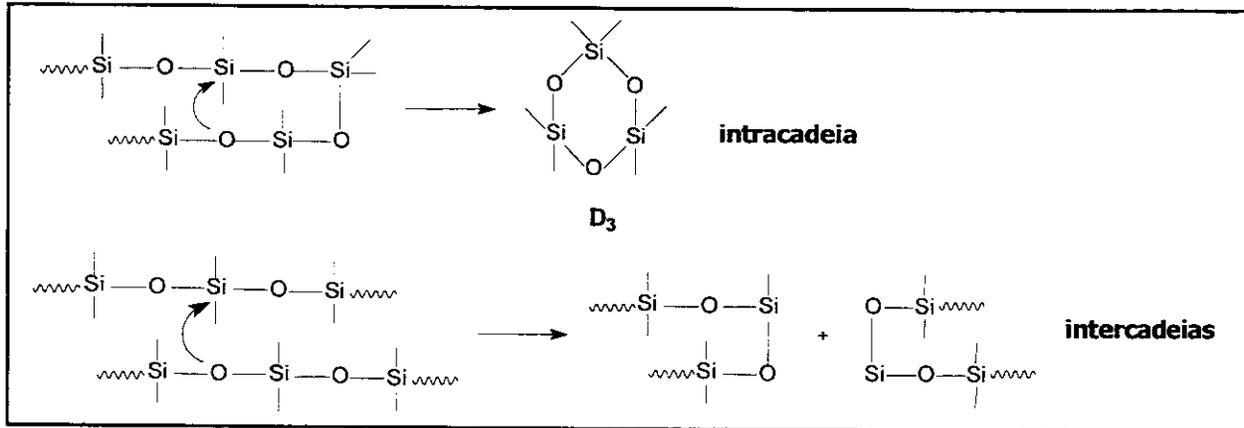


Figura 11: Esquema ilustrativo dos mecanismos de degradação do PDMS linear<sup>7,47-49</sup>.

O estado de transição resultante do ataque nucleofílico do oxigênio ao silício é a etapa determinante da degradação térmica, e pode ser formado em qualquer ponto da cadeia polimérica. Estes fatos sugerem que a despolimerização do PDMS é governada, principalmente, pela estrutura molecular e por fatores cinéticos. A eliminação dos oligômeros, com conseqüente diminuição do tamanho da cadeia, pode acontecer indefinidamente, até que a estrutura do resíduo linear seja muito pequena para haver a ciclização, ocorrendo a evaporação destes fragmentos de cadeia<sup>47,48</sup>.

A introdução das cargas na goma aumentou de forma significativa a estabilidade térmica em relação à  $T_{máx}$  de GR, o que também pode ser explicado pela diminuição na mobilidade das cadeias do PDMS, que, nesse caso, foi imposta pelas cargas. Pôde-se constatar também um aumento da  $T_i$  e da  $T_{máx}$  da B em relação à G, devido à presença da sílica pirogênica. Além disso, observou-se um aumento da  $T_{máx}$  da BR em relação à B, provavelmente pela menor mobilidade das cadeias de PDMS resultante da formação de interface covalente com a sílica pirogênica, e, conseqüentemente, consumo de grupos Si-OH residuais desta carga, que podem atuar como nucleófilos na degradação térmica das siliconas.

Em relação aos compósitos com fibras curtas como cargas secundárias, BFNR e BFMR, foi observado o mesmo comportamento para ambos, com diminuição da  $T_i$  e da  $T_{máx}$  em relação à BR. Uma possível explicação para esse fenômeno está relacionada ao fato da B já conter sílica pirogênica dispersa, que apresenta alta área superficial (da ordem de  $100 - 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>9</sup>, e, portanto, possui grande quantidade de grupos Si-OH

reativos na superfície, os quais interagem com muitas cadeias de PDMS, ou com vários segmentos de uma mesma cadeia, nas proximidades da carga. Como esta interação dificilmente é “saturada”, podem ainda restar grupos ativos na superfície da sílica pirogênica. Ainda, as fibras curtas de sílica são biogênicas, e, como são encontradas associadas à argila, areia e matéria orgânica, trazem traços de íons como contaminantes, o que foi constatado pela análise das mesmas por FRX. Então, estes íons, especialmente  $Al^{3+}$  e  $Ti^{4+}$ , podem catalisar ataques nucleofílicos dos grupos Si-OH residuais presentes na sílica pirogênica às cadeias do PDMS, gerando, por rearranjos, espécies voláteis que são eliminadas do material<sup>49</sup>. Além disso, durante o processamento desses compósitos, o cisalhamento entre as cargas secundárias e a sílica pirogênica presente na base também pode ter sido responsável pela diminuição na estabilidade térmica da matriz. Isso porque o cisalhamento entre as fibras curtas e a sílica pirogênica pode ter diminuído o tamanho dos aglomerados de sílica, resultando numa dispersão mais eficiente da sílica pirogênica na matriz, e no favorecimento da interação dessa carga com o PDMS.

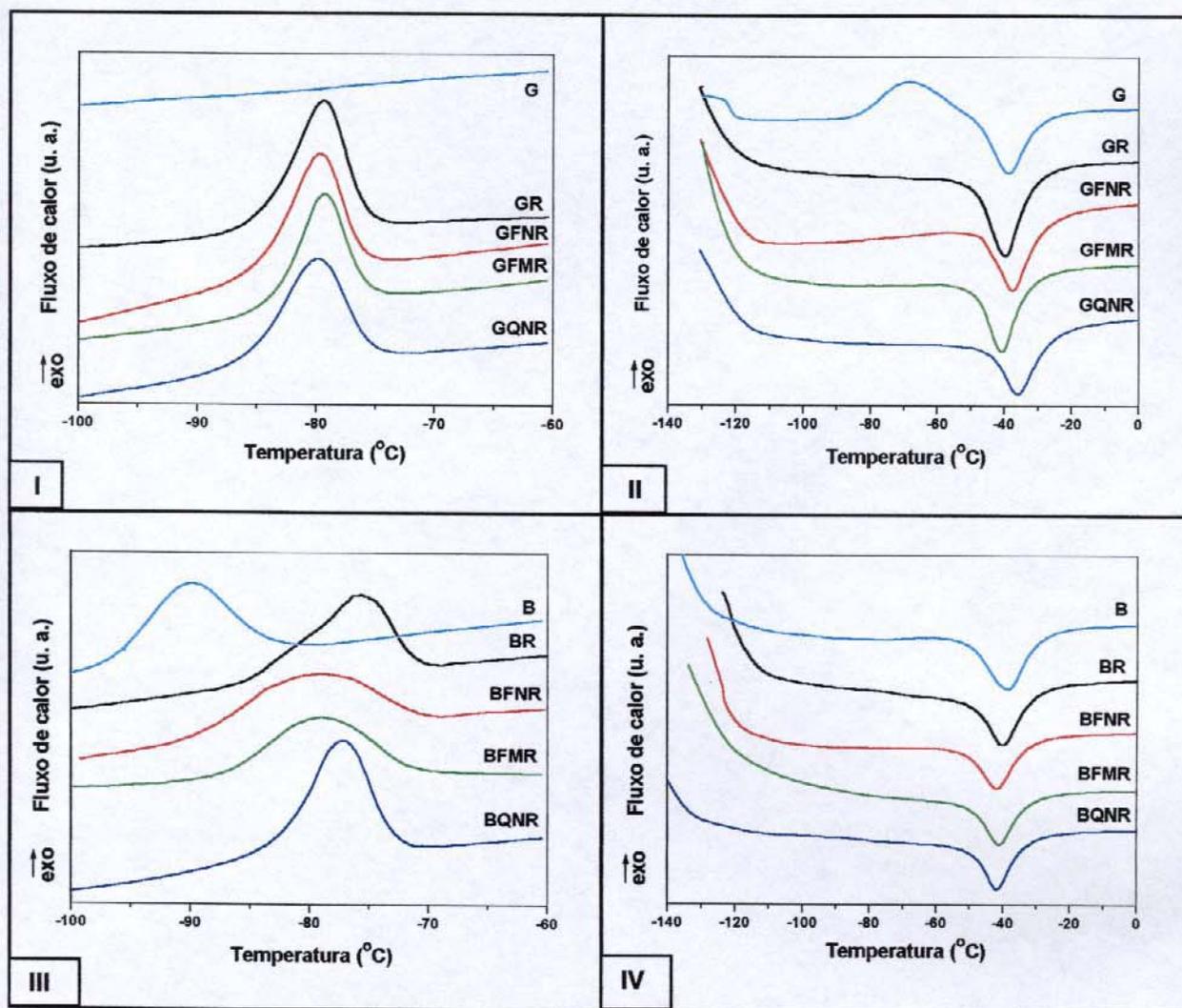
A sílica pirogênica é formada por agregados de partículas esféricas monodispersas, que constituem a estrutura primária da carga, com diâmetro médio variável entre 10 a 20 nm. Esses agregados são unidos por interações físicas, formando os aglomerados ou “clusters” de sílica. No entanto, durante a incorporação dessa carga na matriz, ocorre a quebra dos aglomerados de sílica, devido ao cisalhamento entre os mesmos promovido na mistura, sendo o tamanho dos aglomerados menor quanto maior o tempo de mistura. Aranguren e colaboradores<sup>50</sup> prepararam compósitos a partir de sílica pirogênica e PDMS, e estudaram o efeito do tempo da mistura mecânica no tamanho final dos aglomerados de sílica. Os resultados mostraram que houve ruptura dos aglomerados de sílica durante a mistura, até que fosse atingido um tamanho limite, sendo este limite relacionado à estrutura e à rigidez dos aglomerados.

No caso do compósito BQNR, pode-se dizer que a adição do quartzo à base também resultou numa diminuição no valor de  $T_{máx}$ , que foi atribuída ao cisalhamento entre o quartzo e a sílica pirogênica. No entanto, esse efeito foi mais sutil para o

quartzo, em relação às fibras curtas, devido ao fato do quartzo não apresentar impurezas.

#### 4.3.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC de resfriamento e de aquecimento obtidas para G, GR, B, BR, e os correspondentes compósitos, encontram-se na Figura 12.



**Figura 12:** Curvas de DSC: (I) resfriamento e (II) aquecimento para (a) G, (b) GR, (c) GFNR, (d) GFMR, (e) GQNR; (III) resfriamento e (IV) aquecimento para: (a) B, (b) BR, (c) BFNR, (d) BFMR, (e) BQNR.

As curvas obtidas para a matriz goma (Figura 12 (I-II)) é típica de um PDMS de alta massa molar, onde o processo de cristalização (pico exotérmico) é observado durante o aquecimento da amostra (“cold crystallization”)<sup>49,51-52</sup>, com máximo em ~ -68°C, seguido imediatamente do pico endotérmico de fusão, em ~ -39°C. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da G foi observada de forma clara na curva de aquecimento dessa amostra, em ~ -121°C. O fato da goma apresentar “cold crystallization” pode ser justificado em função da sua alta massa molar, que faz com que as cadeias poliméricas não tenham mobilidade suficiente para se organizarem e se cristalizarem no resfriamento. Então, quando a amostra é aquecida, acima da  $T_g$ , a mobilidade das cadeias é significativamente aumentada, favorecendo a cristalização. No entanto, observou-se que o processo de cristalização é favorecido pela reticulação da goma, uma vez que GR se cristaliza durante a etapa de resfriamento. Estes fatos podem ser explicados entendendo-se o processo de cristalização.

A cristalização de polímeros é controlada pelas macroconformações das macromoléculas, e envolve duas etapas: nucleação (etapa lenta) e crescimento. A nucleação envolve a formação de núcleos, de forma esporádica e tridimensional, uma vez que os núcleos são formados uns após os outros, e as superfícies dos mesmos são aumentadas pela adição de segmentos de cadeias nas três direções espaciais. Ela pode ser homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea, os movimentos térmicos fazem com que as moléculas e segmentos das cadeias poliméricas se agrupem espontaneamente, formando núcleos instáveis, que passam a serem estáveis ao atingirem um tamanho crítico. A nucleação heterogênea envolve núcleos externos, que podem ser partículas de poeira, cargas, etc. A segunda etapa do processo de cristalização, o crescimento, ocorre nas interfaces formadas entre os núcleos e a fase líquida, e depende da difusão de material para essas interfaces<sup>53</sup>. Deste modo, a cristalização polimérica pode ser considerada uma transição ordenada, na qual um conjunto de conformações se torna energeticamente favorecido devido a considerações entálpicas, resultando numa redução severa na entropia conformacional. Por outro lado, existem fatores cinéticos importantes no processo, como, por exemplo, a velocidade de resfriamento da amostra. Quando o polímero é resfriado a uma taxa suficientemente baixa, a probabilidade das cadeias adotarem o estado conformacional de menor

energia é aumentado, favorecendo a cristalização. Já quando o polímero está reticulado, existem regiões de ordenamento local das cadeias, ou seja, a reticulação promove restrições na mobilidade das cadeias poliméricas, que contribuem para a organização das mesmas. Assim, mesmo que este tipo de ordenamento não seja correspondente àquele da estrutura cristalina, a redução no número total de conformações possíveis das cadeias, resultante da reticulação, aumenta a probabilidade de ocorrerem os rearranjos conformacionais relevantes à cristalização<sup>52</sup>. Dessa forma, enquanto a goma (G) só consegue se cristalizar no aquecimento, devido à sua cadeia linear de alta massa molar, a goma reticulada (GR) se cristaliza durante a etapa de resfriamento, evidenciando que a reticulação das cadeias favorece a cristalização do PDMS.

No caso dos compósitos com a G, a cristalização e a fusão foram observadas durante o resfriamento, e o aquecimento das amostras, respectivamente. Para essas amostras, as pequenas diferenças observadas nos valores de  $T_c$  e  $T_f$ , (temperatura de cristalização e de fusão, respectivamente),  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_f$  (variação de entalpia de cristalização e de fusão, respectivamente), apresentados na Tabela 6, podem ser associadas às variações no tamanho e na quantidade de cristalitos distribuídos na matriz de PDMS. Vale ressaltar que, como a cristalização acontece na fase polimérica, os valores de  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_f$  obtidos na análise DSC foram corrigidos descontando-se a quantidade carga, ou seja dividindo-se esses valores pela fração em massa da matriz polimérica presente em cada uma das amostras. Deste modo, os resultados sugerem que a adição das cargas não alterou de forma significativa os processos de cristalização e de fusão do PDMS nos compósitos, em relação à GR. Além disso, a  $T_g$  da GR e dos compósitos foi de difícil visualização, provavelmente devido ao fato dos diferentes segmentos de cadeia do PDMS reticulado sofrerem relaxações em diferentes temperaturas, alargando a transição vítrea, associado à limitação dessa técnica.

A partir das curvas de resfriamento da Figura 12 (III), observou-se que a cristalização da BR ocorreu em uma temperatura maior em relação à B, confirmando o fato da reticulação das cadeias favorecer o processo de cristalização do PDMS. Ainda, na base B, ao contrário do que foi observado para a G, a cristalização do PDMS aconteceu durante o resfriamento dessa amostra (em  $\sim -90^\circ\text{C}$ ), evidenciando que a

sílica pirogênica contida na base catalisou o processo de cristalização do PDMS. Neste caso, a sílica atuou como um agente nucleante externo, favorecendo a etapa de nucleação heterogênea (etapa lenta), durante o processo de cristalização da matriz. Além disso, o valor de  $\Delta H_c$  obtido para a base foi maior que aquele para a goma, evidenciando que a sílica pirogênica também aumentou o grau de cristalinidade da matriz. Já a adição das fibras curtas de sílica, FN e FM, ou do quartzo, como cargas secundárias na base não alterou de forma significativa os processos de cristalização e de fusão do PDMS nesses compósitos, em relação à BR. Entretanto, observou-se um alargamento dos picos exotérmicos referentes à cristalização dos compósitos contendo fibras curtas como cargas secundárias, o que pode ser atribuído à formação de cristalitos de diferentes tamanhos.

**Tabela 6:** Valores de temperatura de cristalização e de fusão, e de variação de entalpia de cristalização e de fusão, para G, GR, B, BR, e os correspondentes compósitos.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J g<sup>-1</sup>)</b>
<b>G</b>	-68 <sup>a</sup>	-39	-19	15
<b>GR</b>	-79	-40	-28	24
<b>GFNR</b>	-80	-37	-26	24
<b>GFMR</b>	-79	-41	-24	23
<b>GQNR</b>	-80	-36	-26	22
<b>B</b>	-90	-38	-24	24
<b>BR</b>	-75	-40	-29	26
<b>BFNR</b>	-80	-41	-24	20
<b>BFMR</b>	-79	-41	-23	20
<b>BQNR</b>	-77	-42	-24	21

(<sup>a</sup>) Durante o aquecimento da amostra.

### 4.3.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Na análise dinâmico-mecânica, uma pequena tensão é aplicada a um sólido ou a um líquido viscoso, e a deformação resultante é medida em função da temperatura ou

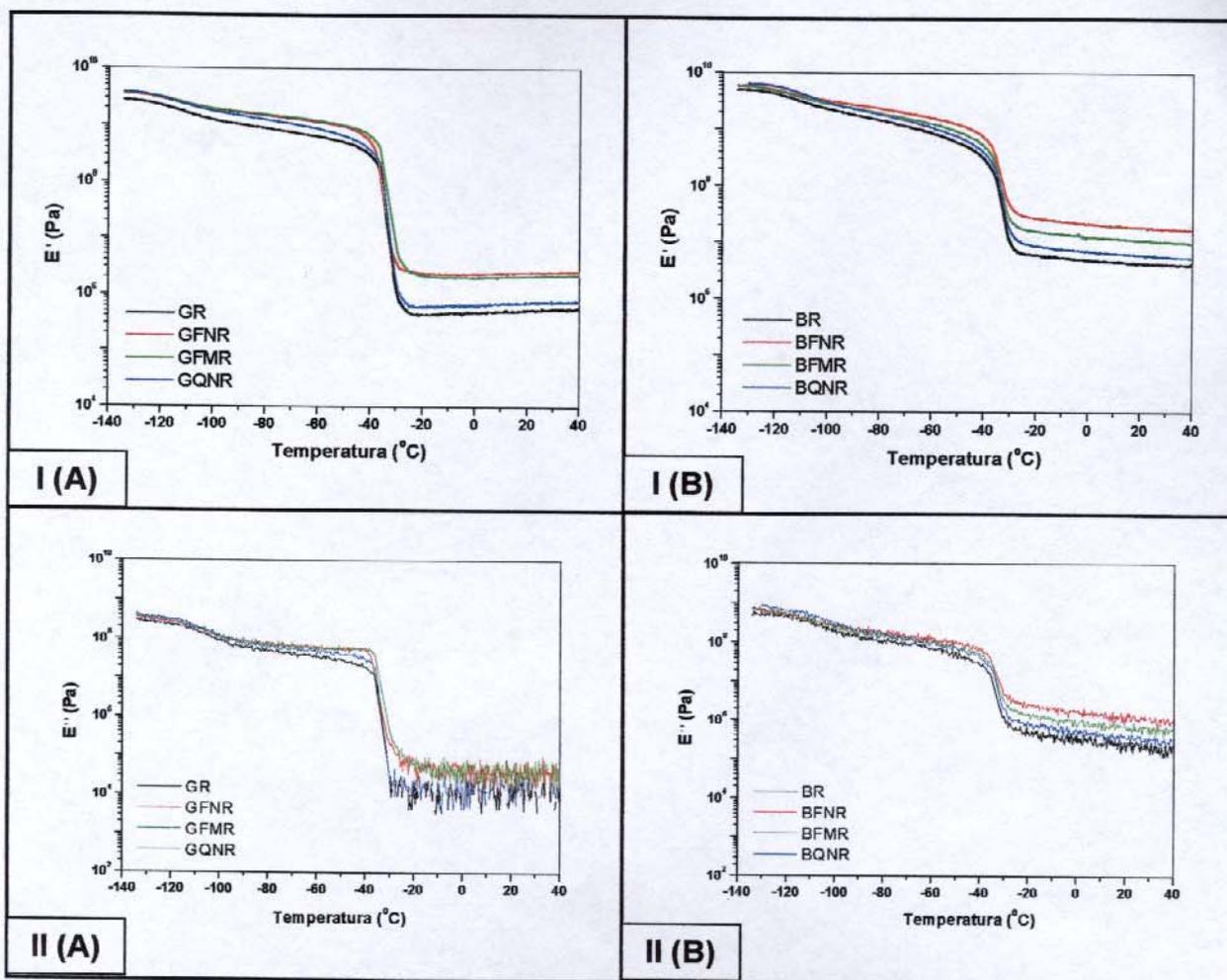
da frequência de oscilação. Através dessa técnica, pode-se obter informações sobre os parâmetros dinâmico-mecânicos, isto é, o módulo de armazenamento ( $E'$ ), que está relacionado à energia potencial armazenada, o módulo de perda ( $E''$ ), relacionado à energia dissipada como calor quando o material é deformado, e a  $\tan \delta$ , que é a razão entre a energia dissipada e a armazenada ( $E''/E'$ )<sup>54</sup>.

Nas regiões onde a curva de módulo de armazenamento em função da temperatura apresenta pontos de inflexão, as curvas de módulo de perda e de  $\tan \delta$  apresentam máximos. Estas regiões estão associadas às transições apresentadas pelo material, sendo o pico mais intenso nas curvas de  $E''$  e de  $\tan \delta$ , correspondente à transição vítrea,  $T_g$ . Outros picos observados em temperaturas abaixo da  $T_g$  podem ser associados a transições secundárias, conhecidas como  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc, as quais envolvem movimentos das cadeias laterais ou de pequenos segmentos da cadeia principal<sup>54</sup>.

As transições em polímeros são processos de relaxação onde o tempo de relaxação para o movimento de parte ou de toda a cadeia polimérica, para ser observado, deve ser comparável com a escala de tempo do experimento. Muitos movimentos moleculares dão origem a transições ou a relaxações de diferentes tipos, sendo seus efeitos manifestados por anomalias no comportamento físico ou mecânico do material, ou pela absorção de energia pelo polímero. Assim, devem ser observados efeitos para cada tipo de movimento molecular no material. Vale ressaltar que não existe um único tempo de relaxação para o processo de transição, sendo necessário, geralmente, um espectro largo de tempos de relaxação para se adequar às observações experimentais<sup>55</sup>.

A largura da transição é proporcional ao número de processos de relaxação que ocorrem no material, e ao tempo de relaxação relacionado a cada um dos processos. Segmentos com diferentes conformações, mobilidades ou ambientes químicos, possuem modos de relaxação diferentes, o que resulta numa faixa de distribuição de tempos de relaxação, causando assim o alargamento da transição. Então, pode-se dizer que a presença de transições vítreas largas indica a existência de heterogeneidades estruturais no material.

As curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e de módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura, para GR, BR e os correspondentes compósitos, encontram-se na Figura 13 (I(A)-(B), II(A)-(B)).



**Figura 13:** Curvas de (I) módulo de armazenamento,  $E'$ , e de (II) módulo de perda,  $E''$ , em função da temperatura, para: (A) GR e os compósitos com a goma; (B) BR e os compósitos com a base.

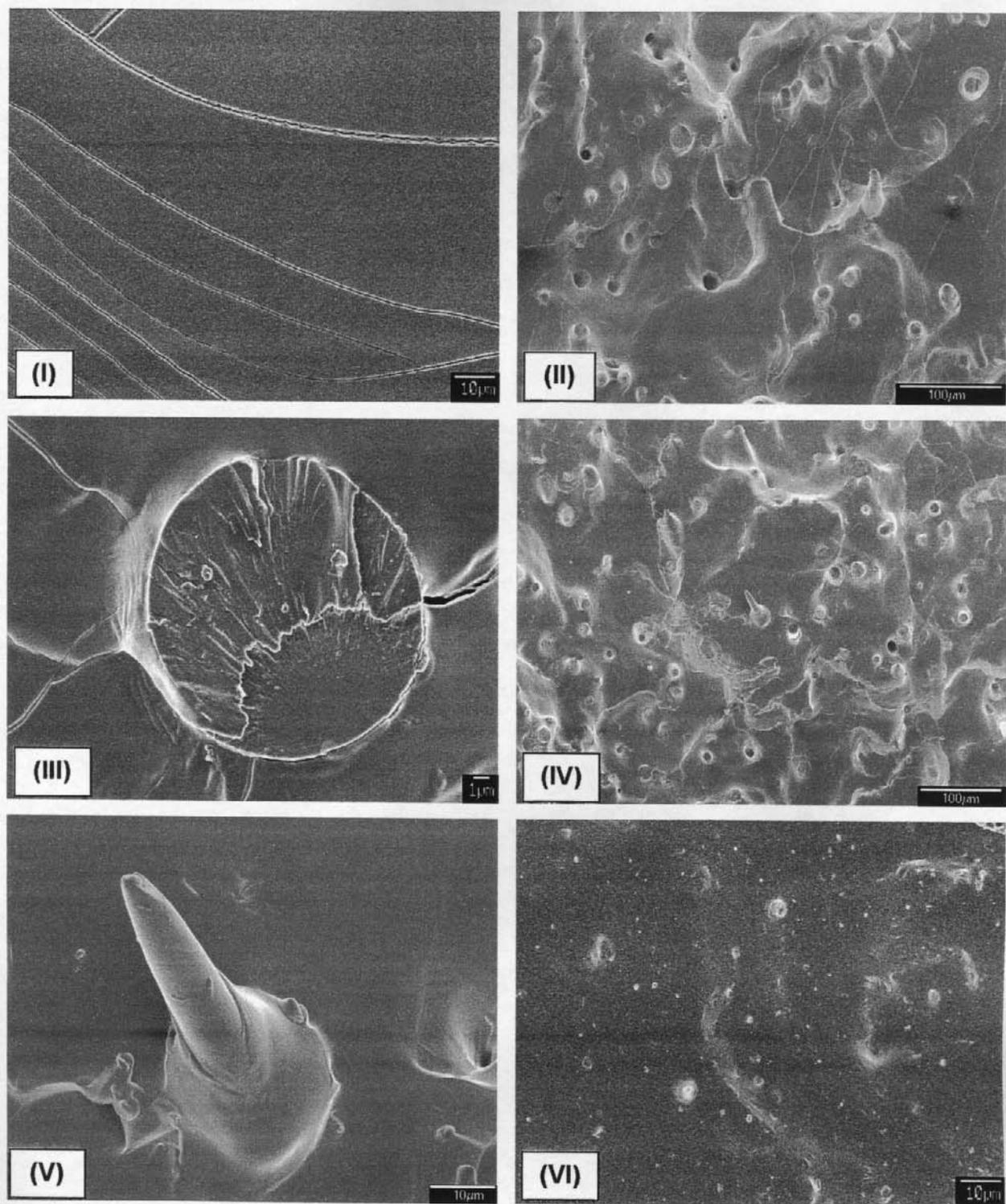
Os resultados obtidos permitiram identificar duas transições em todas as amostras. A primeira delas corresponde à transição vítrea em  $\sim -120^\circ\text{C}$ , enquanto a outra, em  $\sim -40^\circ\text{C}$ , corresponde à fusão dos cristalitos no material. O perfil observado nas curvas de DMA para todas as amostras analisadas sugere que a introdução das cargas na goma e na base não alterou de forma significativa o comportamento da

matriz de PDMS, pelo tamanho relativamente grande dessas cargas. Ou seja, a interação carga - PDMS não foi suficiente para perturbar a relaxação de uma quantidade relativamente grande de segmentos de cadeias desse polímero, responsáveis pelas transições observadas. Também não foram observadas diferenças significativas nas curvas de DMA, relacionadas à modificação da FN com VTS.

Já é bem estabelecido na literatura que a introdução de uma carga (fase rígida) numa matriz polimérica aumenta o módulo de armazenamento do material<sup>56</sup>. Acima da temperatura de fusão, a queda no módulo do PDMS é compensada pela rigidez das cargas. Assim, como esperado, observou-se ainda um aumento no módulo de armazenamento ( $E'$ ) à temperatura ambiente com a adição das fibras curtas de sílica, FN e FM, tanto na goma quanto na base, indicando um efeito de reforço, ou seja, um aumento na rigidez dos compósitos, em relação à GR e à BR. A introdução de sílica pirogênica na base também contribuiu para o aumento do módulo, em relação à GR. Já para o quartzo natural, pode-se dizer que essa carga tem uma menor influência na rigidez da matriz de PDMS, se comparada às fibras curtas de sílica.

#### **4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)**

A morfologia dos materiais estudados foi examinada por FESEM, sendo as micrografias obtidas apresentadas nas Figuras 14 e 15.



**Figura 14:** Micrografias obtidas para: (I) GR, (II-III) GFNR, (IV-V) GFMR, (VI) GQNR.

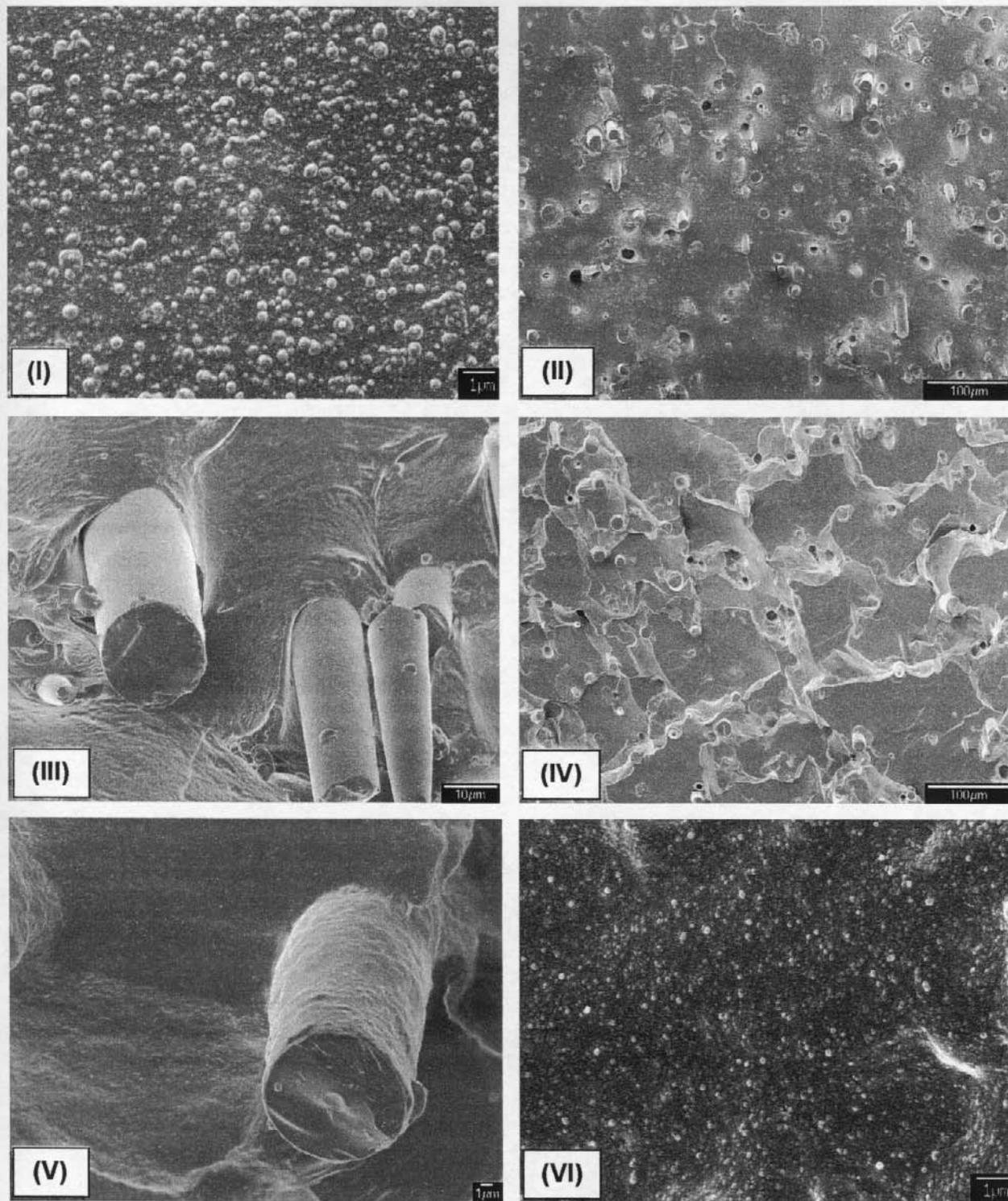
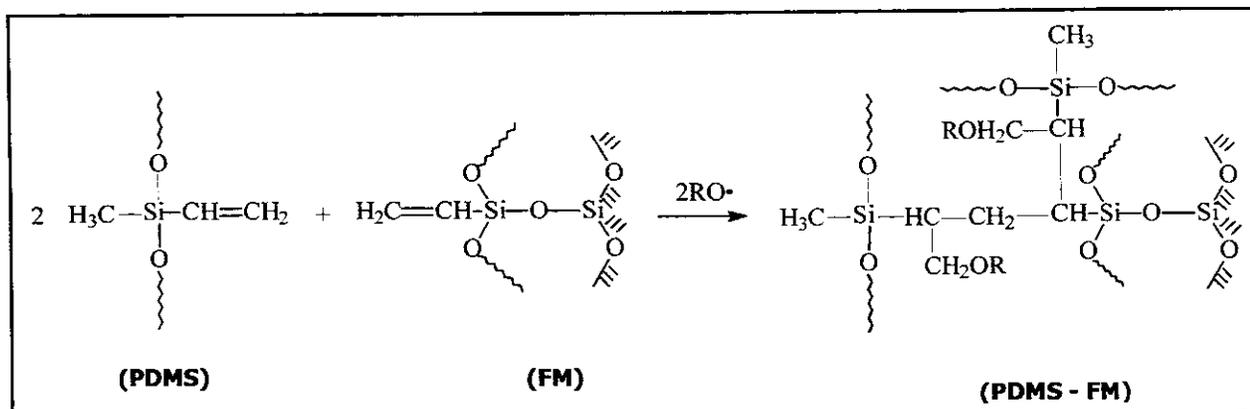


Figura 15: Micrografias obtidas para: (I) BR, (II-III) BFNR, (IV-V) BFMR, (VI) BQNR.

Nas micrografias da Figura 14, observou-se que GR (I) apresentou uma superfície lisa, característica de siliconas, mas com uma grande quantidade de trincas, promovidas na fratura criogênica do filme, evidenciando a baixa resistência mecânica do PDMS reticulado, sem a adição de cargas. As micrografias (II) e (IV), obtidas para os compósitos GFNR e GFMR, respectivamente, mostraram, nos dois casos, que as fibras curtas estão distribuídas uniformemente na matriz de silicona, com tendência de orientação das mesmas. Ainda nestas micrografias, foi possível observar a presença de buracos, fibras fraturadas e em “pull-out”. Entretanto, nas micrografias (III) e (V), observou-se uma boa adesão na interface fibra-matriz, tanto para a FN quanto para a FM, uma vez que ambas estão ainda recobertas pela matriz, evidenciando que não houve “descolamento” dessas fibras. A micrografia obtida para o compósito GQNR (IV) mostrou a formação de aglomerados de quartzo na matriz, que podem ser identificados pelos pontos brancos maiores e de brilho mais intenso.

As micrografias obtidas para os compósitos com a base, Figura 15, permitiram identificar em todas elas a sílica pirogênica como pontos brancos, que no caso do compósito BQNR (VI) se misturam às imagens referentes ao quartzo. As micrografias (II) e (IV), obtidas para os compósitos BFNR e BFMR, respectivamente, mostraram uma boa dispersão das fibras curtas na matriz de PDMS, em ambos os casos. Além disso, no caso do compósito BFNR (II-III), foram identificados diversos pontos de descolamento na interface fibra-matriz, ao contrário do que foi observado quando a FN foi adicionada à goma. Isso pode ser atribuído à maior viscosidade e à maior rigidez da base, em relação à goma, que promovem uma menor molhabilidade na fibra curta natural, e, conseqüentemente, uma menor adesão. Já para o compósito BFMR, especialmente na micrografia (V), observou-se uma boa adesão da fibra modificada no PDMS. Essa boa adesão na interface fibra-matriz pode ser atribuída a dois fatores: ao aumento na hidrofobicidade da fibra curta com a reação de modificação, permitindo uma maior molhabilidade da matriz sobre a fibra modificada, e à formação de ligações covalentes FM-PDMS, que podem ter sido promovidas durante a reação de cura da matriz, através de pontes envolvendo grupos  $(CH_2)_n$ . Isso porque o PDMS empregado também apresenta uma pequena quantidade de grupos vinila na cadeia lateral, conforme o esquema idealizado da Figura 16.



**Figura 16:** Esquema idealizado da ligação da superfície da fibra curta de sílica modificada com as cadeias do PDMS, durante a reação de cura induzida por peróxido.

#### 4.3.5. Ensaio de intumescimento

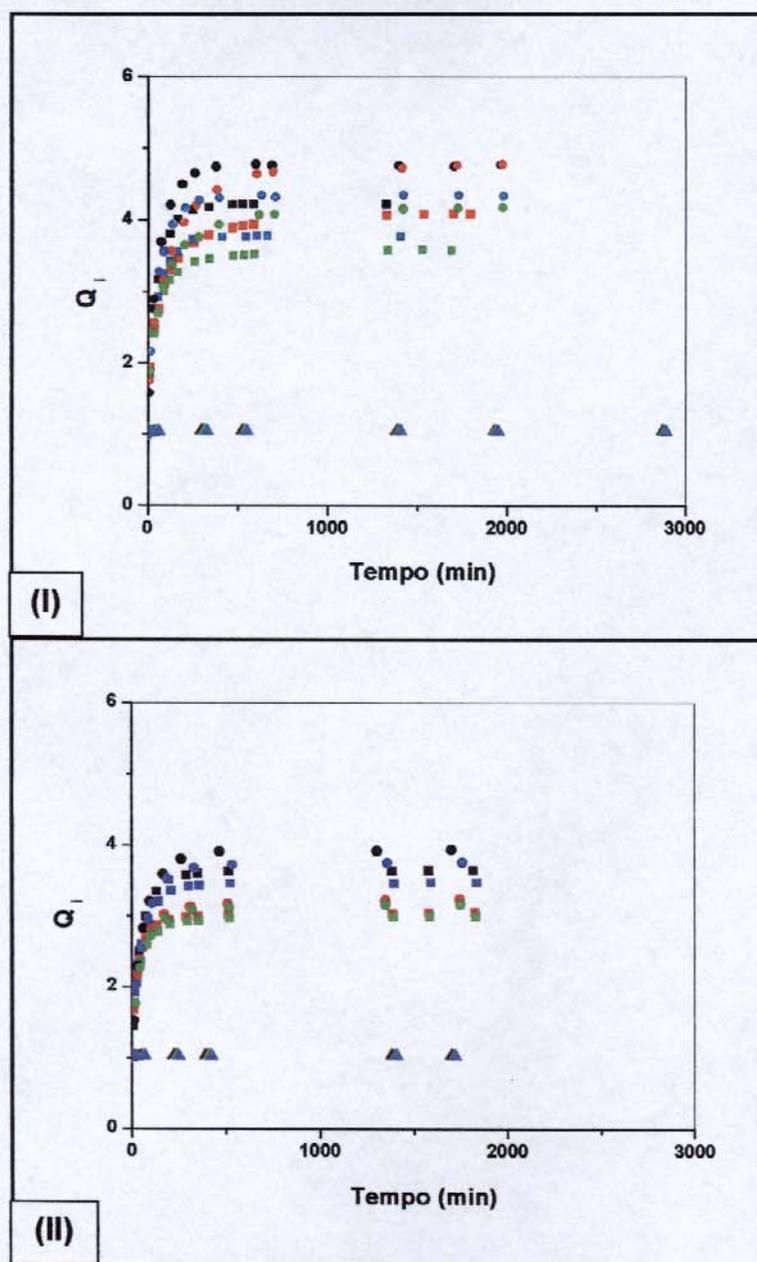
A adição de cargas em matrizes elastoméricas modifica as propriedades das matrizes, sendo uma dessas propriedades o intumescimento. Quando imerso em um bom solvente, o elastômero tende a intumescer, incorporando o solvente nos vazios da rede polimérica, até atingir o equilíbrio de intumescimento, que pode ser determinado pelo balanço entre a pressão osmótica da rede polimérica e o estiramento das cadeias, que são forçadas a assumir uma conformação mais alongada. Assim, quanto maior a densidade de reticulação do polímero, menores serão os segmentos de cadeias entre os nós da rede, e, conseqüentemente, menor o intumescimento. Na presença de carga, as possíveis interações entre esta e a matriz podem contribuir para um aumento da reticulação da rede elastomérica, especialmente próximo à superfície da carga. Então, há uma restrição do intumescimento no compósito, particularmente na interface carga-matriz, sendo essa restrição maior quanto maior a área superficial e quanto mais efetiva for a interação entre o agente de reforço e o polímero. Isso porque o elastômero não consegue manter uma expansão isotrópica, uma vez que tem que permanecer conectado à carga. Por outro lado, o intumescimento da rede polimérica mais distante da carga não é afetado pela presença da mesma, fazendo com que o intumescimento não seja homogêneo por toda a amostra<sup>57</sup>.

Os ensaios de intumescimento para GR, BR, e os correspondentes compósitos, foram efetuados em tolueno, cicloexano, e em óleo mineral. Vale ressaltar a grande importância desses testes, uma vez que existe grande aplicação de compósitos de sílica em vedações de estufa, por exemplo, onde são submetidos a vapores de diversos solventes orgânicos, ou ainda em selos de motores de carros, onde ficam constantemente em contato com óleo mineral, dentre outras aplicações. Isso justifica a escolha do óleo ASTM nº 5, que simula um óleo mineral utilizado em motores de carros, de um modo geral. Então, para cada um dos casos, calculou-se o coeficiente de intumescimento ( $Q_i$ ), através da relação expressa na Equação (1)<sup>58</sup>. Vale salientar que, como o intumescimento acontece na fase polimérica, o coeficiente de intumescimento foi calculado descontando-se a quantidade de carga presente em cada uma das amostras.

$$Q_i = \frac{[ m_i - (\alpha_{carga} m_s) ]}{[ \alpha_{pol} m_s ]} \quad (1)$$

onde  $m_i$  corresponde à massa da amostra intumescida,  $m_s$  à massa da amostra seca depois do intumescimento,  $\alpha_{pol}$  e  $\alpha_{carga}$  são a fração em massa de polímero e de carga na amostra, respectivamente.

As curvas de  $Q_i$  em função do tempo estão apresentadas na Figura 17. A partir dessas curvas, observou-se que o intumescimento de todas as amostras nos solventes orgânicos acontece até que se atinja um equilíbrio de intumescimento. No entanto, o intumescimento de todos os materiais em óleo foi extremamente baixo, com um aumento de massa de ~ 4 %, não evidenciando diferenças significativas relacionadas à adição das cargas. Provavelmente, isso se deve às características da matriz de PDMS reticulada, que dificultaram a difusão das moléculas grandes do óleo para o interior do polímero, restringindo o intumescimento das amostras.



**Figura 17:** Curvas médias de coeficiente de intumescimento em função do tempo, para: (I) GR em (■) tolueno, (●) cicloexano, (▲) óleo; GFNR em (■) tolueno, (●) cicloexano, (▲) óleo; GFMR em (■) tolueno, (●) cicloexano, (▲) óleo; GQNR em (■) tolueno, (●) cicloexano, (▲) óleo. (II) BR em (■) tolueno, (●) cicloexano, (▲) óleo; BFNR em (■) tolueno, (●) cicloexano, (▲) óleo; BFMR em (■) tolueno, (●) cicloexano, (▲) óleo; BQNR em (■) tolueno, (●) cicloexano, (▲) óleo.

Os valores de  $Q_{i(eq)}$  obtidos a partir do intumescimento das amostras em tolueno e em cicloexano encontram-se na Tabela 7.

**Tabela 7:** Valores de coeficiente de intumescimento no equilíbrio ( $Q_{i(eq)}$ ), obtidos a partir do intumescimento de GR, BR, e os correspondentes compósitos, em tolueno e em cicloexano.

<b>Amostra</b>	<b>Solvente</b>	<b><math>Q_{i(eq)}</math></b>
GR	Tolueno	4,21 ± 0,01
GFNR		4,08 ± 0,02
GFMR		3,57 ± 0,01
GQNR		3,83 ± 0,11
BR		3,65 ± 0,05
BFNR		3,08 ± 0,02
BFMR		2,98 ± 0,01
BQNR		3,47 ± 0,04
GR	Cicloexano	4,77 ± 0,15
GFNR		4,78 ± 0,03
GFMR		4,18 ± 0,02
GQNR		4,33 ± 0,01
BR		3,94 ± 0,01
BFNR		3,24 ± 0,01
BFMR		3,16 ± 0,01
BQNR		3,76 ± 0,01

(\*) Estimativa de desvio padrão.

Observou-se um maior coeficiente de intumescimento no equilíbrio para GR, nos dois solventes, em relação aos compósitos contendo FM, ou QN como cargas primárias. Isso evidenciou que a adição dessas cargas à goma promoveu uma restrição no intumescimento do PDMS, tanto em tolueno como em cicloexano, sendo esse efeito mais pronunciado no caso da FM. No caso da FN como carga primária na goma, pode-se dizer que essa fibra não contribuiu para uma diminuição significativa no coeficiente

de intumescimento no equilíbrio do PDMS, em ambos os solventes orgânicos. Já em relação aos compósitos contendo FN, FM ou QN na base, observou-se que todas essas cargas secundárias promoveram uma restrição no intumescimento do PDMS nos dois solventes. No entanto, não se observaram diferenças significativas, relacionadas à modificação da FN, no comportamento dos compósitos com a base. O efeito de restrição no intumescimento do PDMS em tolueno e em cicloexano, considerando-se o equilíbrio de intumescimento, foi também proporcionado pela sílica pirogênica na BR, em relação à GR.

Em relação aos solventes empregados, pode-se dizer que o cicloexano promoveu um maior coeficiente de intumescimento no equilíbrio em todas as amostras, devido ao parâmetro de solubilidade deste solvente ( $\delta = 8,2 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ ) ser mais próximo do parâmetro do PDMS ( $\delta = 7,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ ), em relação ao do tolueno ( $\delta = 8,9 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ )<sup>59</sup>. Isso porque para ocorrer solubilização de um soluto em um líquido, formando um material monofásico, a variação da energia livre de mistura deve ser no mínimo igual a zero ( $\Delta G_m \leq 0$ ). Como  $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$ , e a variação da entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) e da entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ) são ambas positivas, então, para que haja dissolução, torna-se necessário que a variação da entalpia seja a menor possível. Em 1916, o modelo de Hildebrand propôs que a entalpia de mistura fosse definida pela Equação (2)<sup>60</sup>.

$$\Delta H_m = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

onde  $\delta$  corresponde ao parâmetro de solubilidade,  $\Phi$  à fração volumétrica, e 1 e 2 indicam o polímero e o solvente, respectivamente.

Assim, para que o  $\Delta H_m$  seja pequeno, ou seja, para que haja solubilização, a diferença em módulo entre o parâmetro de solubilidade do polímero e do solvente deve ser a menor possível. Então, apesar de nos ensaios de intumescimento a dissolução do polímero no solvente ser mínima, uma vez que esses ensaios são geralmente efetuados em matrizes reticuladas, pode-se dizer que a interação polímero-solvente, e, conseqüentemente, o intumescimento, serão mais efetivos quanto mais próximos forem

os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente. Isso justifica o maior intumescimento do PDMS no cicloexano, em relação ao tolueno.

Deste modo, utilizando-se os dados obtidos com o intumescimento das amostras no cicloexano, calculou-se ainda a massa molar média entre os nós da rede ( $M_c$ ), utilizando-se a equação de Flory-Rehner para uma rede polimérica tetrafuncional, como pode ser visto na Equação (3)<sup>61</sup>.

$$M_c = \frac{[-d_{pol} V_{ste} (\Phi_{pol}^{1/3} - \Phi_{pol} / 2)]}{[\ln(1 - \Phi_{pol}) + \Phi_{pol} + \chi \Phi_{pol}^2]} \quad (3)$$

onde  $d_{pol}$  corresponde à densidade do polímero,  $V_{ste}$  ao volume molar do solvente,  $\Phi_{pol}$  à fração volumétrica do polímero na massa intumescida, e  $\chi$  ao parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins, sendo  $\Phi_{pol}$  calculada pela Equação (4)<sup>62</sup>.

$$\frac{1}{\Phi_{pol}} = 1 + Q_{i(eq)} \frac{d_{pol}}{d_{ste}} \quad (4)$$

onde  $Q_{i(eq)}$  é o coeficiente de intumescimento no equilíbrio, e  $d_{ste}$  é a densidade do solvente a 40°C, que no caso do cicloexano<sup>63</sup> corresponde a 0,77 g cm<sup>-3</sup>. Já o parâmetro de interação Flory-Huggins,  $\chi$ , foi calculado pela Equação (5)<sup>62,64</sup>.

$$\chi = \frac{(\delta_{ste} - \delta_{pol})^2}{RT} V_{ste} \quad (5)$$

onde  $\delta_{ste}$  e  $\delta_{pol}$  são os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, respectivamente, cujos valores já foram apresentados anteriormente, R é a constante universal dos gases, e T a temperatura absoluta.

Então, com o valor de  $M_c$  para cada uma das amostras, calculou-se a densidade de reticulação da rede polimérica ( $n^{FR}$ ), a partir da relação expressa na Equação (6)<sup>62</sup>.

$$n^{FR} = \frac{d_{pol}}{M_C} \quad (6)$$

Todos os valores de  $Q_{i(eq)}$ ,  $M_C$ , e  $n^{FR}$  calculados para o equilíbrio de intumescimento das amostras em cicloexano encontram-se na Tabela 8.

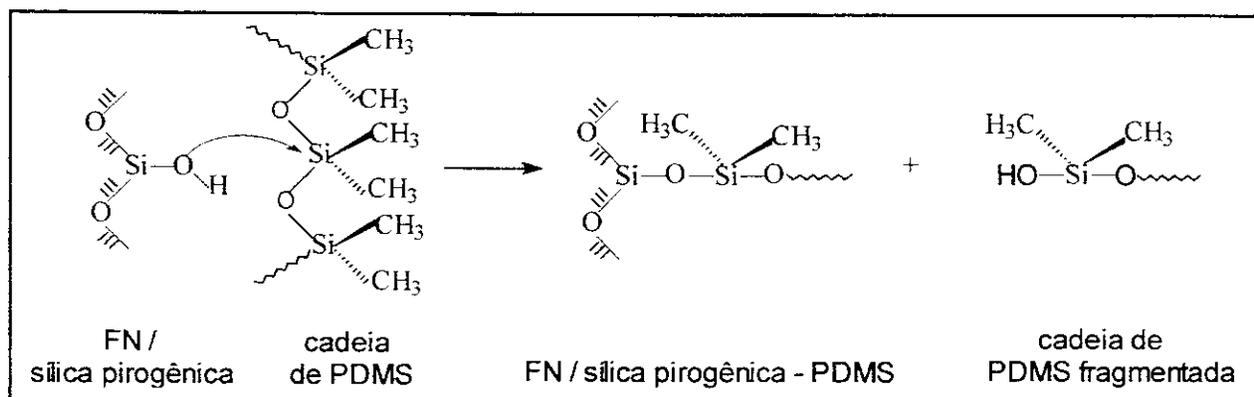
**Tabela 8:** Valores de coeficiente de intumescimento no equilíbrio ( $Q_{i(eq)}$ ), densidade de reticulação ( $n^{FR}$ ), e massa molar média entre os nós da rede ( $M_C$ ), obtidos a partir do intumescimento de GR, BR, e os correspondentes compósitos, em cicloexano.

Amostra	Solvente	$Q_{i(eq)}$	$n^{FR} (10^{-4} \text{ mol cm}^{-3})$	$M_C (\text{g mol}^{-1})$
GR	Cicloexano	$4,77 \pm 0,15$	3,0	2431
GFNR		$4,78 \pm 0,03$	3,0	2431
GFMR		$4,18 \pm 0,02$	4,5	1630
GQNR		$4,33 \pm 0,01$	4,1	1790
BR		$3,94 \pm 0,01$	4,1	1790
BFNR		$3,24 \pm 0,01$	6,4	1141
BFMR		$3,16 \pm 0,01$	6,4	1141
BQNR		$3,76 \pm 0,01$	4,5	1630

(\*) Estimativa de desvio padrão.

A adição das cargas FM e QN à goma promoveu um aumento na densidade de reticulação da matriz de PDMS, e, conseqüentemente, uma diminuição nos valores de  $M_C$  e  $Q_{i(eq)}$ , evidenciando a formação de interfaces covalentes carga-matriz, para ambas as cargas. Comparando-se os compósitos com a goma, observou-se ainda um menor  $Q_{i(eq)}$  para o GFMR. Isso evidenciou, mais uma vez, que a modificação da superfície das fibras curtas de sílica com VTS permitiu uma interação mais efetiva fibra-PDMS, durante a reação de cura induzida por peróxido, resultando numa maior densidade de reticulação para a matriz neste compósito, especialmente na região da interfase. Em relação ao compósito contendo QN como carga primária na goma, os resultados sugerem que, apesar do quartzo natural apresentar área superficial muito baixa, ou

seja, baixa quantidade de grupos Si-OH acessíveis na sua superfície, houve interação destes grupos reativos com as cadeias de PDMS, conforme ilustrado no esquema idealizado da Figura 18. Comparando-se os valores de  $Q_{i(eq)}$ ,  $n^{FR}$  e  $M_c$  obtidos para BR e GR, pode-se dizer ainda que a sílica pirogênica presente na base também interagiu covalentemente com o PDMS conforme esse esquema.



**Figura 18:** Esquema idealizado da reação dos grupos Si-OH da superfície do quartzo e da sílica pirogênica com as cadeias do PDMS.

Nesses casos, os grupos Si-OH da superfície das partículas atuaram como nucleófilos e interagiram com os átomos de silício das cadeias de silicônica, resultando na cisão dessas cadeias, e na formação de fragmentos de PDMS terminados com grupos -OH. Esses fragmentos puderam então interagir com outros grupos hidroxila, provenientes de outras cadeias fragmentadas ou mesmo da superfície da carga, diminuindo a massa molar média entre os nós da rede polimérica, e aumentando a densidade de reticulação da matriz, especialmente na interface<sup>18,19</sup>.

Para o compósito GFNR, pode-se dizer que a interação da FN com o PDMS não foi suficiente para resultar num aumento da densidade de reticulação da matriz, provavelmente pela baixa área superficial dessa fibra, aliada à morfologia desta carga. Vale salientar que, apesar da área superficial da FN e do QN serem da mesma ordem de grandeza, a morfologia do quartzo, que é particulado e de formato irregular, deve ter facilitado a interação da pequena quantidade de grupos Si-OH acessíveis na sua superfície com a matriz de PDMS, quando comparado à FN.

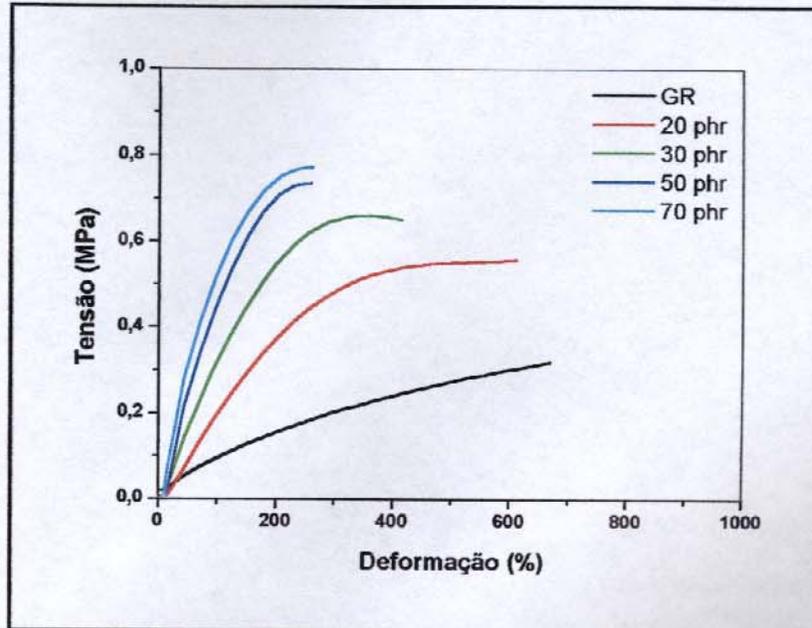
Já quando a FN foi adicionada como carga secundária à base, houve um aumento na densidade de reticulação do PDMS. Isso pode ser atribuído ao cisalhamento entre a FN e a sílica pirogênica, que favoreceu a interação sílica pirogênica-PDMS, responsável pelo aumento na densidade de reticulação da matriz. Assim, no caso do compósito BFMR, o efeito discreto da modificação da superfície da fibra curta na densidade de reticulação da matriz foi mascarado pelo grande efeito promovido pela sílica pirogênica. Isso justifica o fato de não terem sido observadas diferenças significativas nos valores de  $Q_{i(eq)}$ ,  $M_c$  e  $n^{FR}$  obtidos para os compósitos BFNR e BFMR. Comparando-se os resultados obtidos para os três compósitos com cargas secundárias, pode-se dizer ainda que as fibras curtas, FN e FM, contribuíram mais efetivamente para a diminuição no tamanho dos aglomerados de sílica pirogênica, em relação ao QN, provavelmente pela morfologia e pelas maiores dimensões dessas fibras.

#### **4.3.6. Ensaios mecânicos de tração**

No início deste trabalho, efetuou-se um estudo da influência da concentração da carga nas propriedades de módulo de Young, tensão e deformação na ruptura dos compósitos, a fim de que se pudesse fixar uma concentração de carga adequada para dar continuidade ao trabalho. Assim, compósitos contendo 20, 30, 50 ou 70 phr de FN na goma foram submetidos aos ensaios mecânicos de tração, sendo as curvas médias obtidas demonstradas na Figura 19. Os valores de módulo de Young, tensão e deformação na ruptura, obtidos a partir dessas curvas, encontram-se na Tabela 9.

De um modo geral, observou-se um aumento no módulo de Young e na tensão na ruptura, mas uma diminuição na deformação na ruptura, com o aumento da concentração de FN na goma. No caso dos compósitos contendo 50 e 70 phr de FN, não se observaram diferenças significativas nos valores de tensão e deformação na ruptura dos mesmos. Ainda, enquanto os compósitos com 30, 50, ou 70 phr de FN apresentaram menor deformação na ruptura que GR, a adição de 20 phr de FN na goma além de não ter comprometido a propriedade de deformação na ruptura do compósito resultante, em relação à GR, ainda promoveu um aumento significativo no

módulo do compósito. Isso justifica a escolha da concentração de 20 phr de carga nos compósitos preparados para dar continuidade ao trabalho.



**Figura 19:** Curvas médias de tensão em função da deformação, para GR e os compósitos contendo 20, 30, 50 ou 70 phr de fibra natural na goma.

**Tabela 9:** Valores médios de módulo de Young, tensão e deformação na ruptura, para GR e os compósitos contendo 20, 30, 50 ou 70 phr de fibra natural na goma.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
GR	$0,07 \pm 0,01^*$	$0,29 \pm 0,06^*$	$620 \pm 213^*$
20 phr	$0,20 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,02$	$639 \pm 108$
30 phr	$0,32 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$	$428 \pm 36$
50 phr	$0,42 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,04$	$257 \pm 21$
70 phr	$0,83 \pm 0,10$	$0,81 \pm 0,08$	$245 \pm 23$

(\*) Estimativa de desvio padrão.

As curvas médias de tensão em função da deformação obtidas para GR, BR, e seus correspondentes compósitos contendo 20 phr de FN, FM ou QN estão

apresentadas na Figura 20 (I-II). Os valores de módulo de Young, tensão e deformação na ruptura, obtidos a partir dessas curvas, encontram-se na Tabela 10.

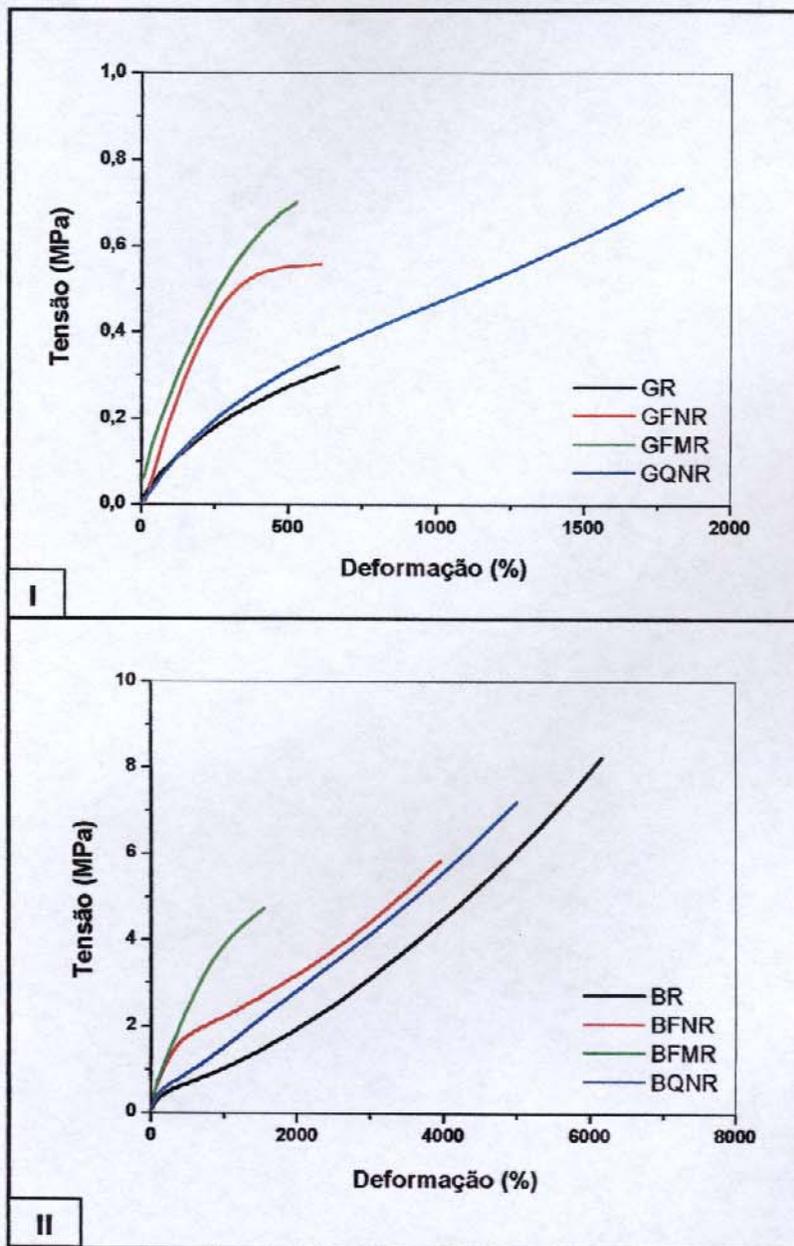


Figura 20: Curvas médias de tensão em função da deformação, para: (I) GR e os compósitos com a goma; (II) BR e os compósitos com a base.

Tabela 10: Valores médios de módulo de Young, tensão e deformação na ruptura, para GR, BR, e os correspondentes compósitos.

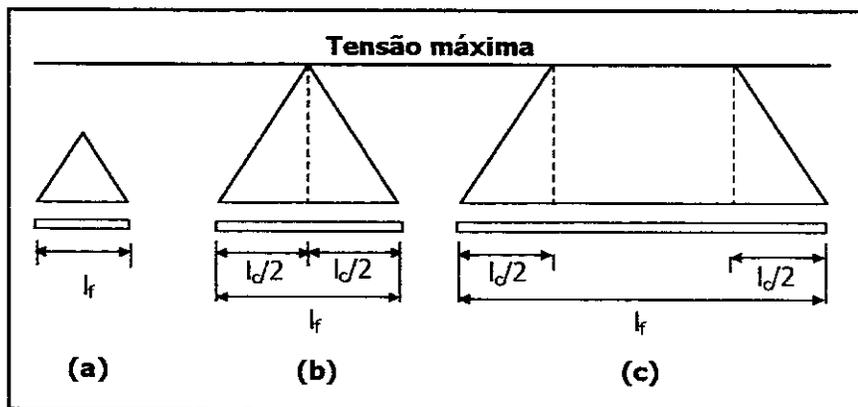
<b>Amostra</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>	<b>Deformação na ruptura (%)</b>
<b>GR</b>	0,07 ± 0,01*	0,29 ± 0,06*	620 ± 213*
<b>GFNR</b>	0,20 ± 0,01	0,55 ± 0,02	639 ± 108
<b>GFMR</b>	0,18 ± 0,01	0,67 ± 0,05	579 ± 50
<b>GQNR</b>	0,09 ± 0,01	0,74 ± 0,07	1787 ± 253
<b>BR</b>	0,11 ± 0,01	8,3 ± 0,6	6133 ± 311
<b>BFNR</b>	0,36 ± 0,04	6,0 ± 0,4	3991 ± 328
<b>BFMR</b>	0,47 ± 0,07	4,8 ± 0,2	1572 ± 197
<b>BQNR</b>	0,14 ± 0,01	7,2 ± 0,7	5025 ± 361

(\*) Estimativa de desvio padrão.

Os resultados mostraram que a adição das fibras curtas FN e FM à goma resultou num aumento nos valores de módulo de Young e tensão na ruptura, mas não promoveu alterações significativas na deformação na ruptura, em relação à GR. Já para o compósito reforçado com quartzo, GQNR, houve pouca diferença no valor de módulo de Young, se comparado ao apresentado pela goma reticulada, mas houve melhora nas propriedades de tensão e deformação na ruptura promovida por essa carga, sendo o valor de tensão na ruptura semelhante àqueles apresentados pelos compósitos GFNR e GFMR. Deste modo, pode-se dizer que os compósitos contendo fibras curtas apresentaram comportamentos mecânicos bastante semelhantes, mas diferentes daquele obtido para GQNR, o que permite diferenciar, como esperado, as características de reforço de fibras curtas e de cargas particuladas, como o quartzo. No caso dos compósitos contendo sílica pirogênica como carga reforçante primária, notou-se um excelente desempenho desta carga em relação à tensão e à deformação na ruptura. Entretanto, este tipo de reforço apresentou uma influência relativamente pequena no módulo de Young, não satisfazendo à todas as aplicações, como, por exemplo, a construção de moldes de peças para moldagem por compressão. Nestes casos, torna-se fundamental adicionar uma carga reforçante secundária que atue

principalmente no módulo de Young, comprometendo a níveis aceitáveis os valores de tensão e deformação na ruptura, como ocorreu com as fibras curtas.

A teoria do reforço para fibras curtas assume que, quando um compósito polimérico contendo fibras curtas unidirecionais é submetido a uma tensão na direção das fibras, a transferência de tensão da matriz para as fibras se dá através da tensão de cisalhamento que é gerada na interface fibra-matriz. Essa tensão de cisalhamento é gerada na direção longitudinal das fibras, como uma consequência do fato da fibra e da matriz polimérica possuírem diferentes módulos de armazenamento e, por isso, apresentarem diferentes deformações, como resposta à tensão aplicada no compósito. Como o cisalhamento interfacial não é igual ao longo da fibra, a distribuição da tensão na mesma não é uniforme, sendo muito próxima de zero nas suas duas pontas, e aumentando no sentido das pontas para o centro da fibra. Assim, a tensão na fibra pode atingir um valor máximo, quando o seu comprimento é suficiente para isso, o qual é denominado comprimento crítico ( $l_c$ ), como demonstrado no esquema da Figura 21<sup>16</sup>.

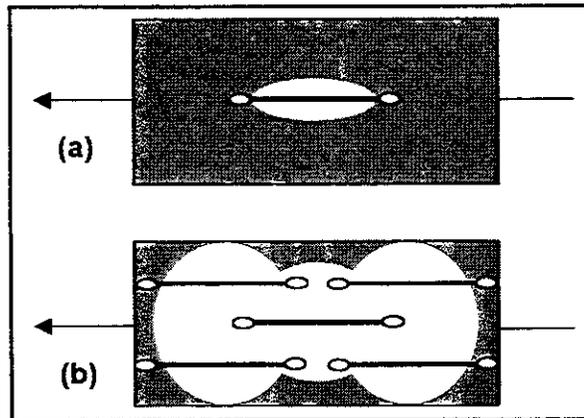


**Figura 21:** Esquema ilustrativo da distribuição da tensão normal em função do comprimento de uma fibra curta ( $l_f$ ), onde: (a)  $l_f < l_c$ ; (b)  $l_f = l_c$ ; (c)  $l_f > l_c$ <sup>16</sup>.

Como pode ser observado, a utilização de fibras com comprimento menor que o  $l_c$  faz com que elas não sejam muito eficientes. Já quando as fibras apresentam comprimento maior que o crítico, a porção central das mesmas apresenta uma distribuição de tensão uniforme, resultando numa utilização mais efetiva do material<sup>16</sup>. No entanto, se o tamanho das fibras for muito superior ao crítico, a dispersão na matriz,

durante o processamento, será dificultada, podendo ocasionar até mesmo a quebra dessas fibras<sup>22</sup>.

Ainda, a tensão na fibra fica limitada a uma área específica de influência ao seu redor. Dessa forma, para que a tensão seja transferida de uma fibra para outra, distribuindo-se por toda a matriz, estas fibras precisam estar próximas o suficiente, de maneira uniforme, para que as respectivas áreas de influência de tensão se sobreponham, como pode ser observado no esquema idealizado da Figura 22.



**Figura 22:** Esquemas idealizados: (a) área de influência da tensão em uma fibra curta dispersa numa matriz; (b) sobreposição das áreas de tensão das fibras curtas, resultando na transferência de tensão fibra-fibra, e na distribuição da tensão por toda a matriz<sup>22</sup>.

Isso significa que deve haver uma concentração mínima de fibras, a partir da qual a tensão pode ser transferida fibra à fibra. No entanto, através de um método de processamento eficiente, deve-se evitar o surgimento de pontos de contato entre as fibras, que seriam pontos de tensão na matriz, e resultariam no enfraquecimento da mesma<sup>22</sup>.

Então, para que haja um efeito de reforço em compósitos poliméricos contendo fibras curtas, no que diz respeito a uma melhora na tensão na ruptura, torna-se indispensável uma transferência significativa de tensão da matriz para a fibra, e também de uma fibra para outra, de tal forma que a tensão seja uniformemente distribuída por toda a matriz. Para favorecer a transferência de tensão matriz-fibra, deve haver uma maior tensão de cisalhamento interfacial, que pode ser obtida promovendo-

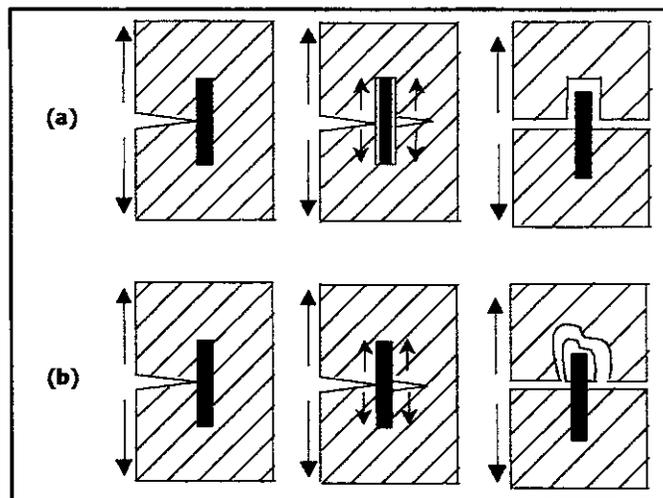
se uma boa molhabilidade da matriz polimérica na superfície da fibra, e uma boa adesão na interface<sup>16</sup>. Quando não existem grupos reativos na superfície da carga, pode-se efetuar o tratamento desta com agentes de acoplamento, como os silanos por exemplo, que, mesmo em baixíssimas concentrações, podem proporcionar melhoras significativas na adesão carga-matriz<sup>65</sup>. Ainda, o comprimento das fibras deve ser igual ou maior que o comprimento crítico ( $l_c$ ), a fim de que a tensão nas mesmas seja máxima, e, conseqüentemente, a transferência de tensão matriz-fibra seja otimizada. Já para melhorar a transferência de tensão fibra-fibra, a concentração das fibras deve ser suficiente para haver sobreposição das áreas de influência de tensão de cada uma delas, resultando numa distribuição da tensão por toda a matriz. É importante salientar que o reforço em compósitos desse tipo só se torna possível com uma boa dispersão das fibras na matriz, evitando o surgimento de pontos de contato entre as fibras<sup>17</sup>.

Deste modo, o reforço observado pela introdução das fibras curtas de sílica, FN e FM, na goma, em relação à tensão na ruptura, pode ser atribuído a uma boa adesão na interface fibra-matriz, nos dois casos, contribuindo para uma efetiva distribuição de tensão pela matriz de PDMS.

Vale ressaltar também que a teoria do reforço descrita acima assume que os compósitos contêm fibras curtas unidirecionais. Porém, nem sempre isso é vantajoso, uma vez que a anisotropia resultante dessa orientação faz com que as propriedades variem nas diferentes direções. No presente trabalho, os compósitos estudados contendo fibras curtas de sílica foram preparados com a preocupação de distribuí-las uniformemente e de forma aleatória na matriz. Entretanto, observou-se um certo grau de orientação nas análises efetuadas por FESEM. Como aproximação, pode ser utilizado o mesmo modelo de reforço descrito para fibras curtas unidirecionais no tratamento dos compósitos preparados<sup>16</sup>.

Em relação à deformação na ruptura, outros fatores devem ser considerados, a fim de se otimizar essa propriedade. A tenacificação de compósitos poliméricos contendo fibras curtas pode ser conseguida através do favorecimento de alguns mecanismos de dissipação de energia que acontecem nestes, como o “descolamento” e o deslizamento (“pull-out”) das fibras, dificultando a propagação das trincas, quando os mesmos são submetidos a uma determinada tensão<sup>16,20</sup>. Em compósitos desse tipo,

as trincas usualmente se iniciam nas regiões ao redor das pontas das fibras<sup>20</sup>, que são pontos de fragilização da matriz. Assim, como pode ser observado nos esquemas da Figura 23, as trincas passam a se propagar pela matriz, até que atinjam novas interfaces fibra-matriz, onde são momentaneamente barradas pelas fibras. Se a interface é fraca, Figura 23 (a), o cisalhamento interfacial e a contração lateral da matriz resultam no “descolamento” da fibra e no conseqüente desvio da trinca de sua direção principal, dificultando a propagação da mesma. Nesse caso, se o compósito continuar a ser tensionado, haverá ainda o deslizamento da fibra (“pull-out”), e, finalmente, a ruptura do compósito<sup>66</sup>. Entretanto, se a adesão na interface fibra-matriz for forte, Figura 23 (b), o desvio da trinca é dificultado, ocorrendo sem o descolamento da fibra. Nesse caso, com o aumento da tensão aplicada, há o deslizamento da fibra<sup>16</sup>, mas trazendo matriz aderida à sua superfície. Assim, há também o “pull-out”, mas a fratura ocorre na matriz e não na interface.



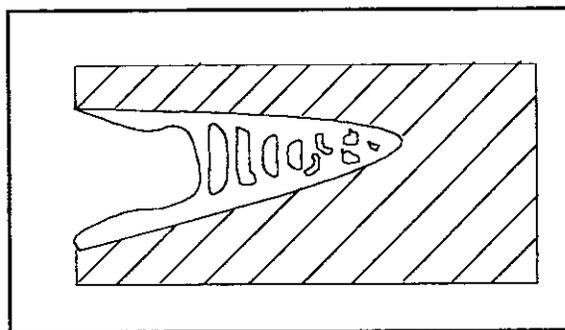
**Figura 23:** Esquemas idealizados dos mecanismos de dissipação de energia que ocorrem em compósitos poliméricos com fibras curtas, quando tensionados, nos casos de interação fibra-matriz (a) fraca, e (b) forte<sup>66</sup>.

Deste modo, para a obtenção de uma alta deformação na ruptura, é desejável uma fraca adesão na interface fibra-matriz, para favorecer os mecanismos de dissipação de energia que promovem a tenacificação do compósito, ao contrário do que se espera para uma alta tensão na ruptura. Assim, em relação aos compósitos GFNR e

GFMR estudados neste trabalho, pode-se dizer que o fato de não terem apresentado alterações significativas na deformação na ruptura, com a introdução das fibras curtas na goma, também concorda com a existência de uma boa adesão fibra-matriz, para ambos os casos.

A teoria do reforço para compósitos contendo cargas particuladas admite que a distribuição de tensão na matriz se dá pela transferência direta de tensão na interface matriz-carga<sup>67</sup>. Além disso, o módulo de Young desses compósitos depende do tamanho das partículas, e da distribuição de tamanhos. Misturas de partículas com diferentes tamanhos apresentam uma maior eficiência de empacotamento, em relação a partículas monodispersas, resultando numa diminuição do tamanho dos aglomerados, e, conseqüentemente na diminuição do módulo do compósito<sup>68</sup>, o que explica o comportamento da sílica pirogênica e do quartzo. Por outro lado, uma das maneiras de se otimizar a tensão na ruptura de compósitos consiste em promover uma dispersão homogênea da carga, favorecendo a distribuição de tensão por toda a matriz, com o objetivo de evitar a formação de pontos de tensão e de fragilização do compósito. Para a obtenção de um compósito com alta tensão na ruptura, deve haver também uma boa adesão na interface carga-matriz, a fim de haver significativa transferência de tensão da matriz para a partícula.

Determinadas cargas particuladas possuem ainda a habilidade de promover o fenômeno “crazing”, demonstrado na Figura 24.



**Figura 24:** Esquema idealizado do fenômeno “crazing”<sup>20</sup>.

Esse fenômeno consiste na formação de microfissuras, orientadas pela organização das cadeias poliméricas, que são capazes de dissipar a tensão, fazendo

com que seja necessária uma quantidade maior de energia para a fratura do compósito<sup>20</sup>. Assim, quando um compósito contendo carga particulada é submetido a uma tensão, as microfissuras são iniciadas nos pontos de máxima concentração de tensão, que normalmente são regiões próximas ao equador de partículas, e se propagam seguindo estes planos de máxima tensão. O crescimento das microfissuras é terminado quando a concentração de tensão se torna menor que o nível crítico para a propagação, ou quando uma outra partícula é encontrada<sup>69</sup>. Deste modo, compósitos poliméricos com cargas particuladas podem apresentar uma alta deformação na ruptura.

Então, no que diz respeito ao compósito GQNR, pode-se atribuir o aumento na deformação na ruptura, em relação à GR, à habilidade do quartzo em promover o “crazing”. No entanto, o fato do quartzo não ter promovido uma melhora significativa no módulo de Young do compósito se deve, provavelmente, à variação na forma e à polidispersidade dessas partículas, conforme análise morfológica efetuada anteriormente. Isso porque, como descrito anteriormente, partículas com diferentes tamanhos apresentam uma maior eficiência de empacotamento, que, nesse caso, devem ter originado aglomerados de tamanhos insuficientes para resultar num aumento significativo no módulo do compósito.

Conforme já salientado, apesar de não ter contribuído para um aumento significativo no módulo de Young do compósito, a sílica pirogênica presente na BR promoveu um aumento de ~ 10 vezes no valor de deformação na ruptura, e de ~ 6 vezes na tensão na ruptura, em relação à GR. Esse excelente desempenho pode ser explicado pelas dimensões nanométricas da sílica pirogênica, que contribuem para uma dispersão eficiente dessa carga na matriz, e pela alta área superficial, que promove o ancoramento de muitas cadeias de PDMS na sua superfície, fazendo com que as partículas de sílica atuem como nós da rede polimérica, capazes de promover altos valores de tensão e deformação na ruptura<sup>9</sup>. Entretanto, observou-se uma diminuição nesses valores, com a adição de FN, FM, ou QN como cargas secundárias na base. Isso pode ser atribuído ao cisalhamento entre essas cargas secundárias e a sílica pirogênica, que foi responsável pelo aumento na densidade de reticulação da matriz, conforme evidenciado pelos ensaios de intumescimento. Assim, em função do aumento

na densidade de reticulação do PDMS, os compósitos BFNR, BFMR e BQNR apresentaram menores valores de tensão e deformação na ruptura, em relação à BR, não sendo observadas diferenças significativas entre esses compósitos com cargas secundárias no que diz respeito à tensão na ruptura. Já em relação à deformação na ruptura, pode-se dizer que a melhor adesão FM-PDMS, observada nas micrografias obtidas para o compósito BFMR, em relação à FN, justifica o menor valor de deformação na ruptura apresentado pelo compósito contendo FM na base. Vale ressaltar mais uma vez que essa boa adesão na interface FM-matriz pode ser atribuída a dois fatores: ao aumento na hidrofobicidade da fibra curta com a reação de modificação, permitindo uma maior molhabilidade da matriz sobre a fibra modificada, e à formação de ligações covalentes entre a fibra modificada e o PDMS, que podem ter sido promovidas durante a reação de cura da matriz. Ainda, como o efeito do cisalhamento na dispersão da sílica pirogênica foi menos pronunciado no caso do quartzo, a densidade de reticulação do PDMS no BQNR foi menor, em relação aos demais compósitos contendo cargas secundárias. Este fato, aliado ao efeito de tenacificação mais eficiente do QN, em relação às fibras curtas, resultou numa deformação na ruptura maior para o compósito BQNR, quando comparado a BFNR e BFMR. No entanto, ao contrário do quartzo natural, as fibras curtas de sílica, quando adicionadas como cargas secundárias à base, contribuíram de forma efetiva para um aumento no módulo de Young dos compósitos resultantes, em relação à BR.

## 5. CONCLUSÕES

O estudo da avaliação do desempenho de fibras curtas de sílica biogênica, natural ou modificada com viniltrimetoxissilano, em matriz de PDMS, permitiu as seguintes conclusões:

- ✓ A introdução das fibras curtas de sílica, natural ou modificada com VTS, aumentou a  $T_{m\acute{a}x}$  de degradação da matriz de PDMS, nos compósitos em que atuaram como cargas primárias. No entanto, a atuação destas fibras como cargas secundárias em PDMS/sílica pirogênica levou a um discreto decréscimo da  $T_{m\acute{a}x}$ . Os valores de  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$  não foram alterados de forma significativa nos compósitos com a adição das fibras curtas.
  
- ✓ A adição de FM ou QN ao PDMS, como cargas primárias, melhorou o desempenho dessa matriz frente ao intumescimento em tolueno e em cicloexano, sendo esse efeito mais pronunciado no caso da fibra modificada. Já em relação aos compósitos contendo FN, FM ou QN como cargas secundárias, observou-se que todas promoveram uma restrição no intumescimento do PDMS nos solventes orgânicos, especialmente as fibras curtas. Além disso, todos os compósitos estudados apresentaram um excelente desempenho em relação ao intumescimento em óleo mineral.
  
- ✓ As fibras curtas de sílica apresentaram bom desempenho como cargas primárias ou secundárias em matriz de PDMS, em relação ao módulo de Young, contribuindo de forma efetiva para um aumento na rigidez dos compósitos.

Deste modo, pode-se dizer que as fibras curtas de sílica, natural ou modificada com VTS, podem ser empregadas como cargas reforçantes primárias ou secundárias em matrizes de sílica, para aplicações que necessitem de compósitos com alto módulo de Young, ou ainda quando forem necessários materiais que fiquem em contato com óleo mineral. Para compósitos de sílica que sejam expostos a vapores de

solventes orgânicos, como tolueno e cicloexano, o melhor desempenho seria proporcionado pela fibra modificada como carga primária, ou, no caso de compósitos contendo cargas secundárias, tanto pela fibra natural quanto pela modificada.

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Chawla, K. K. "Composite Materials: Science and Engineering", Springer, New York, 2<sup>a</sup> ed., cap. 1, 1998.
2. Kelly, A.; Zweben C. "Comprehensive Composite Materials", Elsevier, Oxford, 1<sup>a</sup> ed, vol. 1, cap. 6, 2000.
3. Elvers, B.; Hawkins, S.; Russey, W.; Schulz, G. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH, New York, 5<sup>a</sup> ed., vol. A24, cap. 4, 1993.
4. Gerstle, F. P. J. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 15, p. 204, 1989.
5. Chawla, K. K. "Composite Materials: Science and Engineering", Springer, New York, 2<sup>a</sup> ed., cap. 4, 1998.
6. Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilshner, B.; Kramer, E. J.; Mahajan, S. "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", Elsevier, Oxford, 1<sup>a</sup> ed., vol. 2, p. 1361, 2001.
7. Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. "High Temperature Siloxane Elastomers", CIP, New York, cap. 2, 1990.
8. Elvers, B.; Hawkins, S.; Russey, W.; Schulz, G. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH, New York, 5<sup>a</sup> ed., vol. A24, cap. 3, 1993.
9. Cochrane, H.; Lin, C. S. The influence of fumed silica properties on the processing, curing, and reinforcement properties of silicone rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 66(1), 48, 1993.
10. Gerstle, F. P. J. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 15, p. 418, 1989.
11. Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. "Siloxane Polymers", PTR Prentice Hall, New Jersey, cap. 4, 1993.
12. Patel, M.; Murphy, J. J.; Skinner, A. R.; Powell, S. J.; Smith, P. F. Volatile evolution from room temperature cured polysiloxane rubber induced by irradiation with He<sup>2+</sup> ions. *Polymer Testing*, 22, 923, 2003.
13. Class, J. B.; Grasso, R. P. The efficiency of peroxides for curing silicone elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 66, 605, 1993.

14. Akzo Nobel. Peroxide crosslinking of silicone compounds. *Polymer Chemicals*, 1-24, 2000.
15. Sheldon, R. P. "Composite Polymeric Materials", Applied Science Publishers, London, cap. 2, 1982.
16. Kelly, A.; Zweben C. "Comprehensive Composite Materials", Elsevier, Oxford, 1<sup>a</sup> ed., vol. 2, cap. 9, 2000.
17. Floess, J. K.; Field, R.; Rouanet, S. The use of vinyl functional aerogels for reinforcement of silicone rubbers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, 101, 2001.
18. Okel, T. A.; Waddell, W. H. Effect of precipitated silica physical properties on silicone rubber performance. *Rubber Chemistry and Technology*, 68, 59, 1994.
19. Aranguren, M. I.; Mora, E.; Macosko, W.; Saam, J. Rheological and mechanical properties of filled rubber: silica-silicone. *Rubber Chemistry and Technology*, 67 (5), 820, 1994.
20. Sheldon, R. P. "Composite Polymeric Materials", Applied Science Publishers, London, cap. 3, 1982.
21. Weber, M. E.; Kamal, M. R. Mechanical and microscopic investigation of whisker-reinforced silicone rubber. *Polymer Composites*, 13 (2), 133, 1992.
22. Milewski, J. V. Whiskers and short fiber technology. *Polymer Composites*, 13 (3), 223, 1992.
23. Chawla, K. K. "Composite Materials: Science and Engineering", Springer, New York, 2<sup>a</sup> ed., cap. 2, 1998.
24. Mack, H. Organofunctional silanes – interactions with filler surfaces and beyond, *Sivento Chemie Rheinfelden GmbH*.
25. Jesionowski, T.; Zurawska, J.; Krysztafkiewicz, A.; Pokora, M.; Waszak, D.; Tylus, W. Physicochemical and morphological properties of hydrated silicas precipitated following alkoxy silane surface modification. *Applied Surface Science*, 205, 212, 2003.
26. Ficha Produto da amostra SILEXIL – PU, Microfibras de Sílica Amorfa. Cerâmica São Caetano, Belo Horizonte, MG.
27. Certificado de Controle de Qualidade da amostra MGSIL 635 100 E. Minérios Gerais Ltda.

28. Redondo, S. U. A.; Radovanovic, E.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Eucalyptus pulp fibers as an alternative reinforcement of silicone composites. I. Characterization and chemical modification of eucalyptus fibers with organosilane coupling agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2573, 2002.
29. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G. "Introduction to Organic Laboratory Techniques – A Microscale Approach", Saunders College Publishing, 3<sup>a</sup> ed., 1994.
30. ASTM D412-98a, *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension*, Annual Book of ASTM Standards, 1998.
31. ASTM D471-98<sup>e</sup>, *Standard Test Method for Rubber Property - Effect of Liquids*, Annual Book of ASTM Standards, 1998.
32. Plueddemann, E. P. "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 2<sup>a</sup> ed., cap. 2, 1991.
33. Esper, J. A. M. M. *Caracterização mineralógica de espongilito da região de João Pinheiro, MG*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.
34. Bellamy, L. J. "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, Inc., New York, 2<sup>a</sup> ed., cap. 20, 1966.
35. Wilson, M. J. "Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods", Chapman & Hall, London, 1<sup>a</sup> ed., 1994.
36. Graetsch, H. Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. *Reviews in Mineralogy*, 29, 209, 1994.
37. Graetsch, H.; Gies, H.; Topalovic, I. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 166, 1994.
38. Wilding, L. P.; Drees, L. R. Contributions of forest opal and associated crystalline phases to fine silt and clay fractions of soils. *Clays and Clays Minerals*, 22, 295, 1974.
39. Webb, E. A.; Longstaffe, F. J. The oxygen isotopic compositions of silica phytoliths and plant water in grasses: Implications for the study of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (5), 767, 2000.
40. Bartoli, F.; Wilding, L. P. Dissolution of Biogenic Opal as a Function of its Physical and Chemical Properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 873, 1980.

41. Graetsch, H.; Mosset, A.; Gies, H. XRD and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR study on some non-crystalline silica minerals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 119, 173, 1990.
42. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, vol. 130, 1997.
43. Hand, R. J.; Stevens, S. J.; Sharp, J. H. Characterization of fired silicas. *Thermochimica Acta*, 318, 115, 1998.
44. Goodhew, P. J.; Humphrys, F. J. “Electron Microscopy and Analysis”, Taylor & Francis, cap. 5, 106, 1988.
45. Smith, A. L. in “Analysis of Silicones”, John Wiley & Sons, New York, 1<sup>a</sup> ed, vol. 41, cap. 10, 1974.
46. Smith, A. L. “Analysis of Silicones”, John Wiley & Sons, New York, 1<sup>a</sup> ed, vol. 41, cap. 11, 1974.
47. Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation. Part 1. Kinetic aspects. *Polymer*, 42, 2395, 2001.
48. Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lageard, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. *Polymer*, 43, 2011, 2002.
49. Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. “Siloxane Polymers”, PTR Prentice Hall, New Jersey, cap. 5, 1993.
50. Aranguren, M. I.; Mora, E.; Macosko, W. Compounding fumed silicas into polydimethylsiloxane: bound rubber and final aggregate size. *Journal of Colloid and Interface Science*, 195, 329, 1997.
51. Aranguren, M. I. Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing. *Polymer*, 39 (20), 4897-4903, 1998.
52. Dollase, T.; Spiess, H. W.; Gottlieb, M.; Yerushalmi-Rozen, R. Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks. *Europhysics Letters*, 60 (3), 390, 2002.
53. Elias, H. G. “An Introduction to Polymer Science”, VCH, New York, 1<sup>a</sup> ed., cap. 9, 1997.
54. Flynn, J. H. “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John Wiley & Sons, Inc., New York, Suplem. Vol., p. 690, 1989.
55. Haward, R. N. “The Physics of Glassy Polymers”, Appl. Publisher Ltd., London, 1<sup>a</sup> ed., 1973.

56. Sepe, M. P. "Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering", Plastics Design Library, New York, 1998.
57. Berriot, J.; Lequeux, F.; Montes, H.; Pernot, H. Reinforcement of model filled elastomers: experimental and theoretical approach of swelling properties. *Polymer*, 43, 6131, 2002.
58. Favre, E. Swelling of crosslinked polydimethylsiloxane networks by pure solvents: influence of temperature. *European Polymer Journal*, 43 (10), 1183, 1996.
59. Yerrick, K. B.; Beck, H. N. Solvent resistance of silicone elastomers: solvent - polymer interactions. *Rubber Chemistry and Technology*, 37 (1), 261, 1964.
60. Canevarolo Jr, S. V. "Ciência dos Polímeros", Artliber Editora Ltda., São Paulo, 1ª ed., cap. 3, 2002.
61. Hauser, R. L.; Walker, C. A.; Kilbourne, F. L. Swelling of silicone elastomers. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48 (7), 1202, 1956.
62. Sobhy, M. S.; Mahdy, M. M. M.; El-Fayoumi, M. A. K.; Abdel-Bary, E. M. Effect of waste rubber powder in SBR formulations on the swelling of different organic solvents. *Polymer Testing*, 16, 349, 1997.
63. Yoo, J. S.; Kim, S. J.; Swelling equilibria of mixed solvent/ poly(dimethylsiloxane) systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44 (1), 16, 1999.
64. Barton, A. F. M. "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", CRC Press, Inc, Florida, 3ª ed., cap. 13, 1985.
65. Sheldon, R. P. "Composite Polymeric Materials", Applied Science Publishers, London, cap. 1, 1982.
66. Chawla, K. K. "Composite Materials: Science and Engineering", Springer, New York, 2ª ed., cap. 7, 1998.
67. Chawla, K. K. "Composite Materials: Science and Engineering", Springer, New York, 2ª ed., cap. 10, 1998.
68. Nielsen, L. E.; Landel, R. F. "Mechanical properties of polymers and composites", Marcel Dekker, Inc., New York, cap. 7, 1994.
69. Bucknall, C. B. "Toughened Plastics", Applied Science Publishers LTD, Londres, 1977.