UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

REAÇÕES INTERFACIAIS DE POLI(DIMETILSILOXANO) COM SÓLIDOS INORGÂNICOS

TESE DE DOUTORADO

Wilson Botter Junior

Professor Orientador: Dr. Fernando Galembeck

Campinas

1997

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
N.º CHAMADA:
T/UNICAMP
B659r
V. Ex.
TOMBO BC/ 35375
PROC. 395/98
C D
PREÇO R$ 11,00
DATA 08/10/98
N.º CPD

CM-00117920-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

Botter Junior, Wilson
B659r Reações interfaciais de poli(dimetilsiloxano) com sólidos inorgânicos / Wilson Botter Junior – Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Fernando Galembeck

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. *Modificação de superfícies. 2.* Óxido férrico. 3.* Óxido de alumínio. I. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Fred Yukio Fujiwara

Professor Dr. Yoshitaka Gushikem

Professor Dr. José Augusto M. Agnelli

Professor Dr. Yoshio Kawano

Suplentes: Professora Dra. Inêz Valéria Pagotto Yoshida

Professora Dra. Maria Isabel Felisberti

RESUMO

REAÇÕES INTERFACIAIS DE POLI(DIMETILSILOXANO) COM SÓLIDOS INORGÂNICOS

Wilson Botter Junior

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Palavras-chave: poli(dimetilsiloxano), modificação de superfícies, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de titânio, vidro de silicato.

Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) estável, linear ou reticulado, nas formas de óleos e borrachas comerciais, reage interfacialmente com sólidos inorgânicos como: vidros de silicato, óxidos férrico, de alumínio, titânio e silício, quando aquecidos a temperaturas entre 250°C e 300°C. Desse modo, obtém-se sistemas multifásicos nos quais domínios poliméricos estão quimicamente ligados às fases inorgânicas. Nesta Tese foi estudada a reatividade interfacial de PDMS frente a esses sólidos inorgânicos, cujas reações, induzidas por aquecimento a 280°C em atmosfera oxidante, permitiram a obtenção de compósitos de borracha de PDMS e óxidos férrico, de titânio e alumínio e a obtenção de vidro de silicato e partículas inorgânicas (Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3) recobertos com um filme do polímero.

Os compósitos de borracha de PDMS com os sólidos inorgânicos foram analisados por espectroscopia no infravermelho de reflectância (IRS), termogravimetria, microscopias de transmissão e varredura e foram submetidos a ensaios de resistência à compressão; além disso, os compósitos de óxidos de titânio e alumínio com PDMS foram analisados por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si com as técnicas de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP/MAS).

O compósito de borracha de PDMS com Fe_2O_3 apresenta uma resistência à compressão 40 vezes maior e uma variação menos acentuada na composição

química que a borracha de PDMS, quando aquecidos a 300°C em atmosfera oxidante. Nossos resultados evidenciaram a formação de ligações do tipo Si–O–M entre o polímero e a superfície dos sólidos, quando esses materiais foram aquecidos a 280°C por uma hora. PDMS linear (óleo) aquecido a 280°C por uma hora na presença de vidro de silicato ou de partículas de Fe_2O_3, TiO_2 ou Al_2O_3 forma revestimentos resistentes à extração com tolueno quente. A microscopia eletrônica de transmissão permite a observação de domínios de PDMS na superfície dessas partículas inorgânicas.

A obtenção e a estabilidade térmica dos compósitos de PDMS podem ser interpretadas como resultantes de reações entre os sítios ativos gerados no polímero, por cisão de cadeia e termoxidação, e grupos presentes na superfície dos sólidos inorgânicos, num processo competitivo com as reações de equilíbrio de polimerização. Essas reações fornecem uma metodologia nova e poderosa de obtenção de materiais compósitos.

ABSTRACT

INTERFACIAL REACTION OF POLY(DIMETHYLSILOXANE) WITH INORGANIC SOLIDS

Wilson Botter Junior

Adviser: Professor Dr. Fernando Galembeck

Key-words: *poly(dimethylsiloxane), surface modification, ferric oxide, aluminum oxide, titanium oxide, silicate glasses.*

Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) stable, linear or cross-linked, like oil or rubber commercial, react interfacially with inorganic solids like silicate glasses, ferric oxide, aluminum oxide, titanium oxide and silicon oxide, when heated between 250°C and 300°C temperatures. This interfacial reactions originate organic-inorganic multiphasic stable systems that present polymeric domains chemically bonded to the inorganic phases. In this thesis, it was investigated the interfacial reactivity of PDMS with they inorganic solids, and then reactions, induced by heated to 280°C in oxidant atmospheric, produced PDMS rubber and ferric oxide, aluminum oxide and titanium oxide composites and the obtainment of silicate glasses and inorganic particles (Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3) covered by silicone polymer films.

The resulting composite materials of PDMS rubber and inorganic solids were analysed by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy for ^{29}Si, thermogravimetric analysis, transmission and scanning electron microscopies and mechanical resistance tests.

The composite of PDMS rubber with Fe_2O_3 when compared with PDMS rubber showed resistance to compression 40 times lower and low modification in the chemical composition when heated to 300°C in oxidant atmospheric. The results showed the formation of Si–O–M bond between the polymer and the solids

surfaces', when these materials were heated to 280°C for one hour. The linear PDMS (oil) heated to 280°C for one hour in silicate glass surface or Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3 particles surfaces produced transparent covers, resistant to the extraction with hot toluene. The transmission electron microscopy can observed PDMS domains in these inorganic particles surfaces.

The obtainment and thermal stability of PDMS composites is attributed to the reaction between the active groups originated in the polymer, by chain rupture and thermaloxidation, and present groups in the inorganic solids surfaces, in an competition process with a polymerisation equilibrium reactions. These reactions are a new and powerful methodology for obtainment of composite materials.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck;

Aos Colegas de laboratório;

Aos Professores e Funcionários do Instituto de Química da Unicamp;

Aos amigos Carlos Leite e Ricardo Soares;

Ao amigo João Henrique (Juca) Simon Neri;

Aos amigos da Universidade Federal de Goiás;

Ao CNPq;

Àqueles que contribuíram de alguma forma para que este trabalho chegasse ao fim.

CURRÍCULO

1. Dados Pessoais

Wilson Botter Júnior

Data de nascimento: 12 de abril de 1962

Naturalidade: Tupã, SP

Endereço residencial: Rua T-65, 1077, apto. 1604-A, Setor Bueno, Goiânia, GO, CEP 74.230-120

Estado Civil: Casado, uma filha.

Filiação: Wilson Botter e Ana Tereza Colmati Botter

2. Formação Acadêmica

i) Mestre em físico-química

Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas

Título obtido em 15/09/89

Orientador: Prof. Dr. Omar Teschke

Título do trabalho: "Distribuição da componente *Ri* em células eletrolíticas para a produção de hidrogênio"

ii) Bacharel em química com atribuições tecnológicas

Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas

Conclusão: dezembro de 1986

iii) Bacharel em química

Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas

Conclusão: dezembro de 1986

iv) Licenciatura em química

Faculdade de Educação da Universidade Estadual de Campinas

Conclusão: julho de 1986

3. Experiência Profissional

i) Professor no Ensino Médio, das Redes Pública e Particular, do Estado de São Paulo, no período de 1984 a 1990.

ii) Professor na Escola Técnica Estadual Cons. Antônio Prado, Campinas, SP, no período de 04/89 a 01/90.

iii) Instrutor Bolsista (monitor), no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, no período: março de 91 julho de 92.

iv) Professor Assistente da Universidade Federal de Goiás, no período de 14/jul/92 até o presente.

4. Artigo publicado

i) "The influence of the Luggin capillary on the response time of a reference electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 267 (1989) 279.

ii) "A method for measuring ohmic resistance of solution layer at gas-evolving electrodes", *Journal of Electrochemical Soc.*, 138 (1991) 1028.

iii) "Interfacial reactions and self-adhesion of polydimethylsiloxanes", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6 (1992) 791.

iv) "A Química no vestibular e no ensino médio", *Revista de Química Industrial - Edição Científica*, 3 (1994) 07.

v) "Inorganic particle coating with polydimethylsiloxane", *Journal of Applied Polymer Science*, **60** (1996) 2001.

ÍNDICE

Banca examinadora *ii*

Resumo *iii*

Abstract *v*

Agradecimentos *vii*

Currículo *viii*

Índice *x*

Índice de figuras *xiii*

Índice de tabelas *xviii*

I - Introdução 1

I.1 - Polímeros e compósitos 1

I.2 - Siliconas 2

I.3 - Produção industrial de siliconas 5

I.4 - Propriedades das siliconas 8

I.5 - Comportamento térmico das siliconas 14

I.6 - Reações de siliconas com superfície de óxidos 16

I.7 - Algumas aplicações das siliconas 18

I.8 - Técnicas instrumentais utilizadas neste trabalho 18

I.8.1 - Microscopia eletrônica 18

I.8.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura 20

I.8.1.2 - Microscopia eletrônica de transmissão 21

I.8.2 - Análise termogravimétrica 23

I.8.3 - Espectroscopia no infravermelho 23

I.8.3.1 - Espectroscopia no infravermelho de reflectância interna 23

I.8.4 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear 24

I.8.5 - Análise de propriedades mecânicas 27

I.9 - Objetivo 31

II - Parte Experimental 32
II.1 - Preparação e comportamento térmico de compósitos de borracha de silicona e sólidos inorgânicos 32
II.1.1 - Preparação de compósitos de borracha de silicona e óxido férrico proveniente da decomposição térmica de pentacarbonilferro 32
II.1.2 - Comportamento térmico de borracha de silicona e de compósitos de silicona e óxido férrico 36
II.1.3 - Preparação de compósitos de borracha de silicona e óxido de titânio e de borracha de silicona e óxido de alumínio 38
II.1.3.1 - Preparação de filmes de silicona 38
II.1.3.2 - Incorporação de óxido de titânio e óxido de alumínio à borracha de silicona 38
II.2 - Adesão de borracha de silicona à superfície de vidro 39
II.3 - Obtenção de filmes de silicona na superfície de lâminas de vidro 41
II.4 - Preparação de partículas inorgânicas revestidas com silicona 43
II.5 - Comportamento de suspensões de sólidos inorgânicos em óleo de silicona quando aquecidas na superfície de lâminas de vidro 45
III - Resultados e Discussão 47
III.1 - Preparação de compósitos de borracha de silicona e sólidos inorgânicos 47
III.1.2 - Microscopia eletrônica 56
III.1.3 - Análise termogravimétrica 61
III.1.4 - Análise por espectroscopia no infravermelho 67
III.1.5 - Análise por espectroscopia de RMN de ^{29}Si 72
III.1.5.1 - Borracha de silicona 72
III.1.5.2 - Compósito de borracha de silicona e óxido de titânio 75
III.1.5.3 - Compósito de borracha de silicona e óxido de alumínio 78
III.1.6 - Comportamento de borracha de silicona durante intumescimento com tolueno 81
III.1.7 - Análise do comportamento mecânico 85

III.2 - Adesão de borracha de silicona à superfície de vidro 88
III.3 - Comportamento de óleo de silicona quando aquecido na superfície de lâminas de vidro 92
III.3.1 - Microscopia eletrônica de varredura 93
III.3.2 - Determinação do ângulo de contato e do trabalho de adesão 95
III.3.3 - Espectroscopia de infravermelho 97
III.3.4 - Fatores que exercem influência no processo de siliconização de superfícies de vidro 99
III.3.4.1 - Quantidade inicial de óleo de silicona 99
III.3.4.2 - Tempo e temperatura de aquecimento 100
III.3.4.3 - Massa molar do óleo de silicona 104
III.3.5 - Resistência do revestimento de silicona em meio ácido e em meio alcalino 106
III.4 - Preparação de partículas inorgânicas revestidas com silicona 110
III.4.1 - Obtenção dos pós compósitos 110
III.4.2 - Análise por espectroscopia no infravermelho 111
III.4.3 - Microscopia eletrônica de transmissão 115
III.5 - Comportamento de suspensões de sólidos inorgânicos em óleo de silicona durante aquecimento sobre superfície de vidro 118
III.6 - A reação interfacial 123
IV - Conclusão 126
V - Bibliografia 127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 4

Representação das possibilidades de funcionalização em uma hipotética silicona reticulada.

Figura I.2 7

Reação de obtenção de poli(dimetilsiloxano) a partir do oligômero cíclico.

Figura I.3 10

Reações de reticulação de poli(dimetilsiloxano) por radical livre.

Figura I.4 11

Reticulação de borrachas de silicona RTV em sistemas de um (a) e dois (b) componentes.

Figura I.5 17

Representação da interação ácido-base de Lewis entre polidimetilsiloxano e superfície de sílica.

Figura I.6 17

Representação genérica de superfície de óxidos (M representa um átomo de metal).

Figura II.1 33

Espectro na região do infravermelho (refletância interna múltipla) de silicona comercial obtida de tubos.

Figura II.2 34

Fluxograma do processo de incorporação de óxido férrico (proveniente da decomposição térmica de pentacarbonilferro) em borracha de silicona comercial.

Figura II.3 40

Junta adesiva do tipo silicona/vidro.

Figura II.4 40

Juntas adesivas em anel. (a) Tubo de borracha de silicona aderido a bastão de vidro e (b) auto-adesão de tubos de borracha de silicona.

Figura II.5 42

Esquema da montagem utilizada para a determinação do ângulo de contato sólido/líquido/ar.

Figura II.6 44

Fluxograma da preparação de óxido férrico revestido com silicona.

Figura III.1 57

Micrografia, obtida em microscópio eletrônico de transmissão, de (a) borracha de silicona original e (b) borracha de silicona com óxido férrico proveniente da decomposição térmica de $Fe(CO)_5$.

Figura III.2 59

Micrografia, obtida em microscópio eletrônico de transmissão, de borracha de silicona com óxido férrico proveniente da decomposição térmica de $Fe(CO)_5$ em (a) campo claro e em (b) campo escuro.

Figura III.3 60

Fotografia de pedaços de tubos de borracha de silicona original (claros) e de pedaços de borracha de silicona contendo óxido férrico (6%, escuros), aquecidos a 300°C durante 1, 10 e 48 horas.

Figura III.4 62

Micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura, da superfície de amostras de (a) borracha de silicona original e de (b) borracha de silicona com óxido férrico, aquecidas a 300°C por três horas.

Figura III.5 64

Termogramas de (a) borracha de silicona original e de (b) borracha de silicona com 6% de óxido férrico incorporado. Taxa de aquecimento: 10°C/min.

Figura III.6 69

Espectros de infravermelho de borracha de silicona aquecida a 300°C durante 1, 2 e 3 horas. Controle: tubo que não foi aquecido.

Figura III.7 71

Espectros, obtidos na região do IV, de amostras de borracha de silicona com óxido férrico (a) sem aquecimento e (b) aquecida a 300°C por dez horas.

Figura III.8 73

Espectro de ressonância magnética nuclear de silício-29, obtido pela técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP-MAS), de borracha de silicona (RTV) antes e após o aquecimento a 280°C por uma hora.

Figura III.9 76

Espectro de ressonância magnética nuclear de silício-29, obtido pela técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP-MAS), do compósito de borracha de silicona e TiO_2 antes e após o aquecimento a 280°C por uma hora.

Figura III.10 79

Espectro de ressonância magnética nuclear de silício-29, obtido pela técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP-MAS), do compósito de borracha de silicona e óxido de alumínio antes e após o aquecimento a 280°C por 1h.

Figura III.11 83

Grau de intumescimento e massa molar média entre pontos de reticulação da borracha de silicona aquecida a (▼) 250°C e a (▽) 300°C e da borracha de silicona compósita com óxido férrico aquecida a (▲) 250°C e a (△) 300°C em função do tempo de aquecimento.

Figura III.12 86

Força de compressão de amostras de borracha de silicona que foram aquecidas a 300°C.

Figura III.13 88

Força de compressão de amostras de borracha de silicona modificadas com óxido férrico por termólise de pentacarbonilferro e que foram aquecidas a 300°C.

Figura III.14 90

Micrografia da região de fratura de uma junta adesiva silicona/vidro.

Figura III.15 93

Fração de massa de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro, após extração com tolueno em soxhlet, em função do tempo de extração.

Figura III.16 94

Microscopia eletrônica de varredura de (a) superfície de um filme de silicona e (b) da secção transversal desse filme.

Figura III.17 96

Representação do ângulo de contato na interface sólido/líquido/ar, que uma gota de um líquido apresenta ao ser colocada sobre a superfície de um sólido.

Figura III.18 98

Espectros na região do infra-vermelho (IRS-FTIR) de (a) superfície de lâmina de vidro e (b) superfície de lâmina de vidro coberta com silicona.

Figura III.19 99

Massa residual de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro (△) após aquecimento a 280°C por uma hora e (▽) após extração com tolueno, em soxhlet por três horas, em função da massa inicial de óleo de silicona.

Figura III.20 101

Massa residual de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro (△) após aquecimento por uma hora e (▽) após extração com tolueno, em soxhlet por três horas, em função da temperatura em que as amostras foram aquecidas.

Figura III.21 103

Massa residual de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro (△) após aquecimento e (▽) após extração com tolueno, em soxhlet por três horas, em função do tempo em que as amostras permaneceram a 280°C.

Figura III.22 103

Micrografia óptica de um filme de óleo de silicona sobre uma lâmina de vidro, aquecido a 340°C por uma hora.

Figura III.23 105

Massa residual de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro (Δ) após aquecimento, a 280°C por uma hora, e (∇) após extração com tolueno, em soxhlet por três horas, em função da viscosidade do óleo de silicona.

Figura III.24 107

Massa residual de silicona aderida à superfície de lâmina de vidro após imersão em (Δ) HCl 0,1M e em (∇) HCl 1,0M em função do tempo de imersão.

Figura III.25 108

Fração de massa de silicona que permaneceu aderida à superfície de lâmina de vidro após serem imersas em (Δ) NaOH 0,1M e em (∇) NaOH 1,0M em função do tempo de imersão.

Figura III.26 109

Fração de massa residual de silicona sobre lâmina de vidro tratada com HCl e tratada com NaOH.

Figura III.27 112

Transmitância, na região do visível, do sobrenadante de dispersões de (□) óxido férrico comercial e de (Δ) óxido férrico revestido com silicona em (a) n-heptano, (b) tetracloreto de carbono, (c) lauril sulfato de sódio e (d) acetona, em função do tempo de repouso.

Figura III.28 113

Espectro na região do infravermelho de (a) óxido férrico modificado com silicona; (b) óxido férrico original e (c) resíduo da evaporação de 16 mL do solvente utilizado no último passo da extração que se faz na preparação do óxido férrico modificado.

Figura III.29 115

Espectro na região do infravermelho de (a) óxido de titânio original e (b) óxido de titânio modificado com silicona

Figura III.30 116

Micrografia eletrônica de transmissão de óxido férrico revestido com silicona.

Figura III.31 117

Micrografia eletrônica de transmissão de óxido de titânio revestido com silicona.

Figura III.32 118

Micrografia eletrônica de transmissão de óxido de alumínio revestido com silicona.

Figura III.33 119

Massa residual de dispersões de partículas em óleo de silicona (A) após aquecimento a 280°C por uma hora e (B) após extração com tolueno em soxhlet por três horas.

Figura III.34 121

Fração de massa residual de dispersões de Fe_2O_3, Al_2O_3 e TiO_2, em óleo de silicona, sobre lâminas de vidro.

Figura III.35 122

Espalhamento de dispersões de óxido férrico sobre lâminas de vidro: (A) sistema centrifugado e (B) gotas espalhadas por gravidade. A área de contato do polímero com a lâmina é maior em (B).

Figura III.36 124

Equações simplificadas para representar as reações que podem ocorrer na termoxidação de PDMS, com a conseqüente ligação a superfícies de vidro.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 3

Exemplos da nomenclatura utilizada para substâncias organo-silícicas.

Tabela I.2 19

Algumas aplicações comerciais das siliconas.

Tabela I.3 28

Deslocamento químico de ^{29}Si em estruturas de siliconas.

Tabela II.1 35

Representação esquemática do plano fatorial fracional 2^{5-1}

Tabela III.1 50

Níveis e variáveis do plano fatorial fracional 2^{5-1} de incorporação de óxido férrico em borracha de silicona.

Tabela III.2 51

Quantidade de óxido férrico incorporado à borracha de silicona (em % de massa)

Tabela III.3 52

Valores dos efeitos principais e das interações de segunda ordem, obtidos do experimento fatorial fracional 2^{5-1}, de incorporação de óxido férrico em borracha de silicona.

Tabela III.4 54

Perda de massa de borracha de silicona durante aquecimento a 150°C por uma hora.

Tabela III.5 55

Procedimento utilizado na incorporação de óxido férrico à borracha de silicona.

Tabela III.6 66

Temperaturas características das amostras de silicona às quais foi incorporado óxido férrico.

Tabela III.7 67

Freqüências I.V. mais características de borracha de silicona.

Tabela III.8 74

Atribuições dos sinais do espectro de NMR de silício-29, utilizando as técnicas de CP/MAS, de amostras de silicona original (RTV) antes e após o aquecimento a 280° C por uma hora.

Tabela III.9 77

Atribuições dos sinais do espectro de NMR de silício-29, utilizando as técnicas de CP/MAS, de amostras do compósito de borracha de silicona e óxido de titânio antes e após o aquecimento a 280°C por uma hora.

Tabela III.10 80

Atribuições dos sinais do espectro de NMR de silício-29, utilizando as técnicas de CP/MAS, de amostras do compósito de borracha de silicona e óxido de alumínio antes e após o aquecimento a 280°C por uma hora.

Tabela III.11 89

Resistência à tração de juntas adesivas silicona-vidro.

Tabela III.12 91

Resistência à tração de juntas adesivas do tipo anéis silicona-vidro e silicona-silicona.

Tabela III.13 97

Ângulos de contato da interface sólido/ar e trabalho de adesão (W) entre água destilada e superfícies de lâminas de vidro modificadas com óleo de silicona.

Tabela III.14 104

Massas molares médias de óleos de silicona e respectivas viscosidades.

Tabela III.15 110

Ângulo de contato de água destilada com superfícies de sólidos inorgânicos, na interface sólido/líquido/ar.

à Grace e Letícia

dedico

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Polímeros e Compósitos

O desenvolvimento tecnológico possibilitou a produção de alguns materiais que são utilizados em situações que não seriam sequer imaginadas num passado recente. Nesse rol de materiais estão os polímeros sintéticos e os materiais compósitos. De fato, os polímeros sintéticos representam a maior contribuição da Química à Ciência de Materiais [1].

A Ciência de Polímeros nasceu nos laboratórios de grandes indústrias, da necessidade de se produzir e se compreender novos tipos de plásticos, borrachas, adesivos, fibras e tintas. Posteriormente, o estudo dos polímeros despertou o interesse acadêmico, resultando em notáveis contribuições àquela Ciência. Os polímeros sintéticos são macromoléculas de massas molares muito elevadas, da ordem de milhares ou milhões de gramas por mol [2], sendo constituídos pelas repetições de pequenas unidades químicas simples, os meros [3]. O comportamento dos polímeros pode ser compreendido como uma continuação do comportamento das pequenas moléculas que o constituem, levado ao limite de suas massas molares muito elevadas [2]. Como exemplo, consideremos a série homóloga de hidrocarbonetos iniciada com o metano: na temperatura ambiente, os primeiros quatro membros da série são gases; os seguintes, que possuem entre cinco e onze átomos de carbono, são líquidos de viscosidades muito baixas; entre nove e 16 átomos, os constituintes da série são líquidos de viscosidades médias; de 16 a 25 átomos de carbono, possuem altas viscosidades e acima de 25 átomos se apresentam na forma sólida. Os constituintes dessa série que possuem de 1000 a

3000 átomos de carbono são sólidos plásticos, conhecidos como polietilenos (ou polimetilenos), sendo hoje os polímeros mais amplamente utilizados.

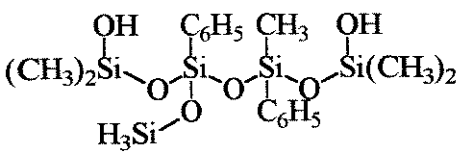
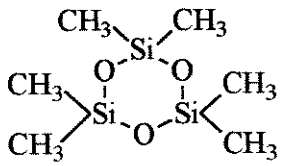
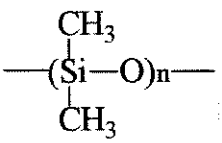
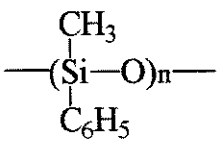
Os materiais compósitos, por sua vez, são criados e produzidos para exibirem propriedades (como por exemplo as mecânicas) que são uma combinação judiciosa das propriedades individuais de seus constituintes [4]. São sistemas multifásicos, cujas fases, normalmente, não apresentam semelhanças químicas, estando em contato através de uma interface [5]. A maioria dos materiais compósitos são constituídos, justamente, de duas fases: a matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são funções das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Essa última engloba a forma e o tamanho das partículas (ou fase), bem como a sua distribuição e a orientação na matriz. Uma classificação simples dos materiais compósitos consiste em três grupos: os reforçados com partículas, os reforçados com fibras e os estruturais. Nos compósitos reforçados com partículas, a fase dispersa possui dimensões equiaxiais; nos reforçados com fibras, a fase dispersa possui alta relação comprimento-diâmetro; já os compósitos estruturais são normalmente constituídos por camadas, combinando materiais compósitos e materiais homogêneos [5; 6].

I.2 - Siliconas

As siliconas são polímeros sintéticos com uma estrutura constituída por átomos de silício e oxigênio ligados alternadamente e com um ou dois grupos orgânicos ligados a cada átomo de silício do meio da cadeia. O termo silicona, utilizado para descrever tanto os polímeros quanto os produtos industriais obtidos a partir deles, não faz parte da nomenclatura IUPAC. Esse termo foi utilizado originalmente da suposição de que substâncias de fórmula empírica RR'SiO seriam análogas às cetonas. Atualmente, a palavra silicona designa tanto polímeros

razoavelmente puros quanto misturas de muitos componentes que incluem, inclusive, cargas e aditivos. As regras IUPAC [7] para a nomenclatura de substâncias organometálicas do silício seguem os exemplos ilustrados na Tabela I.1, onde as substâncias são consideradas como derivadas do silano.

Tabela I.1 - Exemplos da nomenclatura utilizada para substâncias organo-silícicas.

Estrutura	Nome
SiH_4	silano
H_3SiSiH_3	disilano
H_3SiCl	clorosilano
H_3SiCH_3	metilsilano
$(C_2H_5O)_4Si$	tetraetoxisilano
	1,1,5,7,7-pentametil-3,5-difenil-3-siloxitetrasiloxano-1,7-diol
	hexametilciclotrisiloxano
	poli(dimetilsiloxano)
	poli(metilfenilsiloxano)

A nomenclatura das siliconas pode tornar-se extremamente complicada se o sistema padrão for rigorosamente seguido. Para simplificar, utiliza-se uma convenção, a notação para siloxanos da General Electric [7], que é baseada em

unidades funcionais designadas por letras que indicam o número de oxigênios ligados aos átomos de silício [8]. As letras M, D, T e Q representam, respectivamente, os átomos de silício ligados a um, dois, três e quatro átomos de oxigênio; a letra N indica que o átomo de silício não possui ligações com átomos de oxigênio. A Figura I.1 ilustra as várias funcionalizações de átomos de silício em uma hipotética silicona reticulada [8].

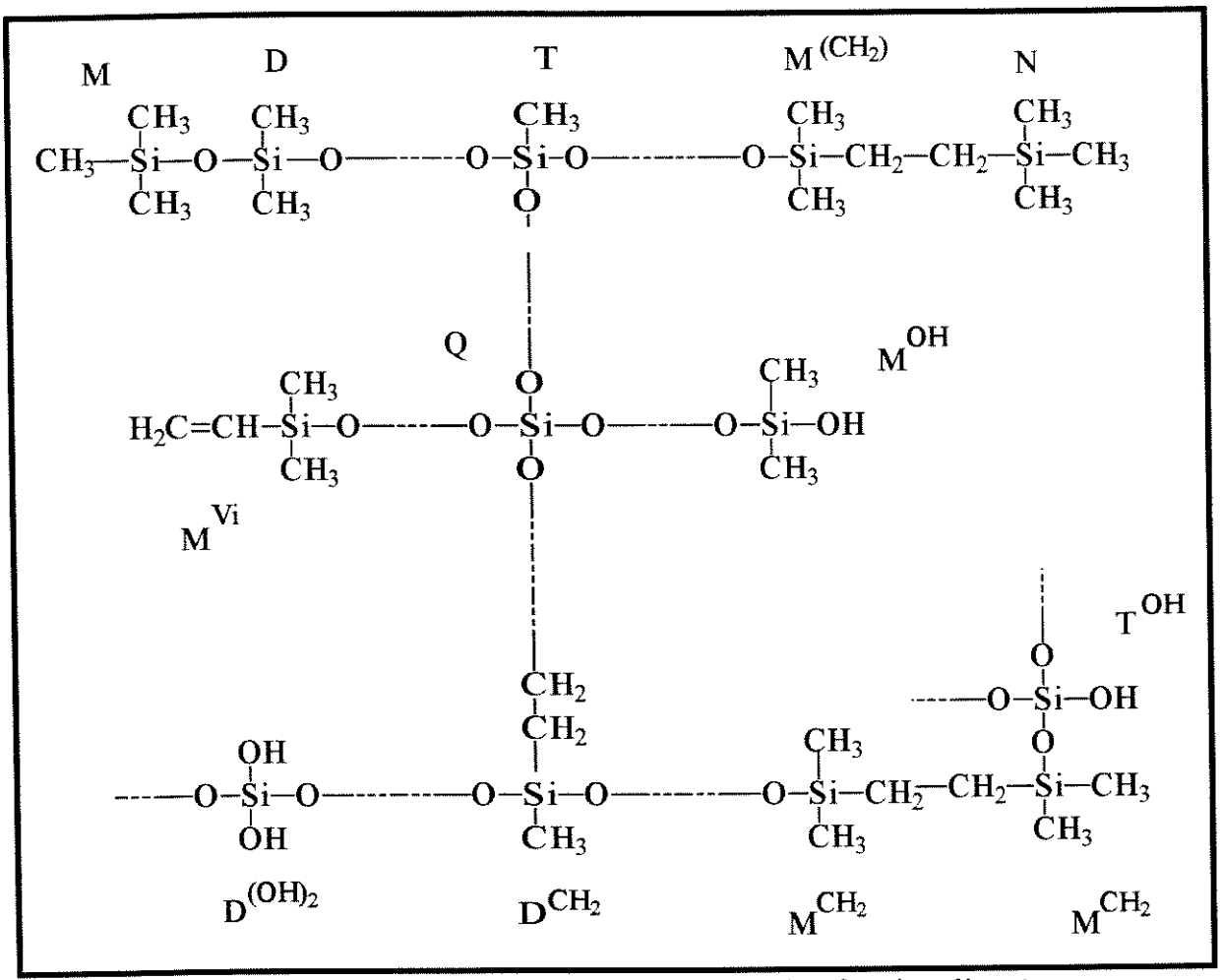


Figura I.1 - Representação das possibilidades de funcionalização em uma hipotética silicona reticulada.

I.3 - Produção industrial de siliconas [9-14].

A produção industrial mundial de siliconas, que foi estimada em $4,5 \times 10^5$ toneladas no ano de 1996 [9], é iniciada com a redução do quartzo com coque, obtendo-se o silício metálico. Esse reage com clorometano, formando uma mistura de silanos: $Cl_{4-n}(CH_3)_nSi$, onde $0 \leq n \leq 4$. O dimetil-dicloro-silano é, então, hidrolisado formando um siloxano cíclico, que é polimerizado por uma reação de abertura de anel. De modo geral, pode-se dizer que há quatro etapas na manufatura de siliconas: (*i*) preparação de clorosilanos; (*ii*) hidrólise do clorosilano a siloxanos intermediários; (*iii*) polimerização dos siloxanos intermediários e (*iv*) formulação do polisiloxano, com cargas e outros aditivos.

(*i*) Fabricação do clorosilano

O processo industrial utiliza a reação entre o clorometano e o silício em pó, em um leito fluidizado contendo cobre como catalisador, na temperatura aproximada de 300°C:

$$6\ CH_3Cl_{(g)} + 3\ Si_{(s)} \xrightarrow{Cu,\ 300^oC} (CH_3)_2SiCl_{2\ (g)} + CH_3SiCl_{3\ (g)} + (CH_3)_3SiCl_{(g)}$$

As condições são ajustadas para produzir o dimetildiclorosilano como produto principal, que é separado dos outros clorosilanos por destilação fracionada. O metiltriclorosilano e trimetilclorosilano são utilizados na síntese de intermediários trifuncionais e monofuncionais, respectivamente. Outros subprodutos dessa reação são os cloropolisilanos ($CH_3SiSiCl_3$), o tetracloreto de silício, o triclorosilano, o tetrametilsilano, o dimetilclorosilano e o metildiclorosilano. O rendimento de dimetildiclorosilano que se obtém por esse processo pode ser aumentado com a utilização de cloreto de alumínio como catalisador:

$$CH_3SiCl_{3\,(g)} + (CH_3)_3SiCl_{(g)} \xrightarrow{AlCl_3,\ 150^oC} 2\,(CH_3)_2SiCl_{2\,(g)}$$

(*ii*) Hidrólise do clorosilano a siloxanos intermediários

O dimetildiclorosilano que se obtém (segundo o procedimento descrito em *i*) é convertido por hidrólise em uma mistura de siloxanos cíclicos e lineares, como pode ser representado pela equação:

$$(m+n)\ (CH_3)_2SiCl_{2\,(l)} + (m+n+1)\ H_2O_{(l)} \rightarrow [(CH_3)_2SiO]_{m\ (l)} + HO[Si(CH_3)_2O]_n H_{(l)} + 2(m+n)\ HCl_{(g)}$$

normalmente, m e n estão na faixa de 3 a 15, predominando o octametilciclotetrasiloxano.

(*iii*) Polimerização dos siloxanos intermediários

Os polisiloxanos de massas molares altas, utilizados na produção de borracha de silicona, são obtidos da polimerização do octametilciclotetrasiloxano, ou uma mistura de siloxanos cíclicos, catalisada por ácido ou base, como está representado na equação da Figura I.2.

O álcali utilizado como catalisador é neutralizado pela adição de dióxido de carbono sólido à goma ainda quente, para que um máximo de estabilidade térmica seja alcançado. O equilíbrio de polimerização é alcançado com uma taxa de conversão de 85 a 90%. Os ciclosiloxanos, após a neutralização ou remoção do catalisador, são eliminados por aquecimento sob vácuo. Obtém-se uma distribuição gaussiana de massas molares, com um grau de polimerização numérico médio de cerca de 10.000.

Quando o hexametildisiloxano é utilizado como reagente de terminação do crescimento do polímero, obtêm-se moléculas com grupos trimetilsililenos nas

extremidades das cadeias. Essas moléculas são empregadas como fluidos e graxas de silicona e esse processo pode ser representado pela equação:

$$x[(CH_3)_2SiO]_{n\,(l)} + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_{3\,(l)} \rightarrow (CH_3)_3SiO{-}[Si(CH_3)_2O]_{xn}\,Si(CH_3)_{3\,(l)}$$

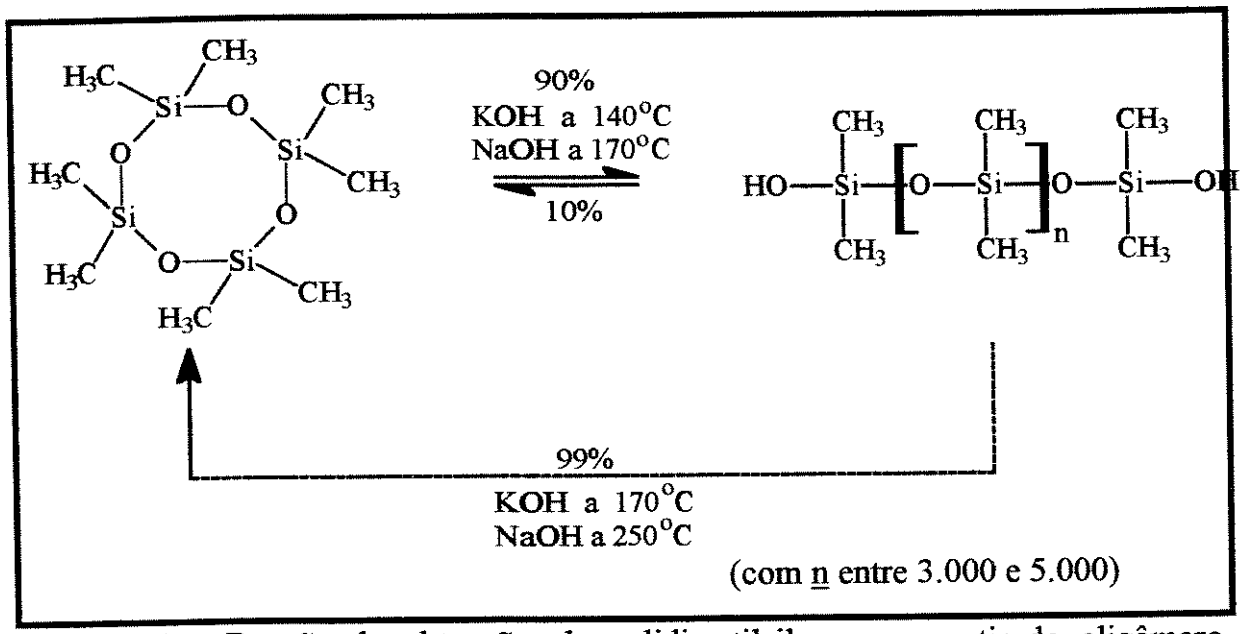


Figura I.2 - Reação de obtenção de polidimetilsiloxano a partir do oligômero cíclico.

(*iv*) Formulação do polisiloxano

Os fluidos de silicona são polidimetil ou polimetilfenilsiloxanos que, geralmente, não apresentam nenhum tipo de aditivos. Entretanto, a maioria dos outros produtos de silicona contêm cargas, solventes, agentes de cura, pigmentos, emulsificantes ou outros aditivos, que dependerão do processo de fabricação e das aplicações do produto final. Em particular, as borrachas de silicona são invariavelmente carregadas com sílica.

I.4 - Propriedades das siliconas

As siliconas são produzidas nas formas de fluidos (50-55%), resinas (5-10%) e elastômeros (40-45%). Os outros produtos comerciais de siliconas como, por exemplo, emulsões, graxas e adesivos são derivados desses três tipos básicos.

Os fluidos de silicona produzidos comercialmente são, principalmente, os dimetil-, metilalquil- e copolímeros de dimetil-difenilsiloxanos. Os fluidos de dimetilsiloxanos são produzidos a partir de oligômeros cíclicos destilados ou hidrolisados e um terminador do crescimento da cadeia, usando-se catalisadores da reação de equilíbrio de polimerização. Utilizando o hexametildisiloxano como agente de terminação, a reação produz misturas de polímeros do tipo MD_xM e D_n. O controle da massa molar média e da viscosidade do produto é obtido através da relação entre M e D. Por exemplo, a 50 mm^2/s (= cSt) o fluido possui uma massa molar média de massa de cerca de 3.000 g/mol; a 350 mm^2/s de cerca de 15.000 g/mol e a 1.000 mm^2/s de cerca de 25.000 g/mol. A produção dos fluidos de baixas viscosidades pode ser realizada a 180°C, utilizando-se argilas ácidas como catalisadores, ou a temperaturas mais baixas com ácido sulfúrico; em ambos os casos utiliza-se reatores do tipo batelada ou contínuos.

Na produção de fluidos de viscosidades elevadas ou de pastas utiliza-se catalisadores alcalinos, em processos contínuos ou de batelada. Após a desativação do catalisador, o fluido é aquecido a pressão reduzida para eliminar oligômeros. Fluidos de viscosidades intermediárias podem ser obtidos por misturas. No Brasil, a Dow-Corning produz, por exemplo, fluidos de 50, 500 e 1.000 mm^2/s, sendo que fluidos de 350 mm^2/s são obtidos pela mistura entre o de 50 e o de 500 mm^2/s [15].

As pastas de silicona são sistemas com alto grau de reticulação. Os agentes reticuladores são silanos tri ou tetrafuncionais introduzidos no primeiro passo da produção. O primeiro passo, na preparação da pasta de silicona, consiste na

formulação da mistura adequada dos organoclorosilanos. A mistura pode ser diluída com solventes inertes, utilizados para modificar a velocidade de hidrólise e fornecer um diluente para a pasta hidrolisada. Os solventes mais utilizados são ésteres, como o acetato de butila, hidrocarbonetos clorados, tolueno e xileno. A produção de pastas apresenta maiores dificuldades que a de fluidos. O hidrolisado tende a gelificar e tornar-se insolúvel se a quantidade de clorosilanos tri e tetrafuncionais for muito alta, se a concentração do solvente for muito baixa, ou se as condições não forem adequadamente ajustadas para prevenir a condensação excessiva dos grupos silanóis. As características da pasta são determinadas pela formulação dos clorosilanos. Podem ser utilizados monometil, dimetil, monofenil, difenil, metilfenil, monovinil e metilvinilclorosilanos com o tetracloreto de silício, sendo que algumas generalizações podem ser feitas, tais como: unidades siloxi-trifuncionais produzem pastas menos flexíveis; unidades difuncionais aumentam a flexibilidade; fenilsiloxanos produzem pastas menos quebradiças e com maior resistência térmica.

Os elastômeros, ou borrachas de silicona, são polisiloxanos reticulados de alta massa molar. De modo similar aos fluidos, os elastômeros são, em sua maioria, polidimetilsiloxanos. Os elastômeros podem ser classificados, de um ponto de vista genérico, de acordo com a reação e a temperatura de reticulação, como aqueles que são reticulados a quente com radicais livres ou como os que reticulam em temperaturas moderadas via reação de grupos terminais do tipo silanóis ou mesmo os que reticulam pela reação entre diferentes grupos funcionais. Na reticulação via radicais livres, de cadeias lineares com grupos terminais não reativos, utiliza-se peróxidos orgânicos a temperaturas elevadas como iniciadores. Por exemplo, o peróxido de benzoíla é utilizado a 150°C. Ocorre a abstração de átomos de hidrogênio dos grupos metilas, com a formação de pontes etilênicas entre as cadeias do siloxano, como ilustrado na Figura I.3. A reticulação em temperaturas moderadas de cadeias do polímero pouco ou não ramificadas com grupos terminais

reativos como os silanóis, requer a incorporação de moléculas multifuncionais. Essas substâncias atuarão como pontos de reticulação. Esses agentes de reticulação são, em geral, alquiltrialcoxisilanos ou tetralcoxisilanos, que reagirão com os grupos silanóis do PDMS. Tipicamente, a reticulação de siliconas utilizando diferentes grupos funcionais envolve a reação entre grupos vinil e hidreto ligados ao silício e também formam pontes etilênicas.

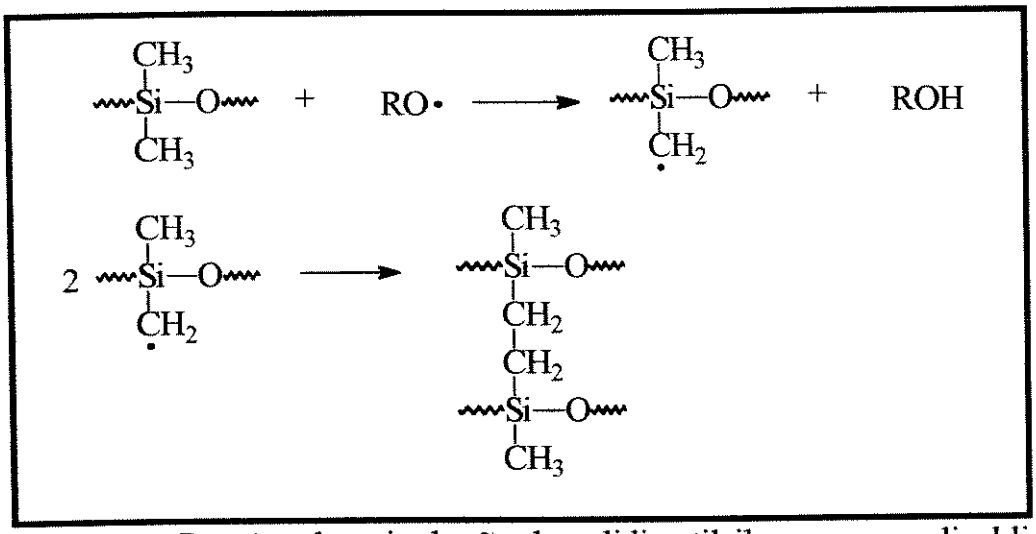


Figura I.3 - Reações de reticulação de polidimetilsiloxano por radical livre.

As siliconas que reticulam em temperaturas moderadas são chamadas de borrachas vulcanizadas a temperatura ambiente (RTV). As borrachas de silicona RTV são comercializadas na forma de um precursor, que é um líquido ou uma pasta, constituído por polímeros de viscosidades e massas molares intermediárias (a viscosidade varia de 10^2 a 10^6 mm^2/s a 25°C). Há a possibilidade de dois tipos de produtos: um em que a exposição à umidade, de um único componente, leva à reação de reticulação e cura e o outro em que o sistema é formado por dois componentes que devem ser misturados para que a cura ocorra. Nesse caso, um dos componentes contém o catalisador, que é um sal de estanho. A Figura I.4 representa as reações que ocorrem nos sistemas de um e dois componentes.

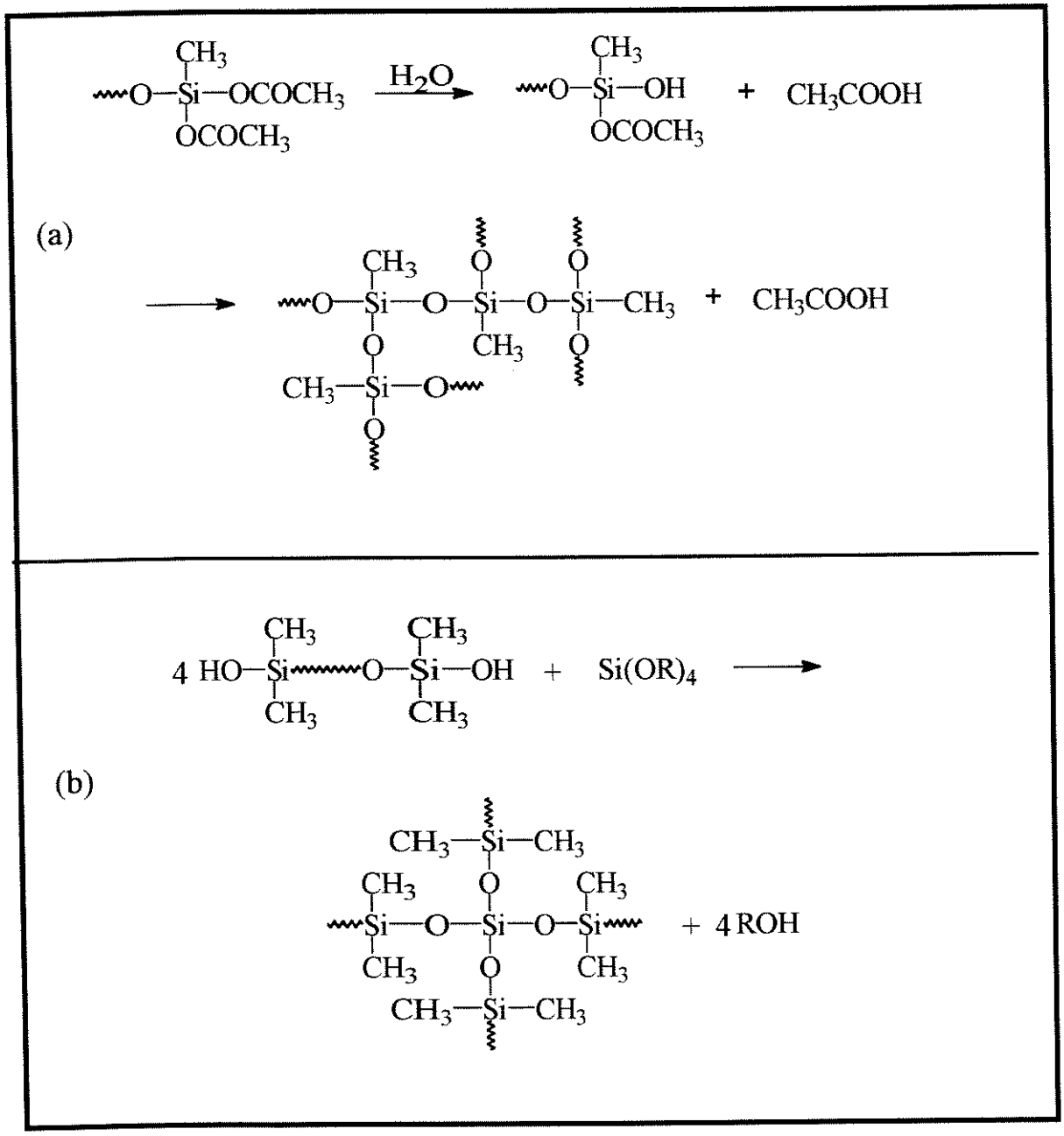


Figura I.4 - Reticulação de borrachas de silicona RTV em sistemas de um (a) e dois (b) componentes.

As borrachas de silicona podem ser utilizadas com cargas não só de composições químicas diferentes, mas com uma larga faixa de tamanho de partículas. A seleção da carga adequada é, por sua vez, extremamente importante; por exemplo, o carbono (negro de fumo) não deve ser utilizado na obtenção de

dielétrica e do fator de dissipação (tan δ). A carga preferencialmente utilizada em borrachas de silicona é a sílica, preparada por hidrólise em fase de vapor ou por oxidação de clorosilanos.

As siliconas exibem uma incomum combinação de propriedades como, por exemplo: a excelente estabilidade térmica e à intempérie; a resistência à oxidação e à ozonólise; as boas propriedades dielétricas; as baixas temperaturas de transição vítrea (Tg ≈ -123°C) e fusão (Tm ≈-80°C); a baixa energia de ativação do fluxo viscoso; a alta permeabilidade a gases; a boa resistência à ação de óleos e solventes; a inércia fisiológica; a possibilidade de cura por uma grande variedade de métodos em temperaturas elevadas ou ambiente etc. Essas propriedades podem ser interpretadas à luz da estrutura do polímero: a grande flexibilidade e mobilidade da cadeia de silício e oxigênio, que constitui o esqueleto das siliconas, é a responsável pelo seu grande volume livre, fator que determina muitas daquelas propriedades.

O ângulo de ligação do segmento Si–O–Si tem sido objeto de muitos estudos e algumas controvérsias [11]. Medidas de difração de elétrons indicam que esse ângulo está entre 130° e 140° para o hexametilciclosiloxano; já as medidas de momento de dipolo indicam um valor próximo a 130°. No disiloxano ($H_3SiOSiH_3$) o ângulo de ligação obtido espectroscopicamente está ao redor de 155° e em oligômeros de dimetilsiloxano a difração de elétrons indica que o ângulo é de 140°. Os ângulos de ligação comumente aceitos para as cadeias de siloxanos são: Si–O–Si, 143°; O–Si–O, 110° e C–Si–C, 112°. Por sua vez, os comprimentos de ligação são: Si–O, 0,163 nm e Si–C, 0,188 nm.

A cadeia do siloxano pode girar livremente ao redor do eixo da ligação Si–O, especialmente quando os grupos ligados aos átomos de silício são pequenos,

como as metilas. Nesse caso, a rotação é livre também no eixo Si–C. Como resultado dessa liberdade de movimentação, as distâncias intermoleculares são maiores do que as de cadeias de hidrocarbonetos; conseqüentemente, as forças intermoleculares são menores. O volume livre grande justifica propriedades como o módulo de elasticidade bastante baixo, a baixa temperatura de transição vítrea e a alta permeabilidade a gases. A facilidade com que oligômeros de PDMS formam anéis também pode ser explicada pela alta flexibilidade de suas cadeias.

A conformação de menor energia das cadeias de PDMS é a *trans*; entretanto, a diferença entre os ângulos de ligações sucessivas, ao longo da cadeia, faz com que essa conformação apresente diminuição da extensão espacial [9]. O aumento de extensão requer um aumento no número de estados de maior energia (gauche), o que produz um aumento na distância entre as terminações (distância de ponto-a-ponto) da cadeia do PDMS, com o aumento da temperatura. O aumento no entrelaçamento molecular é compensado pelo aumento na mobilidade molecular quando se aumenta a temperatura. Essas considerações explicam a pequena dependência com a temperatura de algumas das propriedades físicas. Por exemplo, a viscosidade de fluidos de PDMS varia muito pouco com a temperatura, em contraste com a de hidrocarbonetos, cujas cadeias são menos flexíveis.

A inércia química do PDMS pode ser interpretada considerando as diferenças entre a química do silício e a química do carbono, que podem ser explicadas pelas respectivas eletronegatividades e pelo efeito orbital, já que o silício possui orbitais *d* disponíveis para fazerem ligações, ao contrário do carbono. O silício é mais eletropositivo que o carbono; portanto, as ligações entre silício e cloro, nitrogênio, oxigênio e enxofre são mais iônicas e possuem maior energia que as ligações entre o carbono e esses elementos. Da mesma forma, as energias de ligação Si–C e Si–H são menores do que as energia de ligação C–C e C–H. A natureza da ligação entre o silício e o oxigênio é influenciada pelo caráter

eletropositivo do silício –que tem valor igual a 1,7 na escala de eletronegatividade de Pauling– e pela disponibilidade de orbitais *d* vazios para fazer ligações. A ligação entre o silício e o oxigênio tem um caráter iônico de cerca de 50% e uma energia de 452 kJ/mol, sendo resistente à clivagem homolítica. Entretanto, é susceptível à clivagem heterolítica, isto é, ao ataque de ácidos e bases. A ligação química entre o silício e o carbono apresenta pequeno caráter iônico, de cerca de 12% e energia de 318-356 kJ/mol. A susceptibilidade à clivagem heterolítica dependerá dos substituintes ligados ao carbono. Por outro lado, a ligação entre o silício e o hidrogênio é mais susceptível à clivagem heterolítica e muito mais reativa que a ligação C–H.

I.5 - Comportamento térmico das siliconas

As siliconas apresentam alta estabilidade térmica; assim, muitas das suas aplicações industriais estão baseadas nesse fato. Submetidas a condições extremas, entretanto, podem ocorrer degradações aleatórias (qualquer modificação deletéria na estrutura química [16], inclusive a despolimerização). A ligação que está envolvida no processo de despolimerização é a siloxânica, enquanto que no processo de degradação todas as ligações químicas do polímero podem ser quebradas.

Quando é aquecido em temperaturas entre 350°C e 400°C, no vácuo, o polidimetilsiloxano sofre despolimerização para dar uma mistura de ciclosiloxanos com uma larga faixa de distribuição de massas molares. Tanto o material que não despolimeriza quanto o produto obtido da pirólise são polidimetilsiloxanos, ou dimetilciclosiloxanos; ou seja, as ligações C–H e Si–C são preservadas. A pirólise de polisiloxanos ramificados confirma esses resultados e indica que o grupo Si–CH_3 pode ser estável, mesmo a temperaturas superiores a 600 °C [17; 18]. Com tratamentos térmicos ao redor dos 500°C, o que se observa é que os grupos

dimetilsiloxi podem ser facilmente eliminados ou inseridos nas moléculas do polisiloxano [19]. Em temperaturas ao redor de 400°C, foram observados os processos de despolimerização e degradação, em polidimetilsiloxanos, de massas molares médias entre 68.000 e 111.000 g/mol, que foram submetidos a tratamento isotérmico [20]. A formação de oligômeros cíclicos, durante decomposição por pirólise, bem como o padrão de decomposição com que segmentos lineares formam ciclos, em dimetilsiloxanos, dependem do número de unidades D na cadeia [21].

Por termogravimetria, em atmosfera inerte ou no vácuo, tem-se observado o desaparecimento do estágio associado com a termoxidação dos grupos metila e que o processo de oxidação ocorre à temperaturas menores do que o processo de despolimerização, predominantemente, apesar de haver uma sobreposição nas faixas de temperaturas em que os processos ocorrem. Apesar dessa sobreposição, pode-se identificar como sendo de até a aproximadamente 380°C a temperatura em que o processo termoxidativo predomina e que acima de 390°C predomina o processo de despolimerização [22].

Em temperaturas mais baixas, como na faixa entre 250-280°C já se observam modificações significativas em polidimetilsiloxanos, como a reação interfacial de elastômero com sílica [23] e com óxido férrico [24, 25] e a auto-adesão induzida por aquecimento [24 - 28]. A adesão de PDMS, por aquecimento, à superfície de sólidos que contenham grupos OH é utilizada, inclusive, como uma técnica para se obter colunas para cromatografia, com sílicas revestidas com uma camada de polimetilfenilsiloxano por aquecimento a 300°C por 15 horas [29]. Por sua vez, o recobrimento de sílica com silicona, utilizando como reagente monômeros cíclicos com três ou quatro unidades R_2SiO- [30], a auto-adesão espontânea de borracha de silicona, e a adesão à substratos polares de borracha de silicona pouco reticulada que possua grupos OH terminais também estão relatados na literatura [31]. Assim, apesar da alta resistência à oxidação que as borrachas e

os fluidos de PDMS apresentam, eles só podem sofrer decomposição quando aquecidos a temperaturas elevadas ou por longos períodos de tempo. Essa decomposição envolve a ruptura das ligações Si–C e Si–O. A ruptura das ligações Si–C leva à formação de materiais orgânicos voláteis; os grupos orgânicos podem ser substituídos por novas ligações siloxânicas havendo a formação de pontos de reticulação e a conseqüente ramificação do polímero. Por sua vez, o rompimento das ligações Si–O leva à formação de siloxanos de massas molares mais baixas. A oxidação dos grupos metilas, leva à formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metanal e água. O mecanismo exato dessa decomposição não foi ainda totalmente estabelecido [13].

I.6 - Reações de silicona com superfície de óxidos

Apesar da alta estabilidade térmica das siliconas, há sempre presente a necessidade de se obter polímeros ainda mais estáveis, o que pode ser obtido pela incorporação de cargas, durante a preparação do polisiloxano. Algumas substâncias formadas por elementos de transição são amplamente utilizadas para esse propósito [7; 9 - 14]. De fato, materiais que apresentem elementos de transição podem inibir eficientemente a termoxidação de PDMS. Quando se monitora a formação de metanal, o que se observa é que a oxidação dos grupos orgânicos do polidimetilsiloxano é retardada em presença de cério [32]. Há um grande número de trabalhos na literatura que relatam a melhoria das propriedades térmicas e mecânicas de elastômeros de silicona pela incorporação, por exemplo, de sílica [23; 33; 34] óxido de titânio [35], óxido de ferro [24; 36 - 38], óxidos de cobalto e cobre [39] etc. Além disso, quando as partículas dos óxidos são geradas *in situ*, observa-se uma interação muito mais eficiente com a matriz do polímero e, portanto, uma melhora mais significativa nas propriedades do material [24; 33 - 36; 40; 41]; o verdadeiro papel da participação dos óxidos não foi ainda, de fato, compreendido e não tem sido completamente explicado [32; 42].

Uma tentativa de explicar esse fenômeno descreve que as siliconas, por apresentarem um comportamento de ácido de Lewis, interagem com superfícies de partículas de óxidos, como a sílica, que apresentem um caráter de base de Lewis [43]. A interação seria, então um exemplo de quimiosorção, na qual o polímero estaria ligado à superfície da sílica [44 - 47] por ligações como a representada na Figura I.5. Essa mesma explicação é utilizada para a adsorção de polidimetilsiloxano em outros substratos como o vidro [48], os óxidos [49] e os metais [50]. De maneira genérica, os grupos constituintes dessas superfícies podem ser representados pela Figura I.6 [51; 52].

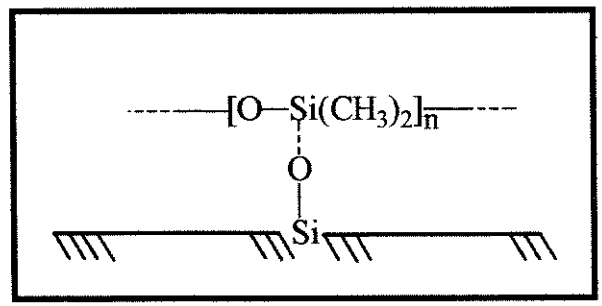


Figura I.5 - Representação da interação ácido-base de Lewis entre polidimetilsiloxano e superfície de sílica.

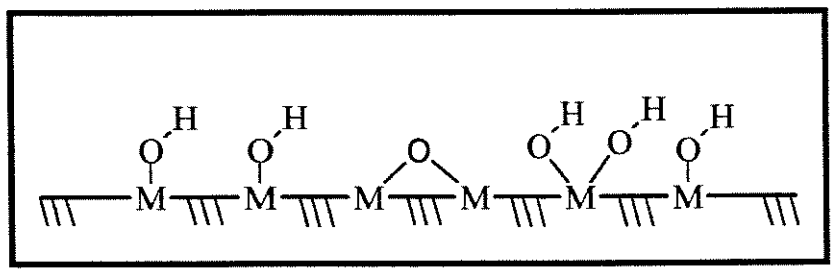


Figura I.6 - Representação genérica de superfície de óxidos (M representa um átomo de metal).

I.7 - Algumas aplicações das siliconas

Poucas substâncias, ou classes de substâncias, apresentam tantas e tão diversas aplicações quanto as siliconas. Existem mais de 1.000 produtos à base de siliconas que são comercialmente disponíveis, inclusive com aplicações antagônicas: as siliconas podem ser utilizadas como antiespumantes ou indutores da formação de espumas; como adesivos ou antiaderentes; como um meio para transferência de calor ou uma cobertura isolante térmica e elétrica. Além dessas aplicações, as siliconas também encontram grande utilização na indústria de cosméticos. Alguns desodorantes contêm oligômeros voláteis de PDMS que agem como barreiras à umidade. Por sua vez, xampus podem conter siliconas que são utilizadas por facilitarem o manuseio dos cabelos e proporcionarem brilho sem, contudo, fornecer a desagradável sensação de oleosidade ou aderência. Em alguns medicamentos também se encontram as siliconas, sendo a dimeticona (oligômeros de dimetilsiloxano) o principal componente de medicamentos anti-flatulência ministrados a recém-nascidos. Nesses casos, a silicona, que é inerte ao organismo, atua deslocando tensoativos da interface gás-líquido no interior do aparelho digestivo, dificultando a formação e diminuindo a estabilidade de bolhas e, conseqüentemente, diminuindo a sensação de incômodo. Um elenco de aplicações das siliconas é apresentado na Tabela I.2.

I.8 - Técnicas instrumentais utilizadas neste trabalho

I.8.1 - Microscopia eletrônica

As propriedades dos materiais são em última análise determinadas pelas suas respectivas microestruturas. A importância de se conhecer e de se fazer análises quantitativas da microestrutura tem levado a um contínuo desenvolvimento de técnicas experimentais como a microscopia eletrônica, que alcançou um

Tabela I.2 - Algumas aplicações comerciais das siliconas [7, 9, 10, 13, 14].

forma de apresentação da silicona	Aplicação
Fluido (óleo)	aditivos para plásticos, fluidos hidráulicos antiaderentes, antiespumantes, meio dielétrico, coberturas repelente a água, surfactantes, graxas, coagulantes, tratamento de fibras e partículas, aditivos para cosméticos e fármacos, meio para transferência de calor, polimento, lubrificantes etc.
Resina (pasta)	vernizes, tintas, moldes, coberturas protetoras, encapsulamentos, isolamento elétrico, adesivos e adesivos sensíveis a pressão, laminados etc.
Borracha RTV (pasta)	selantes, adesivos, vedação, espumas, partes de moldes, encapsulamentos, isoladores elétricos, implantes e instrumentos cirúrgicos etc.
Borracha curável a quente (pasta)	tubos e mangueiras, correias, cabos de ignição de automóveis, implantes e instrumentos cirúrgicos, partes de moldes, borrachas resistentes a combustíveis, laminados, borracha eletricamente condutora, espumas etc.

importante papel na investigação da morfologia de materiais. Muitas microestruturas de polímeros só podem ser analisadas utilizando-se a microscopia eletrônica, uma vez que a resolução da microscopia óptica é limitada. Como a capacidade de resolução depende do comprimento de onda da radiação utilizada, teoricamente a microscopia óptica é capaz de resolver pontos separados por uma distância de 2.000Å. Por outro lado, como em microscopia eletrônica podem-se utilizar elétrons com comprimento de onda de 0,05Å, resoluções três ordens de grandeza menores , ou seja, de aproximadamente 2 Å, podem ser obtidas [53 - 56]. Ainda, como principal característica podemos destacar que a microscopia

eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies irregulares, como as superfícies de fratura; por sua vez, a microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e de fases internas de materiais.

Na área da química, é extremamente grande o número de trabalhos publicados que relatam a utilização das técnicas de microscopia eletrônica. Citamos a observação de revestimentos de PDMS, obtidos por aquecimento de fluidos de silicona na superfície de vidro [24], o exame da morfologia de amostras de elastômero de PDMS em estudos sobre dinâmica superficial [26, 27]; a observação direta de estruturas lamelares de PVDF semicristalino [57]; a análise morfológica de polisiloxanos compósitos, obtidos por processos sol-gel [58]; a constatação da obtenção de partículas de óxido férrico encapsuladas em PDMS [59]; a análise morfológica de filmes comerciais de polietileno com orientação biaxial [60]; a observação da distribuição de partículas de óxido de ferro em compósitos com polietilenofenol [61] e a determinação da morfologia de redes interpenetrantes, em polímeros orgânico-inorgânicos, obtidos pela síntese de SiO_2 (sol-gel) em uma matriz de poli-2-hidroxietilacrilato [62].

I.8.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente utilizada para se examinar superfícies. Dependendo da natureza da amostra analisada podem-se obter resoluções inferiores a 100 Å e ampliações de até 100.000 vezes. [53]. Na MEV, os elétrons são acelerados através de lentes eletromagnéticas, por tensões de 1 a 30 kV. Essas lentes fazem com que um feixe de elétrons bastante colimado atinja a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra. O processo de formação da imagem é iniciado com essa varredura da superfície da amostra analisada pelo

feixe de elétrons. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos (TRC), produz uma imagem similar mas aumentada. A intensidade dos elétrons secundários emitidos é, então, monitorada. Esses elétrons são coletados e convertidos em uma corrente que é amplificada para produzir um sinal que determina o potencial de modulação do eletrodo que controla a corrente do TRC. O brilho de cada ponto da imagem formada na tela do TRC variará de acordo com a intensidade dos elétrons secundários produzidos e detectados. A qualidade da imagem depende de uma alta intensidade de sinal, o que propiciará um bom contraste, e de um grande número de linhas varridas, o que propiciará uma boa resolução.

As imagens obtidas por MEV apresentam, como característica, um bom contraste, isto é, detalhes ou particularidades da amostra podem ser observados em regiões bastante claras ou escuras. Além disso, obtém-se grande profundidade de foco, podendo-se obter imagens bem definidas de pontos muito altos ou baixos da superfície.

I.8.1.2 - Microscopia eletrônica de transmissão

Utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), pode-se investigar a morfologia e a composição elementar do interior de uma amostra, com alta resolução [56]. A fonte de radiação de um MET é um filamento de tungstênio, que é utilizado aplicando-se uma diferença de potencial que pode variar de 2×10^5 a 1×10^6 V. Quanto maior a tensão aplicada, maior será a aceleração do feixe de elétrons e, portanto, maiores serão o poder de resolução e a capacidade de examinar regiões mais densas ou espessas da amostra.

O MET contém um sistema de iluminação e um de imagem. O sistema de iluminação consiste em um canhão de elétrons e dois sistemas de lentes condensadoras que regulam a intensidade do feixe através de aberturas para colimação. O sistema de imagem é composto de lentes objetivas, intermediárias e projetoras, tela de fósforo e câmara fotográfica ou câmara de vídeo. Esse sistema permite a ampliação da imagem. A lente objetiva é a mais crítica, porque é ela que produz a primeira ampliação. As lentes subseqüentes funcionam como um ajuste de ampliação em múltiplo estágio. A formação da imagem ocorre através da conversão dos elétrons em luz visível, pela tela de fósforo ou pela geração de uma imagem em câmara dos tipos CCD (charge-coupled device) ou SIT (silicon intensifying target). Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons podem atravessá-la sem sofrer desvios ou serem espalhados elástica ou inelasticamente. O diafragma da lente objetiva exclui os elétrons espalhados elasticamente. Assim, a imagem é produzida pelos elétrons que foram espalhados inelasticamente e pelos não espalhados. O sistema de filtro de elétrons é composto por um espelho eletrostático e um prisma magnético acoplado à coluna óptica. Os elétrons são excluídos na fenda que antecede o prisma, sendo permitida a passagem apenas dos elétrons não espalhados e dos espalhados inelasticamente. Esses são, então, direcionados para o espelho, através de uma lente projetora, de onde são refletidos para o prisma. O prisma dispersa os elétrons inelásticos em comprimentos de onda definidos, que podem ser excluídos por uma segunda fenda, que permite a passagem somente dos elétrons transmitidos, produzindo imagens de maior contraste. As diferenças de espessura, densidade e massa atômica, na composição da amostra analisada, são as responsáveis pelas regiões claras e escuras que formam a imagem. Regiões mais densas produzem um espalhamento mais intenso [56].

I.8.2 - Análise termogravimétrica

A termogravimetria é um método dinâmico de análise, que consiste na determinação da variação da massa de uma amostra, medida continuamente e como: (*i*) função da temperatura, a uma velocidade de aquecimento constante, após um programa inicial de aquecimento, até essa temperatura; (*ii*) função do tempo de aquecimento, mantendo-se a temperatura constante. No processo de determinação da variação da massa, a deflexão do braço da balança é automaticamente compensada por uma unidade de modulação elétrica. Como utiliza-se uma bobina eletromagnética para esse fim, a variação na corrente será diretamente proporcional à variação da massa da amostra.

I.8.3 - Espectroscopia no infravermelho

Quando radiação de freqüência apropriada incide em um material, ela pode interagir com as moléculas que o compõe de dois modos: (*i*) ela pode ser transmitida ou espalhada elástica ou inelasticamente e (*ii*) ela pode ser absorvida pelas moléculas. Nesse último modo, a energia absorvida produz uma transição vibracional das moléculas, se a freqüência da radiação estiver compreendida entre 6.000 e 100 cm^{-1}, e uma transição rotacional, se a freqüência for menor que 100 cm^{-1} [63]. Esse é o mecanismo no qual se baseiam as análises por espectroscopia infravermelho. Esse método é um dos mais utilizados para a análise qualitativa de materiais orgânicos e organometálicos, sendo particularmente útil para substâncias organosilícicas.

I.8.3.1 - Espectroscopia infravermelho de reflectâcia interna

A espectroscopia infravermelho de reflectância interna (IRS), também chamada de espectroscopia de infravermelho de reflexão total atenuada (ATR), é

uma técnica muito útil para a obtenção de espectros de amostras sólidas, de superfícies de amostras ou de amostras opacas, que pela técnica convencional de transmissão apresentariam grande dificuldades de serem obtidos. A amostra é colocada em contato com um cristal de alto índice de refração. A radiação é refletida no interior desse cristal e penetra na amostra a uma profundidade de cerca de um comprimento de onda, em seguida retorna ao cristal; do cristal é novamente refletida na amostra e dessa retorna ao cristal e, assim, sucessivamente. A amostra absorve radiação de modo semelhante à técnica convencional e, se o experimento for realizado convenientemente, o espectro obtido pela técnica de IRS será qualitativamente semelhante ao espectro de transmissão. Alguns materiais como borrachas, plásticos, resinas, tecidos e gomas, cujas amostras apresentam grande dificuldade para serem analisadas pela técnica convencional, são prontamente analisadas por IRS, desde que haja bom contato entre a amostra e o cristal. Essa técnica apresenta grande utilidade, também, na análise de coberturas e revestimentos como, por exemplo, em papéis e tecidos que tenham recebido algum tratamento superficial e filmes sobre metais. Além disso, como a radiação penetra apenas na camada superficial do material, a técnica de IRS é muito útil para comparações entre a composição da superfície e a composição do interior do material [64].

I.8.4 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica extremamente poderosa e útil em química, na determinação de estruturas moleculares, o que justifica seu rápido desenvolvimento desde a sua descoberta, em 1946.

Um núcleo que apresente um spin ou momento angular, quando submetido a um campo magnético uniforme, sofrerá precessão na direção do campo aplicado

($\mathbf{B}_0$), com ($2\mathbf{I} + 1$) orientações possíveis e correspondentes níveis energéticos, onde **I** é o número quântico de spin. A diferença de energia entre os níveis adjacentes dependerá de $\mathbf{B}_0$ e os níveis de energia do spin nuclear deixam de ser degenerados. A transição de um nível a outro de maior energia pode ser obtida pelo efeito de ressonância, devido a aplicação de um campo eletromagnético ($\mathbf{B}_1$) oscilante, de freqüência igual à freqüência de precessão natural do núcleo num campo externo. Segundo a distribuição de Boltzmann ($e^{-\Delta E/kT}$) as populações de núcleos nos diversos níveis de energia serão diferentes. Para ocorrer a absorção de energia de $\mathbf{B}_1$ continuamente, é necessário que haja mecanismos pelos quais os núcleos retornem ao estado fundamental. O estado fundamental pode ser alcançado por emissão de radiação e por relaxações longitudinal (spin-retículo) e transversal (spin-spin).

Núcleos de um mesmo elemento podem ser afetados diferentemente por um campo magnético externo, devido às diferenças nos seus ambientes eletrônicos. A técnica de RMN consiste na utilização dos núcleos como sondas do ambiente eletrônico no qual estão envolvidos. No experimento de RMN, se aplica uma energia de rádio-freqüência para perturbar a distribuição de equilíbrio e, então, se observa como o sistema spin retorna ao equilíbrio. Um sinal é colhido numa bobina de rádio-freqüência, sintonizada na freqüência de interesse. É esse sinal, denominado decaimento livre de indução, que é utilizado para se produzir o espectro.

Os trabalhos iniciais de RMN em Química, se concentraram na elucidação de estruturas utilizando, apenas, a RMN de próton. Em meados dos anos 70, entretanto, com a disponibilidade de espectrômetros com transformada de Fourier (FT) a observação de núcleos menos abundantes e de menor sensibilidade, como o silício-29 e o carbono-13, aumentou drasticamente. Embora a RMN de próton permaneça como uma valiosa ferramenta, há inúmeras vantagens em se utilizar

outros núcleos. A RMN de carbono-13, por exemplo, é a técnica mais eficiente para a determinação de estruturas orgânicas complexas. Por outro lado, a RMN de silício-29 é extremamente útil na determinação de átomos de silício em diferentes ambientes moleculares. A utilização conjunta, da RMN de carbono-13 e de silício-29, permite a elucidação de estruturas de compostos organosilícios com confiança [64]. A RMN de carbono-13, por exemplo, pode ser muito útil em estudos de siloxanos, quando se pretendem determinar dinâmicas de reticulação, onde a ressonância dos grupos metilenos pode prover uma excelente técnica para o acompanhamento das reações de reticulação [8].

Em 1973, pela primeira vez se empregou a técnica de polarização cruzada (CP) para realçar o sinal de núcleos como o carbono-13 e, em 1977, passou-se a utilizar a técnica de CP acoplada à rotação da amostra em um "ângulo mágico" (MAS). A partir desse fato, a espectroscopia de RMN passou a ser largamente utilizada para a caracterização de polímeros no estado sólido [51]. A utilização da técnica de CP tem como finalidade aumentar a magnetização de núcleos menos abundantes, como o ^{29}Si, às custas da magnetização de núcleos mais abundantes, como o próton. Para isso, um pulso de rádio-freqüência (B_{1H}) a 90°, ou a 45°, é aplicado ao longo do eixo *x*, na freqüência de Larmor do próton. Isso faz com que a magnetização do próton mude para o eixo *y*, ou seja, alinhe-se com o campo da rádio-freqüência. Ocorre, então, o travamento dos *spins* dos prótons ("spin-locked"), naquela direção, precessando sobre o eixo *y* com freqüência de $\omega_{1H} = \gamma_H B_{1H}$; onde γ é a razão giromagnética. Simultaneamente, um segundo campo de rádio-freqüência é aplicado, por exemplo ao silício. A transferência de magnetização do *spin* do próton para o *spin* do silício ocorre quando a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita: $\gamma_{Si}B_{1Si} = \gamma_H B_{1H}$. A diferença entre os níveis de energia dos prótons e dos silícios é, agora, igual nos respectivos referenciais rotativos [64; 65].

A associação das técnicas de CP e MAS é justificada pelo fato das interações dipolares, assim como outras interações anisotrópicas que provocam alargamento dos sinais de RMN em sólidos, terem dependência geométrica do tipo $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético. Como esta função é nula quando $\theta = 54{,}74°$, se fosse possível alinhar todos os vetores internucleares segundo este ângulo, a interação dipolar seria nula. Num sólido não é possível orientar, simultaneamente, todos os vetores internucleares segundo este ângulo. Entretanto, a rotação macroscópica rápida da amostra à volta de um eixo R orienta, em média, qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação. Assim, na caracterização do polidimetilsiloxano utilizado neste trabalho, realizamos medidas de RMN de silício-29, com a associação das técnicas de CP e MAS. O ^{29}Si é o único isótopo natural do silício com spin diferente de zero (I = 1/2). Apesar de sua baixa abundância natural, de 4,7%, e da baixa sensibilidade, em relação a núcleos como o hidrogênio e o carbono-13 [66] a espectroscopia de RMN de silício-29 é a técnica mais útil para a determinação de estruturas de siloxanos por duas razões: em primeiro lugar, o silício é o átomo central na estrutura química dessas substâncias e assim determina sua topologia estrutural; em segundo lugar, o deslocamento químico do silício, nessas estruturas, cobre uma larga faixa e cai em regiões diferentes, correspondendo ao número de átomos de oxigênio diretamente ligados à ele [64 - 67]. Com base no deslocamento químico do silício-29 é possível diferenciar, com segurança, os vários graus de substituição, por grupos alcoxi, na estrutura Si–O–Si [8; 68]. Em geral, em poli(dimetilsiloxano)s a faixa de deslocamentos químicos está em torno de 120 ppm, como representado na Tabela I.3.

I.8.5 - Análise de propriedades mecânicas

Os materiais podem apresentar mecanismos de fratura que dependerão de suas naturezas e das situações a que foram submetidos. Fratura pode ser definida

Tabela I.3 - Deslocamento químico de ^{29}Si em estruturas de siliconas.

Estrutura	Notação	Deslocamento / ppm (em relação ao TMS)
$-CH_2Si(CH_3)_3$	N	3
$-O_{0,5}Si(CH_3)_3$	M	8
$-O_{0,5}Si(CH_3)_2H$	M^H	−7
$-O_{0,5}Si(CH_3)_2OH$	M^{OH}	−12
$-O_{0,5}SiCH_3CH_2-$	M^{CH_2}	9
$-O_{0,5}Si(CH_3)_2CH=CH_2$	M^{vi}	−4
$-(O_{0,5})_2Si(CH_3)_2$	D	−19 a −23
$-(O_{0,5})_2SiCH_3OH$	D^{OH}	−56
$-(O_{0,5})_2Si(OH)_2$	$D^{(OH)_2}$	−89
$-(O_{0,5})_3SiCH_3$	T	−55 a −66
$-(O_{0,5})_3SiOH$	T^{OH}	−99
$-(O_{0,5})_4Si$	Q	−99 a −110

(adaptado da ref. [8])

como a separação de uma peça em duas ou mais partes, como conseqüência de uma força aplicada. A tensão aplicada (força aplicada dividida pela área da secção transversal da amostra) pode ser de tração, compressão, cisalhamento ou torção [6]. Em materiais de engenharia, dois tipos de fraturas são possíveis: a fratura frágil e a dúctil. Essa classificação se baseia na capacidade dos materiais apresentarem deformação plástica. Assim, materiais que apresentem fratura dúctil exibirão substancial deformação plástica, com grande quantidade de energia absorvida antes da fratura. Por outro lado, materiais que apresentem fratura frágil exibirão pouca ou nenhuma deformação plástica, com uma pequena quantidade de energia absorvida antes da fratura. A ductilidade de um material pode ser quantificada em termos da elongação e da redução da secção transversal que

apresente um corpo de prova do material quando submetido à tração ou através de ensaios de impacto [5]. Além disso, a ductilidade é função da temperatura em que o material se encontra e da velocidade com que a tensão é aplicada.

Todo processo de fratura, em resposta a uma tensão aplicada, envolve dois estágios: formação e propagação da trinca. O tipo da fratura depende do mecanismo de propagação da trinca. A fratura dúctil se caracteriza por uma intensa deformação plástica nas vizinhanças da região de avanço da trinca. Além disso, a evolução do processo, com o aumento no comprimento da trinca, é relativamente lenta. Essa trinca é dita estável, ou seja, ela é resistente ao crescimento, a menos que a tensão seja aumentada. Por outro lado, em uma fratura frágil, a trinca pode se difundir extremamente rápido, sem ser acompanhado de nenhuma deformação plástica. Essa trinca é dita instável e, uma vez iniciada, sua propagação continuará espontaneamente sem a necessidade de um aumento na magnitude da tensão aplicada.

Em linhas gerais, é preferível que um material de engenharia apresente fratura dúctil por duas razões. Em primeiro lugar, porque a fratura frágil ocorre súbita e imprevisivelmente, de modo catastrófico e sem nenhuma evidência de que irá ocorrer, o que é uma conseqüência da propagação rápida e espontânea da trinca. Por outro lado, na fratura dúctil, a presença de deformação plástica fornece evidências de que o processo de fratura é iminente e medidas preventivas podem ser tomadas. Em segundo lugar, há a necessidade de maior energia na fratura dúctil, isto é, os materiais cujas fraturas ocorrem por esse mecanismo são mais tenazes. Submetidos à tensão, a maioria dos metais apresentam fratura dúctil, enquanto as cerâmicas apresentam fratura frágil. Entre os polímeros observam-se ambos os tipos de fraturas.

Quando se analisa polímeros e compósitos não é possível definir *a priori* o tipo de fratura que os materiais apresentarão. A maneira pela qual esses materiais responderão à uma tensão dependerá do próprio material, mas também das condições experimentais, como a temperatura e a velocidade com que a força é aplicada. Um material apresentará comportamento frágil quando submetido a temperaturas baixas e a tensão for aplicada a altas velocidades. Por outro lado, esse mesmo material poderá apresentar uma resposta dúctil, se estiver submetido a altas temperaturas e a tensão for aplicada vagarosamente. Uma combinação dessas condições corresponderá a regiões de transição entre um e outro modo. Em amostras que fraturaram em serviço, o diagnóstico pode ser feito examinando-se a morfologia da superfície de fratura do material. Em condições controladas, podem ser realizados experimentos para se obter a relação entre a força aplicada e a deformação resultante na amostra. Essa pode ser examinada antes, durante e após a aplicação da tensão de ruptura. Sob essas condições, inúmeras características podem ser descritas, as quais permitem uma definição operacional do fenômeno de fratura [6].

Um teste, para se determinar o comportamento de um material que apresente fratura frágil, é o ensaio de flexão. Por essa técnica, o corpo de prova é submetido à carga vagarosamente com a força aumentando continuamente. A amostra pode ser suportada em um ou em dois pontos podendo a tensão ser aplicada do mesmo modo [69]. Outro teste, para se determinar a energia de ruptura ou a dureza de uma amostra, é o ensaio de fratura por impacto. Nesse teste, uma força é aplicada rápida e violentamente na amostra fraturando-a; a resistência ao impacto é tomada como a relação entre o trabalho necessário para fraturar a amostra e a área de sua secção transversal. Ainda nos materiais que apresentem fraturas do tipo frágil, como as cerâmicas, podem-se utilizar os testes de resistência à compressão e de tensão de ruptura. Nesses testes, os corpos de provas são comprimidos até fraturarem e a resistência é tomada em função de suas secções

transversais. Testes de tração, em geral, envolvem a elongação de amostras confeccionadas nas formas de gravatas. Essas são prendidas entre garras que são separadas à velocidade constante, sendo a tensão medida em função do tempo de elongação. Outras geometrias, dos corpos de provas, incluem anéis, fios e tubos, dependendo do tipo de material analisado, sua utilização etc [70].

I.9 - Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar as transformações físico-químicas que ocorrem em polidimetilsiloxano, causadas por reações térmicas interfaciais com superfícies de óxidos metálicos e vidros, investigando as possibilidades de utilização dessas reações na geração de sistemas multifásicos, que tenham interesse como materiais compósitos.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Preparação e comportamento térmico de compósitos de borracha de silicona e sólidos inorgânicos

II.1.1 - Preparação de compósitos de borracha de silicona e óxido férrico proveniente da decomposição térmica de pentacarbonilferro

A borracha de silicona, que foi estudada nesta etapa do trabalho, foi adquirida da Thomas Scientific sob número de catálogo 9555-N27, na forma de tubos ou mangueiras de poli(dimetilsiloxano). A identidade do polímero foi verificada por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando um espectrômetro FT-IR, marca Perkin-Elmer, modelo 1600 e o acessório de reflectância interna múltipla, MIR. O espectro dessas amostras pode ser observado na Figura II.1, bem como, a atribuição das bandas de absorção mais importantes e que estão de acordo com os dados da literatura [71; 72]. O pentacarbonilferro utilizado foi obtido da BASF, destilado sob atmosfera inerte, sendo estocado em recipiente protegido de luz. A água utilizada para o preparo de soluções e enxágüe de vidrarias foi redestilada em um destilador de vidro. Os demais reagentes utilizados, quando não especificados, foram de grau analítico.

As amostras de tubos de silicona, com dimensões de 20 mm de comprimento por 4,76 mm de diâmetro externo, foram lavadas com solução aquosa a 1% de laurilsulfato de sódio. A seguir, foram enxaguadas com água e com etanol, sendo enxugadas com papel toalha e deixadas em estufa a 60°C, por uma hora. As amostras secas foram, então, imersas em pentacarbonilferro, puro e em solução com tolueno na proporção de 1:1 (v/v), a temperatura ambiente (20-25°C), em

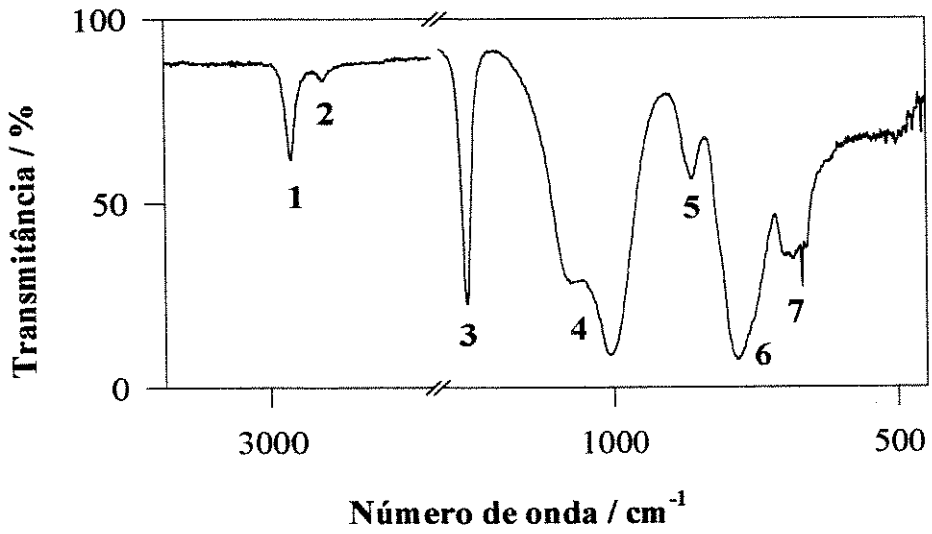


Figura II.1 - Espectro na região do infravermelho (reflectância interna múltipla) de silicona comercial obtida de tubos. (1) estiramento assimétrico de grupo CH_3; (2) estiramento simétrico de grupo CH_3; (3) deformação angular simétrica de grupo CH_3; (4) estiramento assimétrico de grupo Si–O–Si; (5) rotação ("rocking") de grupo CH_3; (6) estiramento simétrico Si–C; (7) estiramento simétrico Si–C e rotação ("rocking") de grupo CH_3.

tubos de ensaio com tampa e enrolados em papel alumínio, para proteção contra a luz. A seguir, as amostras foram enxugadas com papel toalha e colocadas a 10 cm de uma lâmpada com filamento de tungstênio, de 300 W de potência. Após a exposição à luz, as amostras foram aquecidas em atmosfera oxidante, para que o procedimento de impregnação com óxido férrico pudesse ser completado. A variação da massa das amostras foi determinada em cada uma dessas etapas. O procedimento de impregnação de borrachas de silicona com óxido férrico foi realizado segundo um planejamento fatorial fracional. Foram examinados cinco variáveis (l_i) em dois níveis. Um dos níveis é chamado de inferior (–) e o outro de

superior (+). Um fluxograma que representa as etapas necessárias para a incorporação do óxido férrico à borracha de silicona está apresentado na Figura II.2.

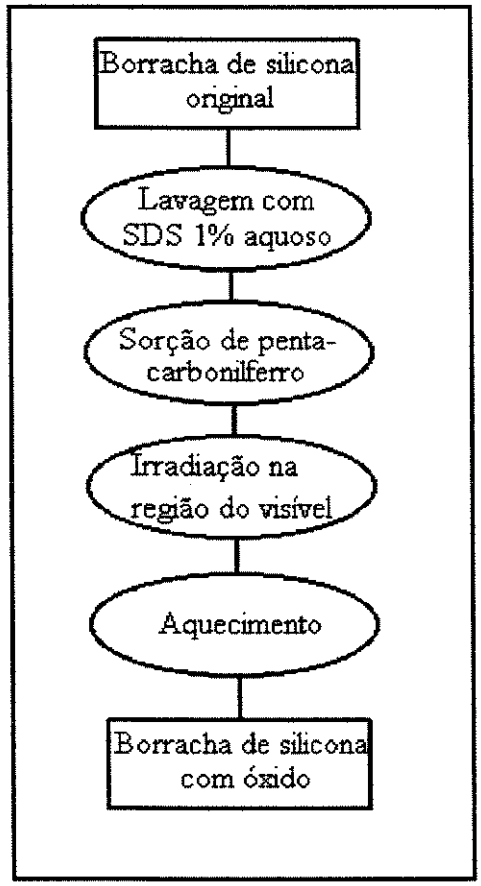


Figura II.2 - Fluxograma do processo de incorporação de óxido férrico (proveniente da decomposição térmica de pentacarbonilferro) em borracha de silicona comercial.

As cinco variáveis examinadas foram: (l_1) intumescimento da borracha de silicona utilizando o pentacarbonilferro puro (+) e em solução com tolueno (−) na proporção de 1:1 (v/v); (l_2) tempo de intumescimento de 60 minutos (+) e de 15 minutos (−); (l_3) tempo de exposição a uma lâmpada de 300 W de 120 minutos (+)

e de 30 minutos (–); (l_4) tempo de aquecimento em atmosfera oxidante de 120 minutos (+) e de 30 minutos (–) e (l_5) temperatura de aquecimento de 150°C (+) e de 80°C (–). A Tabela II.1 representa uma das combinações possíveis entre o número de níveis e o número de variáveis do plano fatorial fracional que foi utilizado para a realização destes experimentos. Para a execução desse plano fatorial (2^{5-1}) são necessários 16 experimentos [73].

Tabela II.1 - Representação esquemática do plano fatorial fracional 2^{5-1}

			sorção de pentacarbonilferro			
			em tolueno (1:1)		puro	
			15min(1)	60min(1)	15min(1)	60min(1)
120 min(2)	120 min(3)	80°C(4)	01			02
		150°C(4)		03	04	
	30 min(3)	80°C(4)		05	06	
		150°C(4)	07			08
30 min(2)	120 min(3)	80°C(4)		09	10	
		150°C(4)	11			12
	30 min(3)	80°C(4)	13			14
		150°C(4)		15	16	

(1) tempo de sorção;

(2) tempo de irradiação (lâmpada de tungstênio de 300W a 10 cm da amostra);

(3) tempo de oxidação sob aquecimento ao ar;

(4) temperatura de oxidação.

II.1.2 - Comportamento térmico de borracha de silicona e de compósitos de silicona e óxido férrico

Foram realizados testes para se verificar o comportamento das amostras de silicona frente a aquecimento. A borracha de silicona original e a que foi modificada pela incorporação de óxido férrico foram aquecidas a temperaturas de 250°C e de 300°C, sob atmosfera oxidante. Esses experimentos foram realizados em um forno da marca Walita. A temperatura foi controlada, fazendo-se a medida com um termômetro colocado ao lado das amostras, a variação ficou dentro de uma faixa de ±1°C. Esse controle foi assegurado com o auxílio de um variador de voltagem (marca THP) ligado em série com o forno e controlando a corrente elétrica fornecida. Inicialmente, as amostras de borracha foram colocadas em tubos de ensaio abertos. Entretanto, como a borracha aderia aos tubos de vidro, elas passaram a ser colocadas sobre bandejas de alumínio revestidas com folhas de poli(tetrafluoretileno). As amostras também foram submetidas a análise termogravimétrica em um aparelho da marca DuPont, modelo 1090, no intervalo de 25° a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, em atmosfera inerte.

Foi determinado o coeficiente de sorção de tolueno de amostras de borracha de silicona original e modificada pela incorporação de óxido férrico, que foram submetidas a tratamentos térmicos. Esse tratamento consistiu no aquecimento a temperaturas de 250°C e 300°C em intervalos de tempo de uma a 20 horas. Para a determinação do coeficiente de intumescimento, as amostras foram pesadas, imersas em tolueno por 24 horas, secadas com papel toalha e pesadas novamente.

Foram determinadas as resistências à compressão que borrachas de silicona original e modificada pela incorporação de óxido férrico apresentam antes e após tratamento térmico. Esses experimentos foram realizados em um equipamento do

tipo dinamômetro, de marca EMIC e de modelo 500. Para a realização dos testes de compressão, as amostras foram colocadas sobre um suporte fixo e comprimidas pela aproximação, por cima, da parte móvel que é ligada à célula de carga do aparelho. A compressão das amostras foi até a 30% de seus diâmetros originais, que eram de 4,76 mm, a uma velocidade de 5mm/min. O tratamento térmico, a que essas amostras foram submetidas, consistiu de aquecimento a 300°C em forno Walita sob atmosfera oxidante, por zero (controle) uma, duas, quatro e oito horas.

Foram realizadas análises utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (SEM) e um de transmissão (TEM). As amostras para serem analisadas pela técnica de SEM, foram cortadas nas dimensões aproximadas de (3x3)mm e coladas sobre suportes de latão, utilizando-se um adesivo de prata coloidal. A seguir, as amostras foram superficialmente metalizadas com um filme de ouro, utilizando-se o método de evaporação. O microscópio, da marca JEOL e de modelo T-300, foi utilizado a 15 e 25 kV com o detector de elétrons secundários.

As análises por TEM foram realizadas utilizando-se um microscópio de marca Zeiss e de modelo CEM-902, a uma tensão de aceleração de 80 kV. Para se preparar as amostras para a análise, pequenos pedaços da borracha foram colados, com adesivo "Super-Bonder", sobre os suportes adequados para ultramicrotomia. Inicialmente, utilizando uma faca de vidro, as amostras foram desbastadas para produzir uma geometria mais apropriada à obtenção dos cortes que se pretendia. A seguir, foram obtidos cortes do material a ser analisado, em um ultra-criomicrótomo da marca Ultracut-Leica a temperatura de −150°C. A espessura aproximada dos filmes obtidos foi de 80 nm, sendo utilizado nesta etapa do trabalho uma faca de diamante. Após a realização dos cortes, o filme foi retirado da faca com o auxílio de um aro de fio de cobre, embebido em uma solução saturada de glicose. A seguir, os filmes foram lavados com água destilada e colocados sobre telas de cobre de 300 mesh.

II.1.3 - Preparação de compósitos de borracha de silicona e óxido de titânio e de borracha de silicona e óxido de alumínio

II.1.3.1 - Preparação de filmes de silicona

Para a execução desta parte do trabalho foram preparados filmes, ou membranas, de borracha de silicona. Inicialmente, foi preparada uma solução de adesivo de silicona RTV em tolueno, na proporção de 1:2 (w/w). O adesivo utilizado foi o Silastic-732 da Dow Corning. Essa solução foi homogeneizada em um agitador mecânico por 30 minutos e centrifugada a 1000 rpm por 10 minutos. A seguir, essa solução foi espalhada, com o auxílio de um bastão de vidro, sobre uma placa de vidro recoberta com um filme de PVC. O recobrimento prévio das placas de vidro com o PVC tem como finalidade se evitar que o filme de silicona adira à superfície do vidro. Podem-se obter filmes de silicona de espessuras diferentes variando-se os espaçadores utilizados. Como espaçadores foram utilizados fios de cobre de 1,0 mm de diâmetro, nas extremidades das placas de vidro sobre os quais se puxou o bastão de vidro. Os filmes de silicona obtidos por esse procedimento possuíam a espessura de 300-330 μm.

II.1.3.2 - Incorporação de óxido de titânio e óxido de alumínio à borracha de silicona

Filmes de borracha de silicona foram preparados segundo o procedimento descrito na seção anterior (II.1.3.1), contudo, para cada 20 gramas de adesivo de silicona utilizado adicionou-se um grama de óxido de titânio ou de óxido de alumínio. Após a obtenção dos filmes, eles foram colocados sobre folhas de Teflon e aquecidos a 280°C por uma hora sob atmosfera oxidante. A seguir, os filmes foram submetidos a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) de silício-29. Para a obtenção dos espectros de NMR, os filmes foram

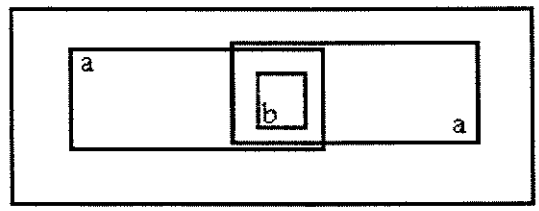
meticulosamente cortados em pequenos pedaços e compactados em um porta amostras de óxido de zircônio.

Os espectros de NMR foram obtidos em um aparelho da marca Bruker e modelo AC 300/P, utilizando a técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP/MAS). As condições experimentais foram: a freqüência foi de 59,6 MHz; o número de transientes foi igual a 10.800; o intervalo entre os pulsos foi de 3s; o tempo de contato foi de 30 ms; a velocidade de rotação em ângulo mágico foi de 4 kHz e a temperatura do ambiente foi mantida igual a 20°C.

II.2 - Adesão de borracha de silicona à superfície de vidro

Filmes de silicona que foram obtidos conforme o procedimento descrito na seção II.1.3.1, foram utilizados para a preparação de juntas adesivas entre esses e lâminas de vidro para microscopia da marca Perfecta. Pedaços quadrados, de 10 mm, foram cortados e colocados entre duas lâminas de vidro, como ilustrado na Figura II.3. Essas juntas foram aquecidas por uma hora a 280°C em atmosfera oxidante. A seguir, foi avaliada a resistência mecânica dessas juntas à tração, com o equipamento operando a uma velocidade de 20 mm/min. A resistência do filme de silicona ao intumescimento com tolueno foi avaliada imergindo-se essas juntas, no solvente, por 24 h a temperatura ambiente. A seguir, a região de fratura foi examinada por microscopia óptica. Para comparação, foram preparadas juntas adesivas semelhantes, substituindo-se, porém, o filme de borracha por 0,1 g de adesivo de silicona RTV (Silastic-732 produzido pela Dow-Corning do Brasil).

Um outro tipo de junta adesiva que foi analisado, foi o obtido empregando-se tubos de silicona de 12 cm de comprimento e bastões de vidro de 1,5 cm de comprimento por 3 mm de diâmetro. O bastão de vidro foi inserido em cada



(a) lâmina de vidro; (b) filme de silicona

Figura II.3 - Junta adesiva do tipo silicona/vidro.

extremidade do tubo de silicona, de modo a se obter um anel. A superfície coberta pelo tubo de silicona foi de 5 mm de cada lado do bastão de vidro. Também analisamos anéis em que o bastão de vidro foi substituído por um tubo de silicona com 1,5 cm de comprimento por 7,97 cm de diâmetro externo. A Figura II.4 representa essas juntas adesivas do tipo anéis, que foram aquecidas a 280°C por uma hora, em forno Walita, sendo, a seguir, submetidas à tração a uma velocidade de 20 mm/min.

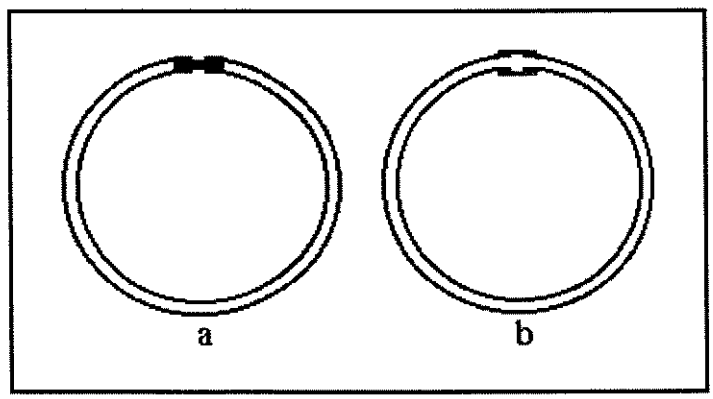


Figura II.4 - Juntas adesivas em anel. (a) Tubo de borracha de silicona aderido a bastão de vidro e (b) auto adesão de tubos de borracha de silicona.

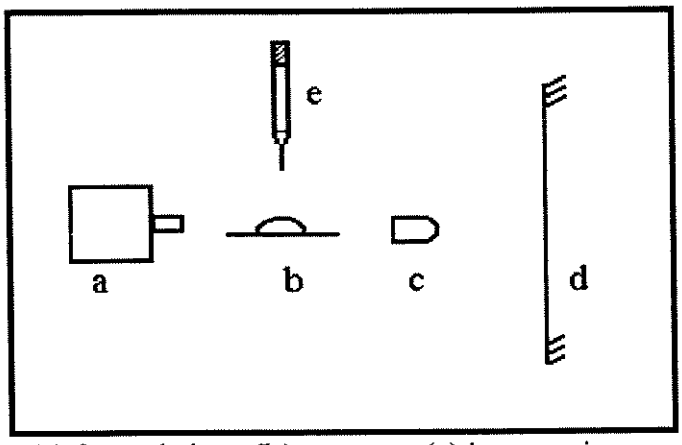
II.3 - Obtenção de filmes de silicona na superfície de lâminas de vidro

Nesta etapa do trabalho foi utilizado óleo de silicona, que foi fornecido pela Dow Corning do Brasil (fluido DC-200). As viscosidades nominais das amostras que foram analisadas eram de (0,5; 1; 2; 3; 5 e 10) x 10^{-4} m^2s^{-1}; que correspondem, respectivamente, a 50, 100, 200, 300, 500 e 1000 cSt.

Lâminas de vidro para microscopia da marca Perfecta foram lavadas com uma solução aquosa a 1% de laurilsulfato de sódio, enxaguadas com água destilada e colocadas para secar por 30 min a 120°C. Gotas de óleo de silicona foram colocadas sobre as lâminas e o sistema foi centrifugado a 3000 rpm por 30 s de modo a se obter um espalhamento uniforme do óleo sobre as lâminas. O sistema de centrifugação das lâminas de vidro, utilizado para se obter um espalhamento uniforme do óleo de silicona, era constituído por uma centrífuga de bancada, sem as caçapas, com uma adaptação para que as lâminas pudessem ser fixadas no topo do eixo do rotor e perpendicular à esse. Após o espalhamento do óleo de silicona, os sistemas lâmina/óleo foram aquecidos a diversas temperaturas, por intervalos de tempos diferentes e colocados em extratores soxhlet com tolueno por 3 horas. O ângulo de contato da interface sólido/ar foi determinado em cada uma das etapas do processo de siliconização da superfície das lâminas de vidro. O ângulo de contato foi determinado em um sistema que foi montado utilizando-se um projetor comum de diapositivos. Na determinação do ângulo de contato, a superfície a ser analisada era colocada entre a fonte de luz e a lente projetora do aparelho, como ilustrado na Figura II.5. Uma gota séssil de água (ou de outro solvente) foi depositada cuidadosamente sobre a superfície, com uma microbureta ou uma microseringa e, então, o ângulo podia ser lido diretamente na tela ou no anteparo de projeção. O líquido utilizado em nossas determinações dos ângulos de contato foi água destilada.

Foram analisadas as influências da quantidade inicial de óleo colocada sobre a lâmina, da temperatura e do tempo de aquecimento, da massa molar do óleo de silicona e a influência que o tratamento executado na superfície do vidro exercem sobre o processo de siliconização da superfície das lâminas de vidro.

A influência do tratamento da superfície do vidro, sobre o processo de siliconização, foi verificada imergindo-se as lâminas em ácido clorídrico e em hidróxido de sódio 1M, por 24 h a temperatura ambiente (25°C). A seguir, essas lâminas foram secadas sob vácuo por 1h e submetidas às etapas de siliconização.



(a) fonte de luz; (b) amostra; (c) lente projetora;
(d) tela; (e) microbureta.

Figura II.5 - Esquema da montagem utilizada na determinação do ângulo de contato sólido/líquido/ar.

A resistência do revestimento de silicona, à hidrólise em meio ácido ou alcalino, foi avaliada imergindo-se as lâminas de vidro siliconizadas em ácido clorídrico e em hidróxido de sódio, 0,1 mol/L e 1,0 mol/L, a temperatura ambiente (25°C) por vários intervalos de tempo. As amostras foram enxaguadas com água e

com tolueno, secadas e foi determinada a massa que eventualmente possa ter sido extraída.

Os filmes obtidos sobre as superfícies das lâminas de vidro foram observados por miscroscopia eletrônica de varredura. As amostras de fratura foram obtidas quebrando-se as lâminas de vidro sob nitrogênio líquido. Foi obtido, também, o espectro na região do infravermelho dessas amostras.

II.4 - Preparação de partículas inorgânicas revestidas com silicona.

Hematita sintética (Fe_2O_3) fornecida pela Bayer foi misturada, empregando-se um agitador mecânico, com óleo de silicona de viscosidade (η) igual a 1000 cSt, na proporção de 1,0 g de óxido para 7,3 g de óleo. O material foi aquecido a 280°C por uma hora e a silicona que não reagiu foi extraída com 6 porções de 50 mL de tolueno. Em cada passo da extração o óxido foi separado do sobrenadante por centrifugação a 3000 rpm por 20 min. O resíduo seco da sexta porção do extrato, bem como, o óxido de ferro original e o modificado foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho. Um fluxograma que representa as etapas envolvidas na preparação de partículas de hematita revestidas com uma película de silicona é apresentado na Figura II.6.

O óxido férrico revestido com silicona foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão. Para se realizar essa análise, foi preparada uma dispersão dessas partículas em isopropanol. A seguir, uma gota dessa dispersão foi colocada sobre uma tela de cobre de 300 mesh, previamente recoberta com um filme de parlódio e carbono. Após a evaporação do isopropanol, por cerca de 15 minutos, a tela foi armazenada sob vácuo até o momento da análise.

A estabilidade de dispersões de óxido férrico modificado e de óxido férrico original, em solventes polares e apolares, foi analisada. Aos óxidos foram adicionados os solventes e, então, os sistemas foram agitados vigorosamente por 30 minutos. A seguir, aguardou-se 30 segundos e alíquotas dos sobrenadantes foram transferidas para celas de um espectrofotômetro da marca Micronal e de modelo 382B. A transmitância foi observada em função do tempo de repouso a 650 nm. Os dispersantes utilizados foram o n-heptano, o tetracloreto de carbono, a propanona e uma solução aquosa a 1% de laurilsulfato de sódio.

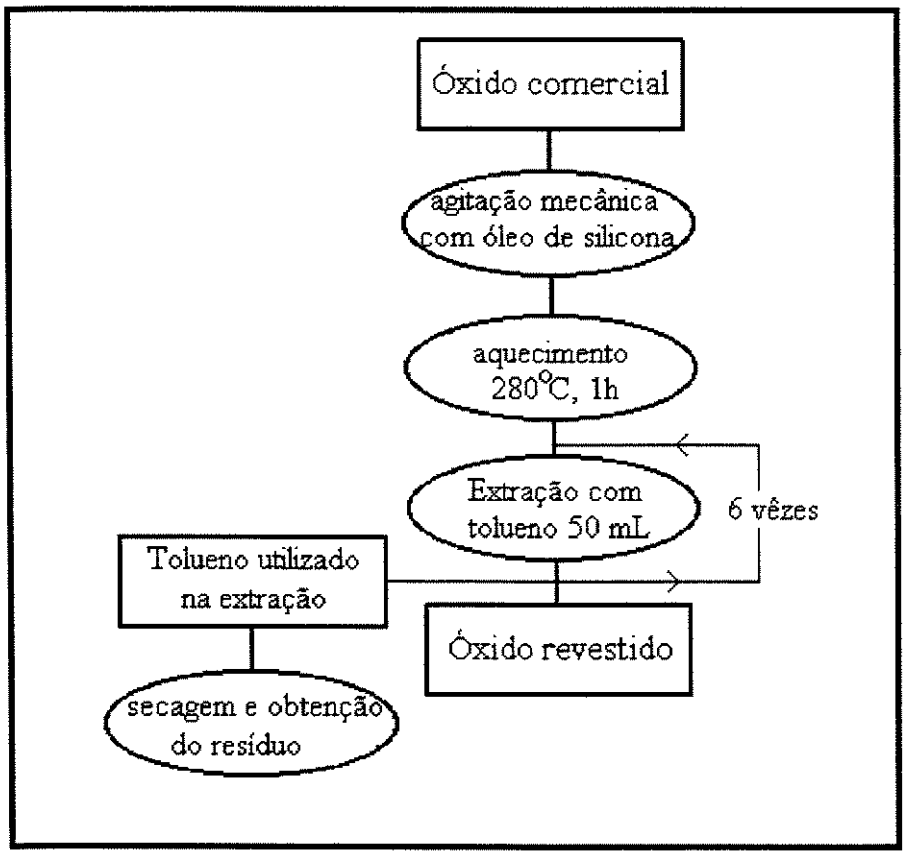


Figura II.6 - Fluxograma da preparação de óxido férrico revestido com silicona.

Um procedimento de revestimento de partículas semelhante ao descrito para o óxido férrico foi utilizado para se modificar partículas de óxido de titânio e de óxido de alumínio, fornecidos pela Bayer e Riedël-de Haën, respectivamente. A

proporção óxido/óleo foi, entretanto, de 1:3 (w/w). Estes óxidos foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão.

II.5 - Comportamento de suspensões de sólidos inorgânicos em óleo de silicona quando aquecidas na superfície de lâminas de vidro

Suspensões de sólidos inorgânicos em óleo de silicona de 1000 cSt foram espalhadas sobre lâminas de vidro, por centrifugação dessas lâminas presas no topo do eixo de um rotor de centrífuga, como descrito na Seção II.3. A seguir, os sistemas foram aquecidos a 280°C por 1 h e extraídos com tolueno em extratores soxhlet por 3 h. A massa residual sobre as lâminas de vidro foi determinada em cada uma das etapas desse procedimento. Foram utilizados dois tipos de controles: um em que as lâminas de vidro foram siliconizadas conforme o procedimento descrito na seção II.3 e outro em que foi utilizado uma solução de óleo de silicona em tolueno. Nesse caso, uma solução de óleo de silicona de 1000 cSt em tolueno, na proporção de 1:9 (w/w), foi espalhada por centrifugação sobre as lâminas de vidro. A seguir, o solvente foi vaporizado e o procedimento repetido mais duas vezes. As lâminas foram pesadas, aquecidas a 280°C por 1 h e pesadas novamente; então, elas foram colocadas em soxhlet com tolueno por 3 h e pesadas novamente para se determinar a massa de silicona extraída.

Os sólidos empregados no prepararo das suspensões que foram utilizadas nesta etapa do trabalho foram: óxido férrico, fornecido pela Bayer; sílica-60 para cromatografia, fornecida pela Merck; carbonato de cálcio, óxidos de titânio e de alumínio, fornecidos pela Riedël-de Haën e óxido férrico, proveniente da decomposição térmica de pentacarbonilferro. Os sólidos foram dispersados no óleo, através de vigorosa agitação (foi utilizado um agitador mecânico, do tipo chacoalhadeira, construído em nosso laboratório) por 15 minutos, na proporção de um grama de sólido para 100 g de óleo de silicona de 1000 cSt. A dispersão de

óxido férrico proveniente da decomposição de pentacarbonilferro foi obtida misturando-se esse líquido com óleo de silicona de 1000 cSt. O pentacarbonilferro é completamente miscível com óleo de silicona. Da mistura dos dois materiais obtém-se em poucos minutos um sistema homogêneo e de coloração amarelo claro. A seguir, a mistura foi irradiada, na região do visível, utilizando-se uma lâmpada de tungstênio de 300W de potência, colocada a 10 cm da amostra, o que produziu um leve escurecimento na cor da mistura. Após a irradiação, a mistura foi aquecida a 120°C por 1 h. A dispersão obtida é bastante uniforme e homogênea, de coloração castanho escuro, com viscosidade ligeiramente superior à do óleo de silicona original e estável por um longo período. Foram utilizados óleos modificados pela incorporação de duas quantidades diferentes de óxido férrico: 0,010g e 0,167g de óxido por grama de óleo de silicona. Essas massas de óxido férrico foram determinadas gravimetricamente, pela diferença entre as massas do sistema antes e após o procedimento descrito de decomposição térmica do $Fe(CO)_5$.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - Preparação de compósitos de borracha de silicona e sólidos inorgânicos

Quando borracha de silicona é imersa em pentacarbonilferro, ocorre a sorção desse líquido organometálico e a borracha intumesce. Esse intumescimento pode ser compreendido considerando-se uma noção simples da Química: "semelhante dissolve semelhante". Do ponto de vista qualitativo, "semelhante" pode ser definido em termos da semelhança entre os grupos químicos, ou em termos da similaridade nas polaridades. Por sua vez, do ponto de vista quantitativo, a solubilidade de um componente em outro é governada pela equação da energia livre de mistura:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

onde: ΔG_M representa a variação na energia livre de Gibbs que acompanha um processo de mistura;

ΔH_M representa a entalpia de mistura;

T representa a temperatura e

ΔS representa a variação na entropia de mistura.

Dois componentes irão se misturar espontaneamente se a variação na energia livre de Gibbs, que acompanha o processo, for negativa. Em soluções de polímeros, no processo de mistura a entropia final é sempre maior que a inicial, o termo $T\Delta S$ será sempre positivo e, portanto, a espontaneidade do processo dependerá do valor da variação de entalpia que ocorrerá no processo de mistura.

Hildebrand e Scott [74] propuseram a seguinte equação para a entalpia de mistura de soluções regulares:

$$\Delta \mathbf{H}_M = V_M \left[(\Delta E_1 / V_1)^{1/2} - (\Delta E_2 / V_2)^{1/2} \right]^2 V_1 V_2$$

onde V_M representa o volume total da mistura;

ΔE_i representa a energia de vaporização do componente i a pressão zero;

V_i representa o volume molar do componente i;

V_i representa a fração de volume do componente *i* na mistura (por convenção, o componente 1 é o solvente e o componente 2 é o polímero).

O termo $\Delta E/V$ representa a energia de vaporização por centímetro cúbico e é chamado de densidade de energia coesiva. Sua raiz quadrada é designada de parâmetro de solubilidade ou parâmetro de Hildebrand, δ. A equação anterior pode, portanto, ser reescrita como:

$$\Delta \mathbf{H}_M = V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1 V_2$$

De acordo com essa equação, para que um líquido intumesça um polímero seus parâmetros de solubilidade precisam ser numericamente próximos. Essa equação só prevê valores positivos para a $\Delta \mathbf{H}_M$, o que pode ser considerado uma falha da teoria. Entretanto, como normalmente as soluções de polímeros apresentam uma entalpia de mistura positiva, a teoria apresenta um número considerável de aplicações.

O parâmetro de solubilidade do $Fe(CO)_5$ pode ser calculado de várias maneiras. Por exemplo, utilizando-se a equação [74]:

$$\delta = 4{,}1 \, (\gamma / V^{1/3})^{0{,}43}$$

onde γ é a tensão superficial. Tomando-se ρ, a densidade, como igual a 1,457 g/mL e, considerando a γ igual a 24,6 $mN.m^{-1}$ [75], temos que δ será igual a 8,0 $cal^{1/2}cm^{-3/2}$ [76]. Essa notável propriedade permite que o $Fe(CO)_5$ intumesça

polímeros que possuam δ da mesma ordem de grandeza. Polidimetilsiloxanos possuem δ na faixa de 7,3 a 7,6 $cal^{1/2}cm^{-3/2}$ [77], portanto, possuem grande capacidade de sorverem $Fe(CO)_5$. Nas condições experimentais que utilizamos neste trabalho, ou seja, imersão em $Fe(CO)_5$ puro por uma hora, houve sorção de (220 ± 5)mg de $Fe(CO)_5$ por grama de borracha de silicona.

O $Fe(CO)_5$ sorvido em uma matriz polimérica apresenta as mesmas reações químicas que são observadas em outros meios não polares ou mesmo inertes, ou seja, ocorre a decomposição a cerca de 110°C e ocorre oxidação quando exposto ao ar [78 - 81]. Inicialmente, sob irradiação com luz visível ocorre condensação formando o $Fe_2(CO)_9$. O eneacarbonildiferro, em presença de traços de $Fe(CO)_5$, é oxidado pelo oxigênio do ar originando o Fe_2O_3:

$$4\ Fe(CO)_5 + O_2 \rightarrow 2\ Fe_2(CO)_9 + 2\ CO_2$$
$$Fe_2(CO)_9 + 6\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 9\ CO_2$$

As amostras de tubos de borracha de silicona, intumescidas com pentacarbonilferro, adquirem cor amarela que passa ao marrom-escuro após a oxidação do $Fe(CO)_5$ a Fe_2O_3. A incorporação de óxido férrico na borracha de silicona foi realizada segundo um plano fatorial fracional com cinco variáveis em dois níveis. A opção pela utilização de um método matemático e estatístico, com o objetivo de se planejar e escolher um procedimento de medidas otimizado, deve-se à necessidade em se extrair o máximo de informações possíveis do sistema, pela análise dos dados experimentais. As técnicas usuais de investigação de uma variável por vez, enquanto outras são mantidas constantes, além de ser trabalhosa é ineficiente, já que pode propiciar a desconsideração de interações sinérgicas ou antagônicas que possam ocorrer no sistema em estudo. As variáveis escolhidas são os parâmetros que ocorrem durante a incorporação de óxido férrico na matriz polimérica, ou seja: o tempo de imersão em $Fe(CO)_5$, puro ou diluído em tolueno

na proporção de 1:1 (v/v); o tempo de iluminação na região do visível, em que ocorre a formação do $Fe_2(CO)_9$; o tempo e a temperatura de aquecimento, em que ocorre a oxidação do $Fe_2(CO)_9$ produzindo o óxido férrico. Os níveis das variáveis, resumidos na Tabela III.1, foram escolhidos com base em experiências preliminares de intumescimento. Um plano fatorial 2^5 completo requer 32 experimentos, que somados às duplicatas resultam em 64 medidas. Assim, optamos por um plano fatorial fracional (2^{5-1}) que requer (com as duplicatas) 32 experimentos. Com esse tipo de planejamento fatorial, 15 tipos de efeitos principais e interações entre duas variáveis podem ser obtidos, que devem conter as informações essenciais sobre o sistema estudado.

Tabela III.1 - Níveis e variáveis do plano fatorial fracional 2^{5-1} de incorporação de óxido férrico em borracha de silicona.

Variável	nível (+)	nível (–)
$\mathbf{l_1}$ = fração de $Fe(CO)_5$ na solução em tolueno	1	0,5
$\mathbf{l_2}$ = tempo de sorção	60 min	15 min
$\mathbf{l_3}$ = tempo de iluminação	120 min	30 min
$\mathbf{l_4}$ = tempo de oxidação	120 min	30 min
$\mathbf{l_5}$ = temperatura de oxidação	150°C	80°C

No cálculo dos efeitos principais e dos efeitos das interações entre duas das variáveis apresentadas na Tabela III.1, o parâmetro utilizado como resposta (**R**) foi a quantidade de óxido férrico incorporado à borracha de silicona. Essa quantidade foi determinada a partir das massas residuais obtidas por análise termogravimétrica. Determinou-se a diferença entre a média das massas residuais, em porcentagem, de cada amostra impregnada com óxido férrico, e a média da

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

massa residual da borracha não impregnada. Os resultados obtidos para as amostras às quais foi incorporado óxido férrico foram obtidos em duplicatas; já os resultados para a amostra sem o óxido férrico foram obtidos em triplicata. A quantidade de massa residual em porcentagem da borracha de silicona original após análise termogravimétrica é de (26±1)%. As quantidades em porcentagem de massa de óxido férrico incorporado a cada amostra de borracha de silicona estão apresentadas na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Quantidade de óxido férrico incorporado à borracha de silicona (em % de massa)

			sorção de pentacarbonilferro			
			em tolueno (1:1)		puro	
			15min(1)	60min(1)	15min(1)	60min(1)
120 min(2)	120 min(3)	80°C(4)	2,7			3,1
		150°C(4)		6,0	3,7	
	30 min(3)	80°C(4)		6,0	3,0	
		150°C(4)	3,9			1,8
30 min(2)	120 min(3)	80°C(4)		4,0	1,8	
		150°C(4)	2,9			2,6
	30 min(3)	80°C(4)	2,2			2,8
		150°C(4)		3,4	1,9	

(1) tempo de sorção;

(2) tempo de irradiação (lâmpada de tungstênio de 300W a 10 cm da amostra);

(3) tempo de oxidação sob aquecimento ao ar;

(4) temperatura de oxidação.

Utilizando os valores de massa de óxido férrico incorporada à borracha de silicona e aplicando o algoritmo Yates [73] para se calcular os efeitos principais e o efeito das interações entre duas variáveis, obtivemos os resultados apresentados na Tabela III.3. Considerando um erro na medida de ±1% em massa, com base na reprodutibilidade do método utilizado, e uma vez que os efeitos principais e que as interações entre duas variáveis são tratados matematicamente na forma $\mathbf{R^+ - R^-}$ ($\mathbf{R^+}$ é a média das respostas para o nível superior de cada variável e $\mathbf{R^-}$ é a média das respostas para o nível inferior de cada variável), onde cada média contêm 16 observações, temos:

$$s = 1 \quad e \quad s^2 = 1$$

Tabela III.3 - Valores dos efeitos principais e das interações de segunda ordem, obtidos do experimento fatorial fracional 2^{5-1}, de incorporação de óxido férrico em borracha de silicona.

efeito	valor	efeito	valor	efeito	valor
$\mathbf{l_1}$	1,17	$\mathbf{l_{12}}$	1,03	$\mathbf{l_{24}}$	0,27
$\mathbf{l_2}$	0,88	$\mathbf{l_{13}}$	0,37	$\mathbf{l_{25}}$	–0,50
$\mathbf{l_3}$	1,15	$\mathbf{l_{14}}$	–0,16	$\mathbf{l_{34}}$	–0,12
$\mathbf{l_4}$	0,15	$\mathbf{l_{15}}$	0,36	$\mathbf{l_{35}}$	0,05
$\mathbf{l_5}$	0,10	$\mathbf{l_{23}}$	–0,11	$\mathbf{l_{45}}$	0,91

$\mathbf{l_1}$ = fração de volume de $Fe(CO)_5$ na solução em tolueno;

$\mathbf{l_2}$ = tempo de sorção; $\mathbf{l_3}$ = tempo de iluminação;

$\mathbf{l_4}$ = tempo de oxidação; $\mathbf{l_5}$ = temperatura de oxidação;

$\mathbf{l_{XX}}$ = interação entre duas variáveis

Portanto, a variância do efeito será dada por:

$$V(\mathbf{R}^+ - \mathbf{R}^-) = V(\mathbf{R}^+) + V(\mathbf{R}^-)$$

$$1/16 + 1/16 = 1/8$$

$$V_{\text{efeito}} = 0{,}125$$

$$\text{Erro}_{\text{efeito}} = 0{,}35$$

Como o erro do efeito principal é igual a 0,35, apenas os efeitos que apresentem contribuições maiores que esse valor poderão ser considerados significativos. Assim, analisando os resultados obtidos para os efeitos principais e para as interações de segunda ordem, concluímos que os efeitos significativos são: $\mathbf{l_1}$, a fração de volume de $Fe(CO)_5$ na solução, por apresentar um valor igual a 1,17; $\mathbf{l_2}$, o tempo de sorção, por apresentar um valor igual a 0,88 e $\mathbf{l_3}$, o tempo de iluminação, por apresentar um valor de 1,15. Como os valores obtidos para os efeitos $\mathbf{l_4}$ e $\mathbf{l_5}$ (tempo e temperatura de oxidação) são, respectivamente, iguais a 0,15 e 0,10, podemos concluir que esses parâmetros não afetam significativamente a incorporação de óxido férrico à borracha de silicona. Também pode-se concluir que o aumento de $\mathbf{l_1}$ e $\mathbf{l_2}$ simultaneamente produz um efeito sinérgico na incorporação de óxido férrico, já que o valor obtido para essa interação ($\mathbf{l_{12}}$) é igual a 1,03. Por outro lado, apesar dos valores de $\mathbf{l_4}$ e $\mathbf{l_5}$ serem pequenos, a interação entre eles ($\mathbf{l_{45}}$) apresentou um valor significativo, igual a 0,91. Isso pode ser atribuído ao fato de serem, as interações entre $\mathbf{l_4}$ e $\mathbf{l_5}$, um "confounding pattern" [73] de $\mathbf{l_{123}}$, ou seja, estatisticamente $\mathbf{l_{45}}$, uma interação entre duas variáveis, é igual a $\mathbf{l_{123}}$, uma interação entre três variáveis. Portanto, podemos concluir que há uma interação sinérgica entre $\mathbf{l_1}$, $\mathbf{l_2}$ e $\mathbf{l_3}$.

Há um efeito antagônico entre as variáveis $\mathbf{l_2}$ e $\mathbf{l_5}$, que é evidenciado pelo valor do efeito de interação $\mathbf{l_{25}}$ (−0,50). Esse alto valor da interação $\mathbf{l_{25}}$ pode estar associado à perda de massa de borracha na forma de oligômeros voláteis. Os oligômeros seriam formados por cadeias rompidas durante o intumescimento e

extraídos, ou volatilizados durante o aquecimento, ao invés de estar associado à diminuição na massa de óxido férrico incorporado. De fato, quando amostras de borracha de silicona original são aquecidas a 150°C, há uma perda de massa que é muito maior se a amostra tiver sido previamente submetida ao intumescimento com tolueno, como mostram os dados da Tabela III.4. Isso ocorre, porque durante o intumescimento de um polímero, o volume da amostra pode aumentar de quatro a cinco vezes [2]. Em geral, em nosso trabalho, a silicona utilizada quando intumescida com tolueno, sofria um aumento de volume da ordem de três vezes. Isso produz tensões, na estrutura macromolecular, que levam à ruptura de cadeias. Esse fenômeno está associado à adesão de filmes pós-curados descrita recentemente por Leite [26; 27; 82] e pode produzir oligômeros cíclicos e lineares [17; 19 - 22; 83 - 86]. Esses oligômeros poderiam ser extraídos [87] e/ou vaporizados se tempos mais longos de intumescimento e aquecimento fossem, respectivamente, utilizados. Considerando que a termólise do $Fe(CO)_5$ ocorre a 110 °C, as variáveis tempo e temperatura de oxidação foram fixadas em 60 minutos e 120°C, respectivamente.

Tabela III.4 - Perda de massa de borracha de silicona durante aquecimento a 150°C por uma hora.

material	variação de massa (mg por g de borracha)
silicona original	− 1,8 ± 0,3
silicona previamente intumescida com tolueno	− 24,7 ± 0,5

Utilizando como parâmetros esses resultados, adotamos um tratamento padronizado para a incorporação de óxido férrico, que está apresentado na Tabela III.5. Esse procedimento incorpora 6% de óxido férrico à borracha de silicona e consiste no intumescimento (por uma hora) com solução de $Fe(CO)_5$ em tolueno (1:1), seguido de iluminação por duas horas. A incorporação de uma massa de 6% de óxido férrico à borracha de silicona, por essa técnica, representa um bom resultado. De fato, G.S.Sur e J.E.Mark [40], estudando as propriedades de siliconas com óxido férrico incorporado pela termólise de pentacarbonilferro, obtiveram porcentagens de óxido incorporado menores que 1%. Isso porque, a termólise direta, sem utilizar a etapa de irradiação da amostra com luz visível, leva a uma alta vaporização do pentacarbonilferro. Além disso, em princípio, da quantidade do líquido que intumesce o polímero (220 mg/g) seria possível se obter um material com no máximo 9% de óxido férrico.

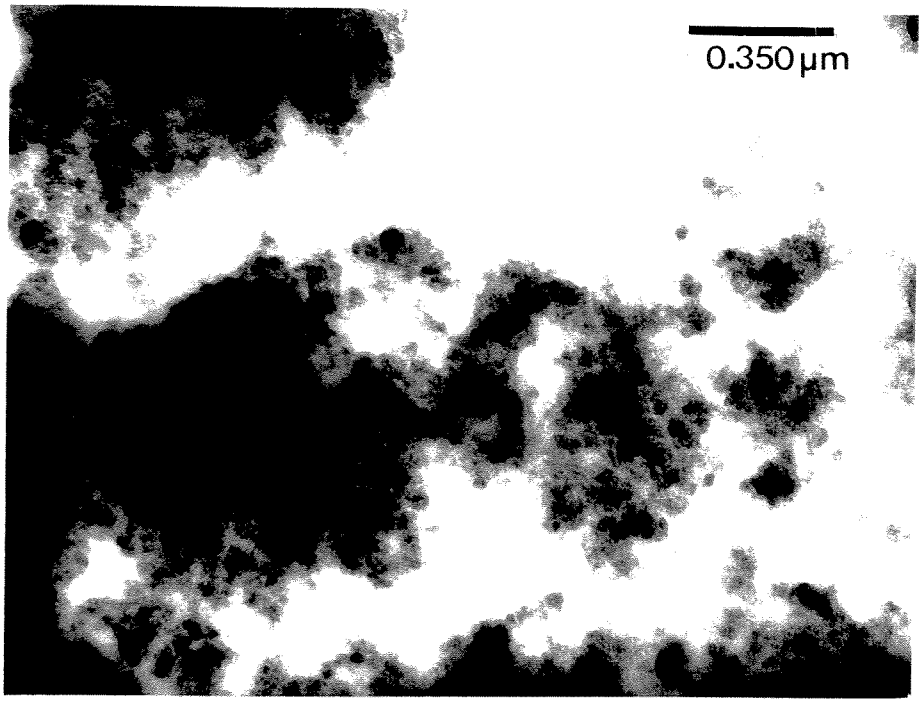
Tabela III.5 - Procedimento utilizado na incorporação de óxido férrico à borracha de silicona.

Variável	quantidade
l_1 = fração de $Fe(CO)_5$ na solução em tolueno	0,5
l_2 = tempo de sorção	60 min
l_3 = tempo de iluminação	120 min
l_4 = tempo de oxidação	60 min
l_5 = temperatura de oxidação	120 °C

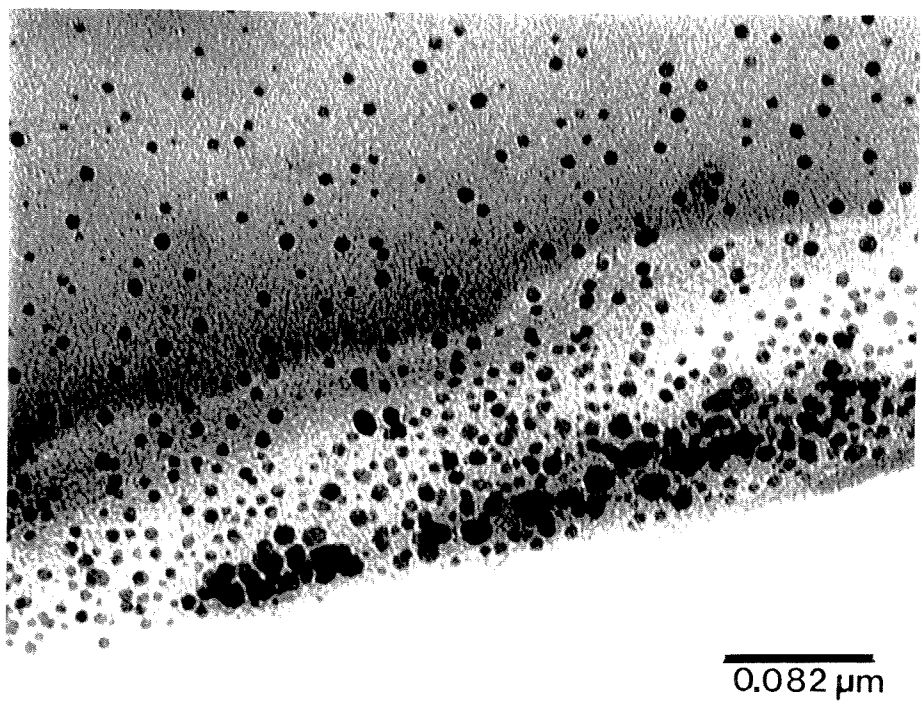
III.1.2 - Microscopia eletrônica

A distribuição de óxido férrico na matriz polimérica foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão. Essa técnica permite observar a presença e a distribuição do óxido férrico incorporado, bem como as partículas de sílica que são utilizadas como reforço em borrachas de silicona. A preparação das amostras é certamente a etapa mais delicada e laboriosa da utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. As dificuldades inerentes à técnica de ultramicrotomia são aumentadas por um fato: os filmes de silicona obtidos aderem espontânea e fortemente à navalha de diamante. Além disso, esses filmes apresentam uma auto-adesão notável; de fato, nós observamos que filmes de silicona com espessura igual ou menor que 100 μm não podem ser sustentados no ar pois se enrolam completamente. Desse modo, como os cortes obtidos possuem a espessura de aproximadamente 80 nm, quando se tenta retirá-los da superfície da navalha de diamante, para transferí-los para a tela de microscopia, freqüentemente eles enrolam ou ocorrem rupturas que dificultam ou mesmo inviabilizam sua observação no microscopio eletrônico. Além disso, as cadeias de polidimetilsiloxano não apresentam contraste suficiente para que as suas morfologias sejam determinadas. Assim, na análise dos cortes de filmes de silicona o contraste obtido na imagem final deve-se, principalmente, ao espalhamento de elétrons pela sílica.

Nas Figuras III.1(a) e III.1(b) são apresentadas micrografias da borracha de silicona original e da borracha de silicona com óxido férrico, que foi incorporado pela decomposição térmica do $Fe(CO)_5$. Na fotografia (a) pode-se observar as partículas de sílica, que apresentam um formato arredondado. Essas partículas apresentam uma tendência a formar pequenos aglomerados que estão distribuidos aleatoriamente no interior do filme de silicona. Na amostra de borracha a que foi incorporado o óxido férrico (fotografia b), esse está distribuido por toda a matriz



(a)



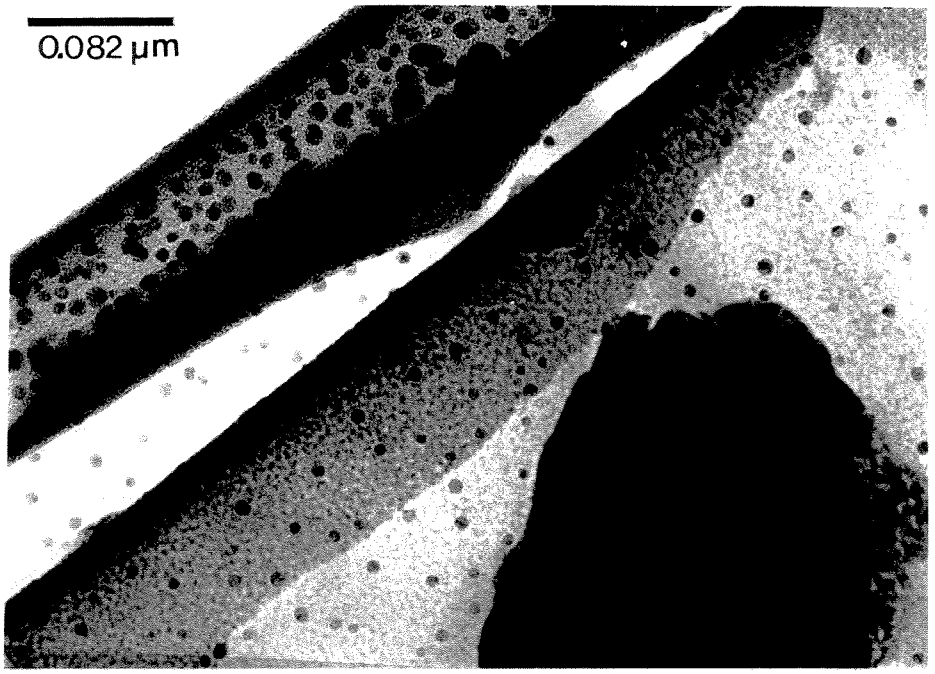
(b)

Figura III.1 - Micrografias, obtidas em microscópio eletrônico de transmissão, de (a) borracha de silicona original e (b) borracha de silicona com óxido férrico proveniente da decomposição térmica de $Fe(CO)_5$.

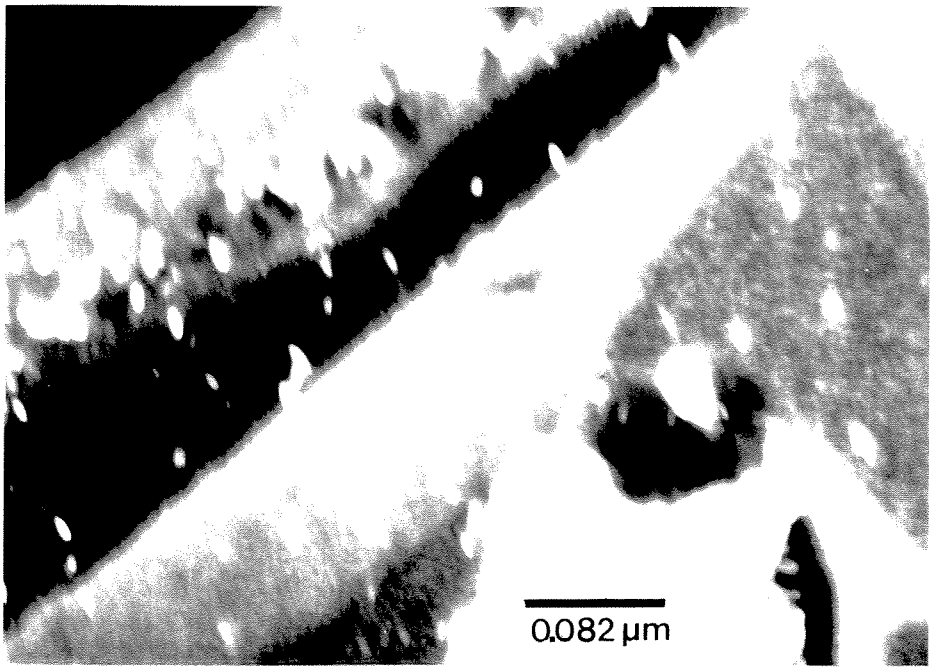
polimérica de modo não homogêneo, com partículas de tamanhos que variam de 2 nm a 20 nm e com formato arredondado.

A análise através da microscopia eletrônica de transmissão, nas modalidades de campo escuro e difração de elétrons, apresenta um problema adicional, uma vez que o longo tempo de exposição ao feixe de elétrons, necessário para a utilização dessas técnicas, promovia a decomposição dos frágeis filmes de silicona. A incorporação do óxido férrico, entretanto, aumenta substancialmente a resistência dos filmes de silicona ao feixe de elétrons, tornando possível sua observação por essas técnicas. As Figuras III.2(a) e III.2(b) são duas micrografias de uma mesma área de uma amostra do compósito de silicona e óxido férrico. A micrografia (a) foi obtida em campo claro e mostra a distribuição das partículas do óxido férrico na matriz do polímero. A micrografia (b) foi obtida em campo escuro e permite observar os pontos claros, nos mesmos locais onde na micrografia em campo claro se observam as partículas de óxido férrico. Podemos concluir que o óxido férrico disperso na matriz da silicona é cristalino [53]. Por outro lado, essas técnicas demonstraram que a sílica presente na borracha de silicona forma partículas não cristalinas, já que as imagens em campo escuro não apresentam pontos brilhantes, que caracterizariam as regiões cristalinas.

A difração de elétrons (não mostrado) apresenta um diagrama intenso com a geometria característica de espécies que contém um número muito grande de cristais orientados aleatoriamente [53]. Como os valores das distâncias interplanares são muito próximos, há dificuldades em se distinguir os tipos de óxidos de ferro por essa técnica [88]. Entretanto, Galembeck e colaboradores [80; 81] demonstraram, por medidas de ressonância paramagnética de elétrons e espectroscopia fotoacústica, que a decomposição de $Fe(CO)_5$ em polietileno ou em politetrafluoretileno produz o α-Fe_2O_3.



(a)



(b)

Figura III.2 - Micrografias, obtidas em microscópio eletrônico de transmissão, de borracha de silicona com óxido férrico proveniente da decomposição térmica de $Fe(CO)_5$ em (a) campo claro e em (b) campo escuro.

Amostras de borracha de silicona e de compósitos de borracha de silicona e óxido férrico, quando submetidas a aquecimento a temperaturas de 250 e 300°C, apresentam comportamentos distintos. A Figura III.3 é uma fotografia de pedaços de tubos de borracha de silicona original e de pedaços de borracha de silicona contendo óxido férrico, na proporção de 6% (w/w) e que foram aquecidas a 300°C durante uma, dez e 48 horas. Na primeira hora de aquecimento, o comportamento das amostras dos dois materiais é semelhante: ocorre um pequeno enrijecimento. Após tratamentos térmicos mais prolongados, entretanto, a extensão dos danos causados à borracha de silicona original é muito mais intensa. Após um período de aquecimento de três horas, as amostras originais apresentam uma camada superficial bastante enrijecida e quebradiça. Os exames tátil e visual das amostras da borracha original indicam que propriedades como a resiliência e a flexibilidade são completamente perdidas; há uma sensível contração de volume e, finalmente, a etapa seguinte é a total decomposição dessa borracha, formando um resíduo sólido

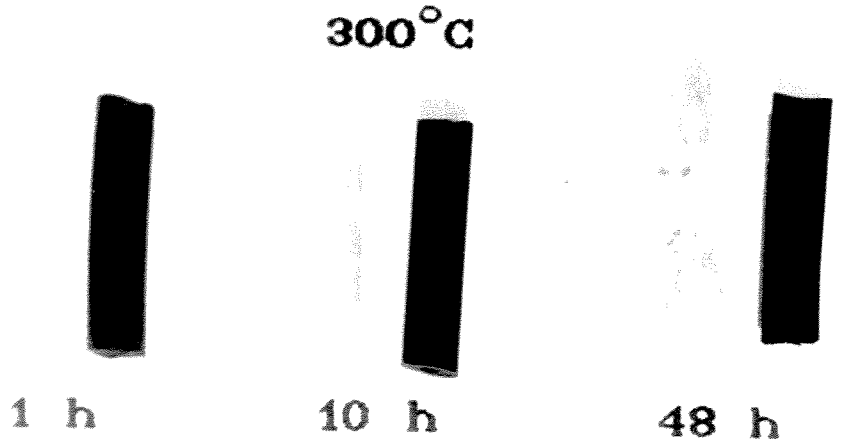


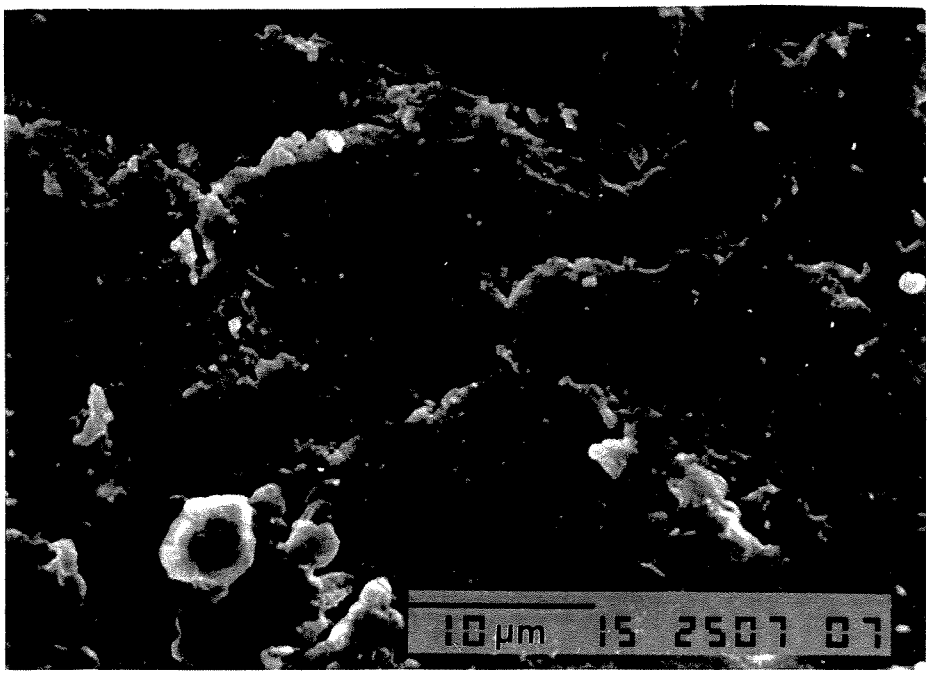
Figura III.3 - Fotografia de pedaços de tubos de borracha de silicona original (claros) e de pedaços de borracha de silicona contendo óxido férrico (6%, escuros) aquecidos a 300°C durante 1, 10 e 48 horas.

de grãos de sílica, que é o produto final da decomposição das siliconas. Por outro lado, a borracha de silicona modificada não perdeu sua forma, mesmo após 48 horas de aquecimento. Entretanto, ocorre uma pequena contração em seu diâmetro externo. Essa diminuição no volume das amostras, provavelmente, está associada à perda de oligômeros por vaporização, talvez associada ao aumento no grau de reticulação.

As Figuras III.4(a) e III.4(b) mostram micrografias de varredura de superfícies de borracha de silicona original e de borracha de silicona modificada pela incorporação de óxido férrico e que foram aquecidas a 300°C por três horas. A superfície da borracha de silicona original é bastante uniforme, com algumas trincas que seguem um padrão semelhante ao observado em materiais que apresentam fratura frágil, ou seja, de materiais quebradiços. De fato, quando essas amostras são pressionadas pode-se constatar a presença de uma camada de material na superfície, que ao fraturar estala com o ruído característico de material que apresenta fratura frágil. Entretanto, a superfície da amostra de silicona com óxido férrico apresenta-se muito mais irregular, com uma grande quantidade de buracos, indicando que a superfície da borracha modificada está mais danificada que a superfície da borracha original.

III.1.3 - Análise termogravimétrica

A termogravimetria é um método de determinação da variação da massa de uma amostra, quando essa é submetida a um programa de aquecimento bem definido. Obtivemos as curvas termogravimétricas das amostras de borracha de silicona original e das amostras de borracha de silicona que foram impregnadas com óxido férrico segundo o planejamento fatorial fracional. As Figuras III.5(a) e III.5(b) são dois termogramas, um da borracha de silicona e o outro de uma



(a)

(b)

Figura III.4. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da superfície de amostras de (a) borracha de silicona original e de (b) borracha de silicona com óxido férrico, aquecidas a 300°C por tres horas.

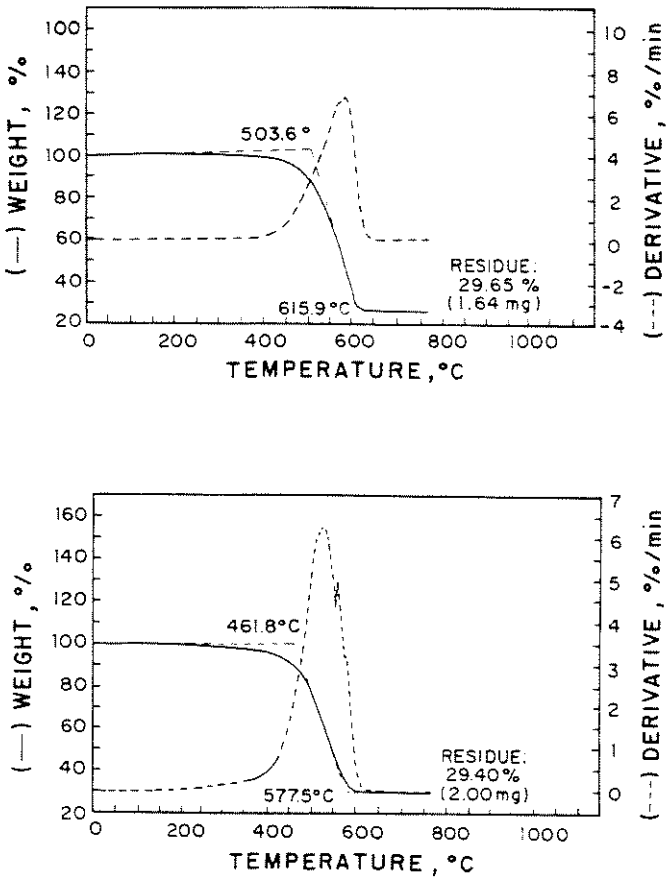
amostra de borracha de silicona com óxido férrico.

Os termogramas foram analisados obtendo-se os valores: da temperatura inicial de decomposição, da temperatura em que a velocidade de reação é máxima, da faixa de temperaturas de decomposição e da massa perdida durante o processo. Esses são parâmetros muito utilizados na caracterização dos processos de degradação térmica de um polímero [89]. Como a faixa de temperaturas de decomposição é afetada pela taxa de aquecimento – taxas maiores deslocam a faixa para temperaturas mais altas– todas as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C por minuto.

Na Tabela III.6 estão apresentados os valores das temperaturas em que houve um ($T_{1\%}$) e cinco ($T_{5\%}$) por cento de perda de massa, da temperatura em que a taxa de perda de massa é máxima (T_M) e da faixa de temperaturas de decomposição. Além desses, também são apresentadas as massas residuais (%) em porcentagens. Os dois valores de temperatura que limitam as faixas de decomposição, também apresentados nessa tabela, foram obtidos das intersecções entre a reta tangente ao ponto T_M do termograma e às paralelas de início e fim de decomposição. Essa Tabela foi construida de modo semelhante à Tabela II.1 para facilitar a identificação do tratamento a que as amostras de borracha foram submetidas.

Analisando os dados da Tabela III.6, constatamos que a temperatura em que ocorreu uma perda de massa de um por cento ($T_{1\%}$) é menor na borracha original (260°C), sendo que as amostras modificadas apresentaram valores superiores, ficando entre 292°C e 348°C, que são as amostras que foram impregnadas com óxido férrico segundo os procedimentos oito e dez, respectivamente. Por outro lado, comparando os valores das temperaturas em que as amostras perderam cinco por cento de suas massas ($T_{5\%}$), verificamos que eles são menores nas amostras de

borracha que foram modificadas. Essas amostras apresentaram valores de temperaturas entre 410°C e 438°C, enquanto que a borracha original apresentou uma temperatura de 450°C.



(a)

(b)

Figura III.5 - Termogramas de (a) borracha de silicona original e de (b) borracha de silicona com 6% de óxido férrico incorporado. Taxa de aquecimento: 10°C/min.

A temperatura da taxa máxima de decomposição (T_M) e da faixa de decomposição é menor nas amostras modificadas do que na amostra de borracha original. A borracha original alcançou taxa máxima de decomposição a 549°C, sendo que, à exceção da amostra 10, que alcançou uma temperatura de 558°C, as demais estão abaixo dessa temperatura. Por sua vez, os valores das temperaturas da

faixa de decomposição da borracha original são superiores aos valores das faixas de decomposição das amostras de borracha com óxido férrico.

Os termogramas não apresentam diferenças significativas da temperatura ambiente até a temperatura de 300°C. Podemos concluir que a fragilização inicial da borracha de silicona original (Figura III.3) ocorre com uma perda de massa muito pequena, menor que um por cento. Além disso, os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (Figura III.4), que indicaram que a superfície da borracha original é menos danificada pelo aquecimento que a superfície da borracha modificada, podem agora ser interpretados da seguinte forma: em temperaturas moderadas (até 300°C) o óxido férrico atua protegendo a borracha de silicona contra a decomposição; com tratamentos isotérmicos longos, em temperaturas moderadas ou em temperaturas superiores a 300°C, o óxido férrico acelera a decomposição da borracha de silicona. Como nos termogramas de algumas amostras de borracha com óxido férrico, a curva DTGA é desdobrada em mais de um máximo, o que pode indicar a ocorrência de dois processos de decomposição ou, ainda, a reações entre o polímero e a superfície do óxido durante a decomposição térmica da borracha. Esses resultados concordam com os obtidos por Dickstein e colaboradores [37], que identificaram três regiões diferentes quando borracha de silicona é previamente submetida a um tratamento isotérmico: uma região de decomposição térmica, uma região de reticulação e uma região intermediária de transição entre os dois processos. A primeira região de decomposição, que ocorre por volta de 300°C, é caracterizada por um pequeno endurecimento (aumento do módulo de elasticidade) devido ao aumento na densidade de reticulação do material, "the crosslinking reactions occurs more quickly than the main-chain scission reactions, resultin in an overall increase in the crosslink density of the material" [37].

Tabela III.6 - Temperaturas médias características das amostras de silicona às quais foi incorporado óxido férrico. O formato da Tabela é o mesmo da Tabela III.2, que é a representação gráfica do plano experimental.

Legenda

$T_{1\%}$	T_M
$T_{5\%}$	%
Faixa (°C)	

resultados obtidos com a borracha original

260	549
450	26,4
480 - 616	

			I_1 (+)		I_1 (−)	
			I_2 (−)	I_2 (+)	I_2 (−)	I_2 (+)
I_3 (+)	I_4 (+)	I_5 (−)	334 535 434 29,0 454 - 590			310 528 420 29,5 453 - 586
		I_5 (+)		325 541 435 32,3 469 - 588	325 530 430 30,0 460 - 580	
	I_4 (−)	I_5 (−)		316 543 435 32,3 472 - 594	315 525 430 29,4 462 - 578	
		I_5 (+)	315 538 435 30,2 467 - 595			292 520 418 28,2 459 - 571
I_3 (−)	I_4 (+)	I_5 (−)		308 541 436 30,3 470 - 601	348 558 430 28,2 474 - 587	
		I_5 (+)	315 530 430 29,3 465 - 582			345 525 438 29,0 463 - 576
	I_4 (−)	I_5 (−)	325 531 438 28,5 467 - 583			312 528 410 29,2 446 - 589
		I_5 (+)		305 524 420 29,7 462 - 571	330 517 430 28,2 458 - 568	

III.1.4 - Análise por espectroscopia no infravermelho

A decomposição de amostras de borracha de silicona durante o aquecimento pode ser acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho. Essa é uma técnica amplamente utilizada para a análise de materiais orgânicos e organometálicos [63], sendo particularmente útil na análise de siliconas. As freqüências mais características, obtidas de uma amostra de borracha de silicona, na região de 1600-400 cm^{-1}, estão apresentadas na Tabela III.7 [71; 72]. Essa é a região mais importante para a análise de siliconas, uma vez que é onde ocorrem as absorções associadas às estruturas Si–O–Si [72]. A atribuição de algumas das bandas de absorção do poli(dimetilsiloxano) é bastante clara e pode ser feita com um alto fator de confiança [71; 72]. Essas atribuições incluem, principalmente, os estiramentos simétrico e assimétrico da ligação Si–O–Si do esqueleto das siliconas.

Tabela III.7 - Freqüências (IV) mais características de borracha de silicona.

grupo	atribuição	frequência / cm^{-1}
Si–O–Si	estiramento assimétrico	1130 - 1000
	estiramento simétrico	625 - 450
Si–C	estiramento assimétrico	800 - 825
	estiramento simétrico	725 - 650
$-CH_3$	deformação angular assimétrica	1390 - 1440
	deformação angular simétrica	1240 - 1280
	estiramento e "rocking"	880 - 650

Na Figura III.6 estão apresentados quatro espectros de uma amostra de borracha de silicona antes (controle) e após ter sido aquecida a 300°C por uma, duas e três horas. Os espectros foram obtidos com um acessório de reflectância interna (IRS). Utilizamos a IRS porque a obtenção de espectros no IV de filmes ou da borracha de silicona comercial pela técnica de transmissão é muito difícil, pois devido à espessura do filme as bandas na região abaixo de 1600 cm^{-1} apresentam-se saturados. Nos espectros apresentados nessa figura, podemos observar uma diminuição geral nas intensidades das bandas de absorção, com o tempo de aquecimento crescente. Podemos destacar a absorção a 1264 cm^{-1} de deformação angular simétrica da ligação Si–CH_3, a 787 cm^{-1} de estiramento simétrico de Si–CH_3 e a 1070 e 1008 cm^{-1} de estiramento assimétrico da ligação Si–O–Si, com uma nítida modificação no perfil da absorção a 1070 cm^{-1}. Essa banda de estiramento assimétrico é desdobrada em dois máximos de absorção (1070 e 1008 cm^{-1}), devido ao acoplamento entre as cadeias adjacentes da estrutura do polisiloxano e que, também, é característica de poli(dimetilsiloxano)s reticulados [71; 72].

O intervalo entre 900 e 400 cm^{-1} é muito interessante, nessa série de espectros, uma vez que denota as modificações que ocorreram nos grupos alquila ligados ao esqueleto siloxânico. As bandas na região de 870-650 cm^{-1} são provenientes do acoplamento das vibrações de estiramento e rocking Si–CH_3. Essa região é útil para caracterizar a presença de silício mono, di e trimetilado. Pode-se observar a modificação no perfil da banda a 865 cm^{-1}, com a definição de dois ombros no espectro do material aquecido por três horas. O ombro a 840 cm^{-1}, associado a silício trimetilado, apresenta um aumento de definição com o tempo de aquecimento crescente. Além disso, a banda entre 704 e 660 cm^{-1} também apresenta uma variação acentuada em seu perfil; há uma melhor definição a 704

cm^{-1}, atribuída ao estiramento simétrico da ligação Si–C, e uma diminuição na intensidade a 664 cm^{-1}, de rocking $-CH_3$.

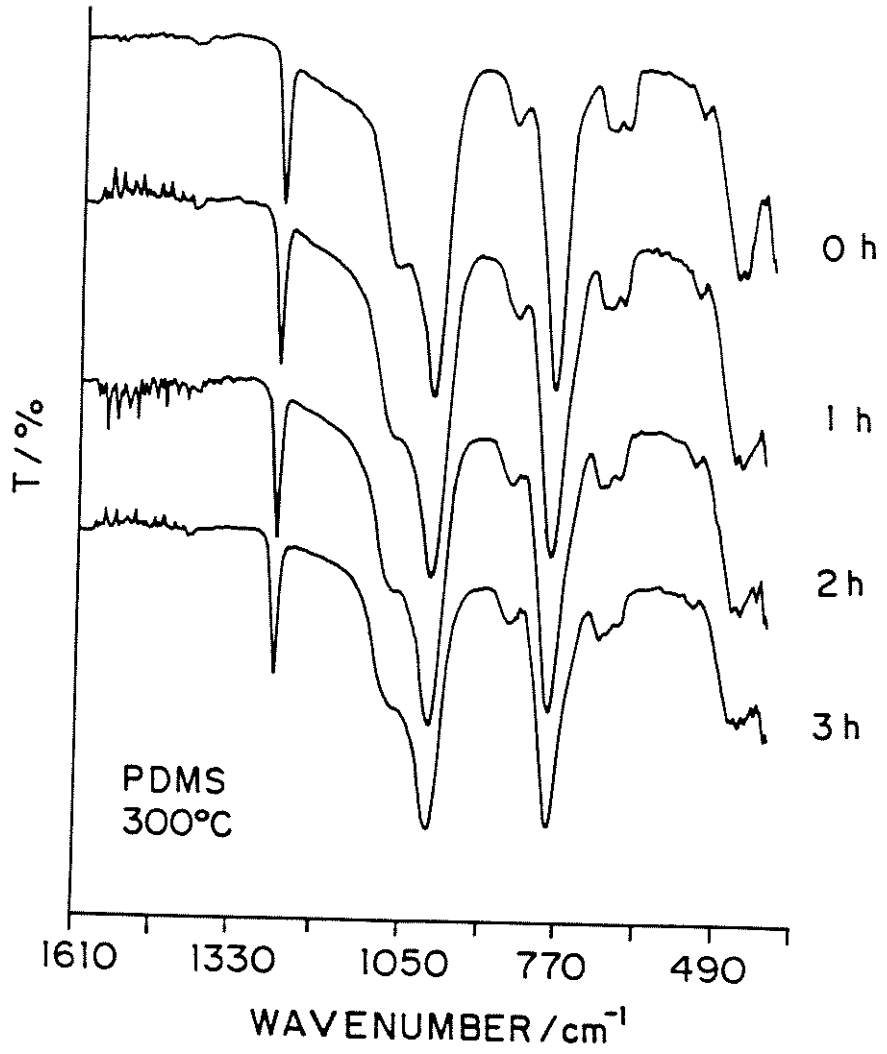


Figura III.6 - Espectros de infravermelho de borracha de silicona aquecida a 300°C durante 1, 2 e 3 horas. Controle: tubo que não foi aquecido.

Ocorreram modificações na região entre 600 e 450 cm^{-1}, de estiramento simétrico Si–O–Si, como por exemplo: tomando-se como referência o pico a 536 cm^{-1} pode-se constatar o aumento na resolução do ombro a 545 cm^{-1} e a

diminuição na intensidade do ombro a 525 cm^{-1}. Além disso, a banda na região de 500 a 430 cm^{-1}, com dois máximos a 465 e 450 cm^{-1}, bastante distintos no espectro da borracha original, é a que apresenta uma maior modificação em seu perfil, na intensidade relativa de absorção e na posição dos máximos de absorção. Isso indica que há modificações no ambiente químico próximo a essas ligações, com restrição de movimentação.

Todas essas evidências –diminuição geral nas intensidades de absorção, produção de silícios trimetilados e modificações no ambiente químico próximo às ligações Si–O–Si – indicam que a borracha de silicona apresenta modificações em sua composição química, quando submetida a aquecimento a 300°C por períodos de até três horas. Essas modificações compreendem a formação de oligômeros, a diminuição na proporção dos grupos orgânicos (em relação à cadeia Si–O) e a formação de pontos de reticulação e ramificação.

A borracha de silicona que foi modificada pela incorporação de óxido férrico, por outro lado, apresenta um comportamento distinto, como pode ser observado nos espectros da Figura III.7. Essa figura apresenta o espectro da borracha modificada e sem aquecimento (a) e após 10 horas a 300°C (b), na região entre 1500 e 500 cm^{-1}. Os máximos e as intensidades relativas de absorção (utilizando a absorção a 1260 cm^{-1} como referência), bem como o perfil das bandas, são semelhantes em ambos os espectros. Podemos concluir que o óxido férrico disperso na matriz polimérica preserva a estrutura macromolecular da decomposição térmica.

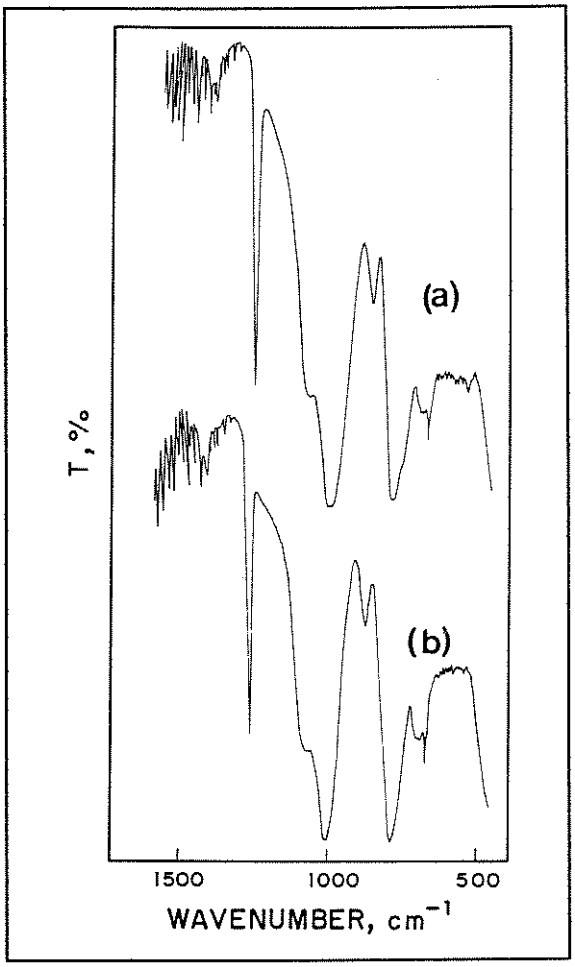


Figura III.7 - Espectros, obtidos na região do IV, de amostras de borracha de silicona com óxido férrico (a) sem aquecimento e (b) aquecida a 300°C por dez horas.

III.1.5 - Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si

A técnica de ressonância magnética nuclear de silício-29 é muito útil na análise das modificações químicas ou estruturais que podem ocorrer em polidimetilsiloxanos, uma vez que átomos de silício são os constituintes da cadeia principal desses polímeros. Assim, foram obtidos os espectros da borracha de silicona antes e após aquecimento a 280°C por uma hora e dos compósitos dessa borracha com óxido de titânio e com óxido de alumínio e que foram submetidos ao mesmo tratamento térmico. Não foram obtidos espectros com silicona composta com óxido férrico, devido ao paramagnetismo desse.

III.1.5.1 - Borracha de silicona

Os espectros de ^{29}Si-NMR, que foram obtidos pela técnica de CP/MAS, da amostra de borracha de silicona original e também da mesma borracha, depois de aquecida a 280°C por uma hora, estão apresentados na Figura III.8. Como essa borracha foi obtida de um adesivo de silicona do tipo um componente e que é reticulado à temperatura ambiente (RTV), há átomos de silício em vários ambientes químicos após o processo de cura [9 - 11; 13]. Assim, no espectro da amostra original, podemos observar a presença de diversos sinais de absorção que estão resumidos na Tabela III.8. Nessa tabela estão apresentados também os deslocamentos químicos das absorções observadas na borracha de silicona que foi aquecida a 280°C por uma hora.

No espectro da borracha de silicona não aquecida, observamos que há uma linha bastante intensa a -21,7 ppm que é uma característica de grupos D. Bem menos intensos são os sinais a -56,4, a -66,1 e a -89,3 ppm que são relativos aos grupos D^{OH}, T e $D^{(OH)_2}$, respectivamente. O sinal a -99,6 ppm pode ser atribuído

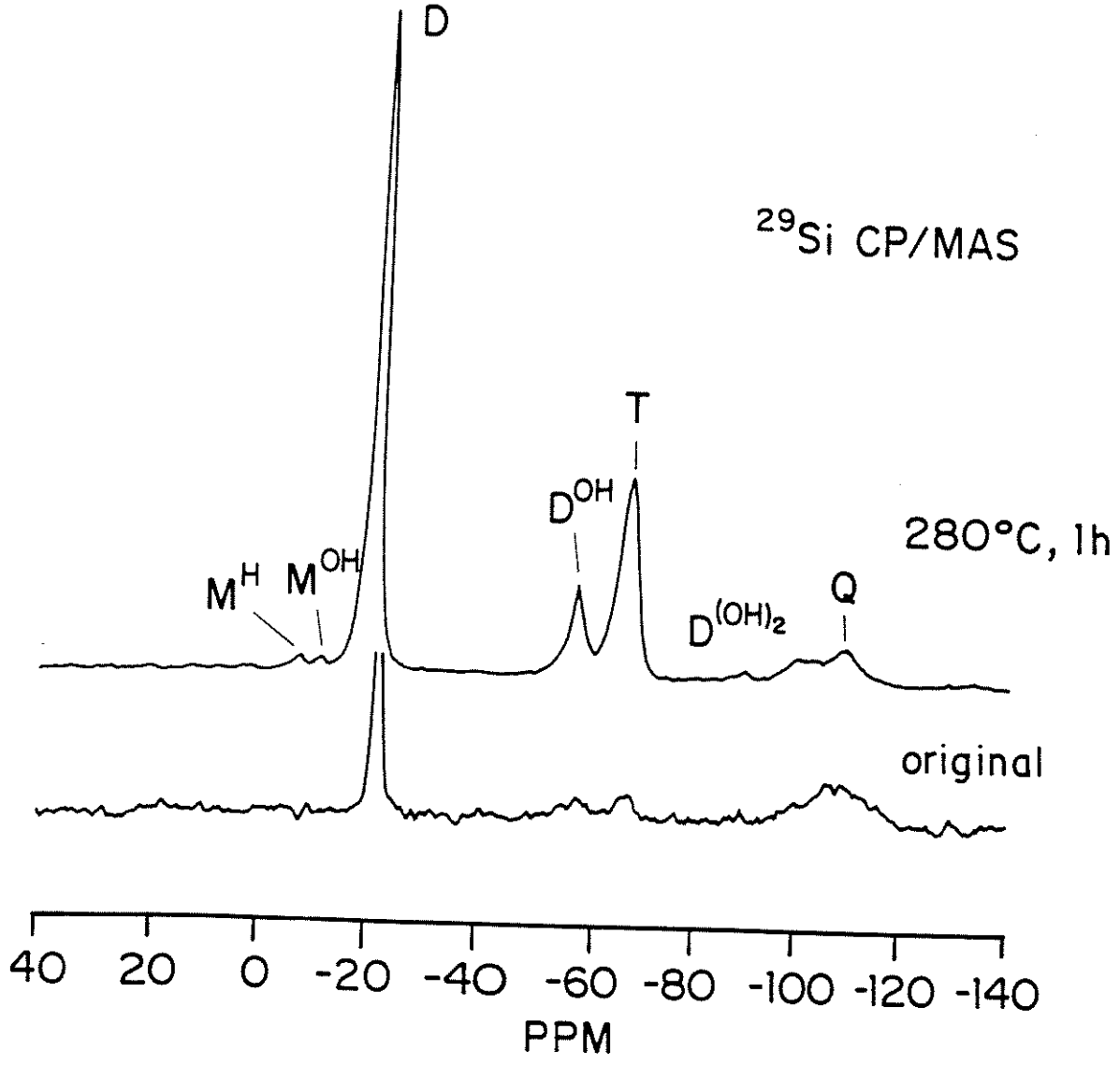


Figura III.8 - Espectro de ressonância magnética nuclear de silício-29, obtido pela técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP-MAS). Amostras: borracha de silicona (RTV) antes e após o aquecimento a 280°C por 1 h.

Tabela III.8 - Atribuições dos sinais do espectro de NMR de silício-29, utilizando as técnicas de CP/MAS, de amostras de silicona original (RTV) antes e após o aquecimento a 280°C por uma hora.

Deslocamento químico / ppm		Atribuição
sem aquecimento	280°C, 1 h	
	– 7,5	M^H
	–11,3	M^{OH}
–21,4	–21,7	D
–56,1	–56,4	D^{OH}
–66,1	–66,1	T
–89,3	–89,3	$D(OH)_2$
–99,6	–99,6	T^{OH}
–101,7	–104,9	
–102,7	–108,2	Q
–106,2	–111,1	

ao grupo T^{OH}. Entre-100 e -110 ppm, que é a região do grupo Q, podemos destacar as absorções a -104,9; a -108,2 e a -111,1 ppm [8; 64; 90 - 92].

O espectro da borracha de silicona que foi aquecida a 280°C por uma hora, apresenta os seguintes sinais de absorção: a -7,5 ppm que é característico de grupo M^H; a -11,3 ppm, de grupo M^{OH}; a -21,4 ppm, de grupo D; a -56,1 ppm, de grupo D^{OH}; a -66,1, ppm de grupo T; a -89,3 ppm, de grupo $D(OH)_2$; a -99,6 ppm, de grupo T^{OH} e entre -100 e -110 ppm, com máximos em -101,7, -102,7 e -106,2 ppm e que são características de grupos Q [93]. Quando são comparados os dois espectros, notamos que a intensidade relativa dos picos varia drasticamente. Há um aumento, principalmente, das absorções relativas aos grupos D^{OH} e T. Os grupos $D(OH)_2$ e T^{OH}, que no espectro do material não aquecido só podem ser identificados na ampliação da escala do espectro (não apresentado) estão bastante

nítidos. Além disso, é possível detectar as absorções dos grupos M^H e M^{OH}, que não puderam ser identificadas no espectro do material não aquecido. Há um aumento na largura da linha associada à absorção dos grupos D, que pode estar associada ao aparecimento de grupos D^{vi} (grupos em que ao silício D está ligado um grupo vinila), bem como, à restrição ao movimento das cadeias que é proporcionada pelo aumento no grau de reticulação do material que acontece durante o aquecimento [8]. Além disso, oligômeros cíclicos [71; 83], formados durante o aquecimento, como tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros, podem contribuir para o aumento na largura de linhas, nessa faixa do espectro [94]. O deslocamento dos máximos de absorção, na banda entre -100 e -110 ppm, pode estar associado à diminuição de grupos T^{OH}, ou mesmo T^{OMe}, que absorvem próximo de -100, com o conseqüente aumento de grupos do tipo Q, ligados a quatro grupos Dn, que pode ocorrer durante o aquecimento.

III.1.5.2 - Compósito de borracha de silicona e óxido de titânio

Os espectros do compósito da borracha de silicona e óxido de titânio antes e após aquecimento a 280°C estão apresentados na Figura III.9. No espectro do compósito obtido antes de se realizar o aquecimento, pode-se observar as absorções: a -21,8 ppm que são características de grupos D; a -56,6 ppm, de grupos D^{OH}; a -66,5 ppm, de grupos T e a banda com máximo a -108,5 ppm que caracteriza a presença de grupos Q. Já a amostra aquecida apresenta as absorções a -7,5 ppm, característica de grupo M^H; a -10,9 ppm, de grupo M^{OH}; a -21,4 ppm, de grupo D; a -56,1 ppm, de grupo D^{OH}; a -66,4 ppm, de grupo T; a -89,7 ppm, de grupo $D^{(OH)_2}$; e uma banda larga de -99 a -113 ppm, que engloba a região de grupos T^{OH} e de grupos Q [27; 64; 95]. Na Tabela III.9 estão apresentados valores dos sinais de absorção, e as respectivas atribuições, dos grupos presentes no compósito de borracha de silicona e óxido de titânio.

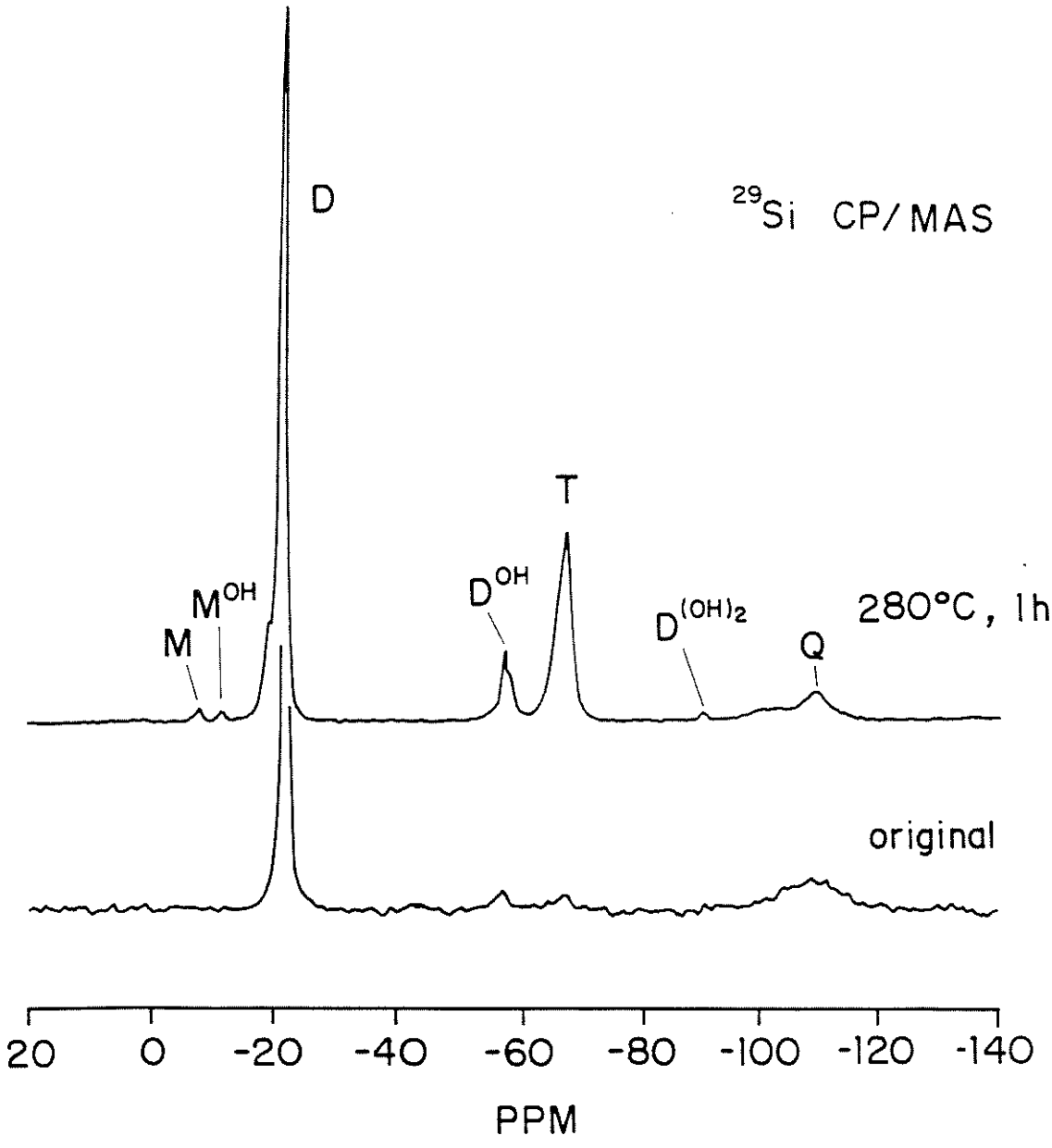


Figura III.9 - Espectro de ressonância magnética nuclear de silício-29, obtido pela técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP-MAS), do compósito de borracha de silicona e TiO_2 antes e após o aquecimento a 280°C por uma hora.

Tabela III.9 - Atribuições dos sinais do espectro de NMR de silício-29, utilizando as técnicas de CP/MAS, de amostras do compósito de borracha de silicona e óxido de titânio antes e após aquecimento a 280°C por uma hora.

Deslocamento químico / ppm		Atribuição
sem aquecimento	280°C, 1 h	
	−7,5	M^H
	−10,9	M^{OH}
−21,8	−21,4	D
−56,6	−56,1	D^{OH}
−66,5	−66,4	T
	−89,74	$D^{(OH)_2}$
−99,6		T^{OH}
−108,5	−99 a −113	Q

De maneira semelhante aos espectros que foram obtidos da silicona original após aquecimento, a amostra com óxido de titânio apresentou uma variação nas intensidades relativas das linhas de absorção. As absorções dos grupos D^{OH} e T estão bem mais intensas; pode-se observar, também, as absorções dos grupos M^H, M^{OH} e $D^{(OH)_2}$ que não estão definidas no espectro do material não aquecido. Nesse espectro, o sinal largo com um máximo de absorção a -108,5 ppm é característico de grupos Q normais [8]. Entretanto, após o aquecimento há uma modificação nessa banda, com intensificação da região de -111 ppm, que é associada à absorção de sílica amorfa [42; 96; 97]. Além disso, pode-se observar a formação de ombros a -18,8 ppm e a -57,3 ppm. Em sistemas constituídos unicamente por siloxanos, a literatura [8] atribui as absorções nessas regiões a grupos M^{H_2} e D^{OMe}, respectivamente. Entretanto, quando se comparam os

espectros das Figuras III.8 e III.9, torna-se pouco provável a atribuição do sinal a -18,8 ppm a grupos $M^H{}_2$ já que as condições de aquecimento dos dois materiais são semelhantes. É evidente que os ambientes químicos dos átomos cujos sinais aparecem nessa região são diferentes. A literatura indica também [97; 98] que pode-se observar um deslocamento da ressonância dos átomos de silício em até 5 ppm, em direção a campo mais baixo, com um máximo de absorção a -17 ppm quando unidades $(CH_3)_2SiO-$ se ligam a um átomo de titânio. Assim, embora a intensa absorção dos grupos D possa dificultar uma atribuição mais precisa, podemos afirmar que ocorre a formação de ligações do tipo Ti-O-Si, sendo a absorção a -18,8 ppm a evidência da reação entre a superfície do óxido de titânio e os grupos reativos do PDMS que foram produzidos pelo aquecimento.

III.1.5.3 - Compósito de borracha de silicona e óxido de alumínio

Na Figura III.10 estão apresentados os espectros do compósito de borracha de silicona e óxido de alumínio, antes e após aquecimento a 280°C por uma hora e a Tabela III.10 é um sumário dos sinais de absorção e das respectivas atribuições dos grupos presentes nesse compósito.

No espectro do material sem aquecimento são definidos, claramente, os sinais a -22,0 ppm que caracterizam a presença de grupos D e a banda centrada em -107,1 ppm de grupos Q. A ampliação do espectro (não apresentada) revela ainda a existência dos sinais a -56,7 ppm de grupos D^{OH}; a -67,5 ppm que é a região de grupos T e a -88,0 ppm de grupos $D^{(OH)_2}$. Esses sinais, entretanto, são bandas largas, com baixa relação sinal/ruído. Após o aquecimento, a amostra apresentou um espectro diferente do espectro da amostra original, principalmente com relação às intensidades relativas entre os picos. Há uma absorção em -21,7 ppm de grupos D; o sinal a -56,4 ppm na região de grupos D^{OH} possui um ombro a campo mais alto. Na região do espectro que é característica das absorções dos grupos T, há um

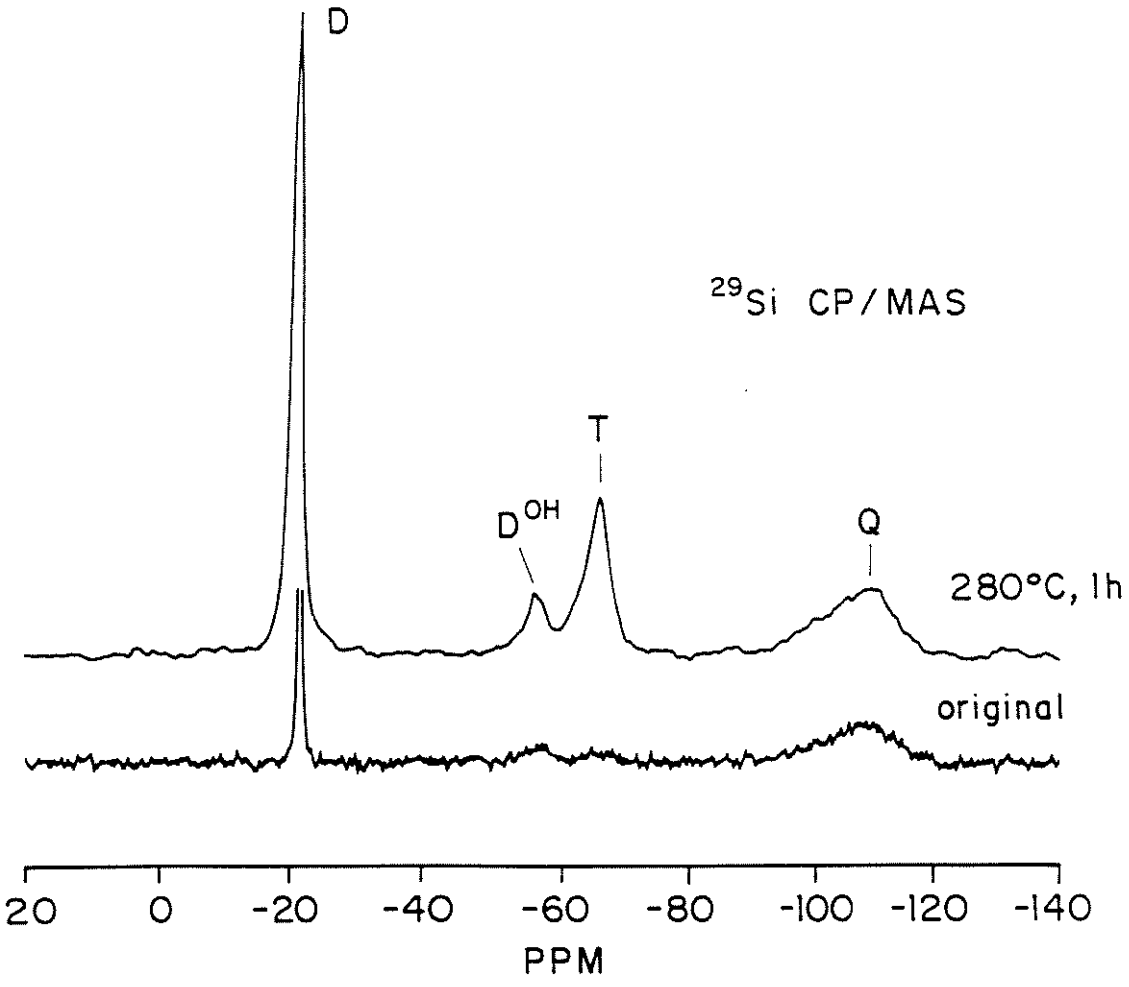


Figura III.10 - Espectro de ressonância magnética nuclear de silício-29, obtido pela técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP-MAS), do compósito de borracha de silicona e óxido de alumínio antes e após o aquecimento a 280°C por 1h.

Tabela III.10 - Atribuições dos sinais do espectro de NMR de silício-29, utilizando as técnicas de CP/MAS, de amostras do compósito de borracha de silicona e óxido de alumínio antes e após aquecimento a 280°C por uma hora.

Deslocamento químico / ppm		Atribuição
sem aquecimento	280°C, 1 h	
–22,0	–21,7	D
–56,7	–56,4	D^{OH}
–67,5	–66,5	T
–88,0	–88,1	$D(OH)_2$
–107,1	–108,0	Q

pico com máximo a –66,5 ppm. Um sinal pouco intenso pode ser observado a -88,1 ppm, que é a região característica de grupos $D(OH)_2$. Pode-se observar também, uma banda larga centrada a –108,0 ppm que não permite a definição individual das absorções dos grupos T^{OH} e dos grupos Q. De modo semelhante ao espectro do material não aquecido, esse espectro apresenta alguns sinais com linhas largas, pouco resolvidos. A diminuição na resolução pode ser devido ao aumento na largura das linhas, bem como à presença de linhas adicionais que seriam atribuídas à formação de ligação do tipo Si–O–Al. A substituição de um grupo ligado ao silício por um átomo de alumínio desloca a posição do sinal em aproximadamente 5-7 ppm [98; 99], podendo levar ao aparecimento de um novo máximo, relativo ao grupo Q, ao redor de –107 ppm [99; 100]. Pela análise desses espectros e a comparação com os espectros da Figura III.8, podemos afirmar que a reação entre a borracha e o óxido de alumínio produziu vários ambientes químicos diferentes para os átomos de silício. Entretanto, essas reações introduzem uma dificuldade adicional na atribuição das absorções do espectro. Por exemplo, uma

absorção em região característica de grupos Q^{OH} pode ter diminuido significativamente, sendo compensada, entretanto, pela absorção de grupos $D(OAl)_2$ que absorvem praticamente na mesma freqüência daqueles grupos [101]. Além disso, a introdução do alumínio pode produzir um alargamento nas linhas de absorção com uma conseqüente irregularidade na estrutura das bandas [102]. A ressonância que é observada na região de −108,0 ppm, quando comparada com a absorção de sílica pura ou com a absorção de grupos Q de borracha de silicona, sugere que o deslocamento para campo mais baixo é consistente com a presença de alumínio no ambiente químico próximo ao silício, como nos géis preparados por Richardson e colaboradores [102], em que átomos de silício foram substituídos por átomos de alumínio em cadeias de silicato e nas cerâmicas obtidas por Hatfield e colaboradores [103]. Embora a sobreposição das linhas de absorção dificulte uma atribuição precisa, podemos afirmar também que o perfil das bandas e a posição dos máximos indicam que o silício está em um ambiente químico com um átomo de alumínio [101], devido à reações do tipo:

III.1.6 - Comportamento de borracha de silicona durante intumescimento com tolueno

Como descrito anteriormente (seção III.1.1), quando uma macromolécula quimicamente reticulada é colocada em contato com um solvente ela intumesce, em maior ou menor escala. O equilíbrio de intumescimento depende da afinidade termodinâmica com o solvente, ou seja, depende da natureza química do solvente e do polímero e da extensão de reticulação da rede polimérica. Borracha pouco reticulada intumesce muito bem em um solvente com parâmetro de solubilidade próximo ao seu; por outro lado, se a borracha apresentar um alto grau de

reticulação, o intumescimento será pequeno. Portanto, a partir de resultados de intumescimento pode-se determinar a extensão da reticulação de um polímero [2].

A capacidade de amostras de silicona (originais e com óxido férrico incorporado) intumescerem com tolueno, um solvente com parâmetro de solubilidade igual a 8,9 $cal^{1/2}/cm^{3/2}$ [2], foi determinada com amostras que foram aquecidas a 250°C e 300°C por uma, duas, quatro, oito e vinte horas. Esses resultados estão apresentados na Figura III.11. Pode-se observar que, quando se aumenta o tempo de aquecimento, há uma diminuição na capacidade da borracha de silicona intumescer com o tolueno. Esse resultado é obtido nos dois tipos de materiais analisados: a borracha de silicona original e o compósito de borracha de silicona. As amostras originais, entretanto, mostraram um decréscimo mais acentuado na capacidade de intumescimento. A diminuição na capacidade de intumescimento com o tolueno pode ser atribuida ao aumento no grau de reticulação do polímero, que ocorre devido ao aquecimento. Pode-se concluir que a borracha de silicona original apresenta uma degradação térmica muito maior que as amostras compósitas e, portanto, que o óxido férrico preserva a rede macromolecular das siliconas durante o aquecimento.

A Teoria de Flory e Rehner pode ser aplicada ao sistema silicona intumescida/tolueno, em equilíbrio. Essa teoria trata de redes poliméricas em presença de pequenas moléculas. Um polímero reticulado, embora não possa ser dissolvido completamente, pode sorver uma grande quantidade de líquido. Quando ocorre o intumescimento, as cadeias tendem a assumir uma conformação alongada e uma força elástica restauradora desenvolve oposição ao processo de intumescimento. O sistema entra em equilíbrio quando a força que provoca o intumescimento se iguala à força restauradora [104]. Essas considerações constituem a essência da teoria de Flory e Rehner [105]. A teoria considera forças originadas de três fontes: (i) a variação de entropia causada pela mistura do

polímero com o solvente, que é positiva e favorece o intumescimento; (ii) a variação de entropia causada pela redução no número de conformações possíveis para as cadeias do polímero, quando o sistema está intumescido, que é negativa e se opõe ao intumescimento e (iii) a entalpia de mistura, que pode ser positiva, negativa ou nula.

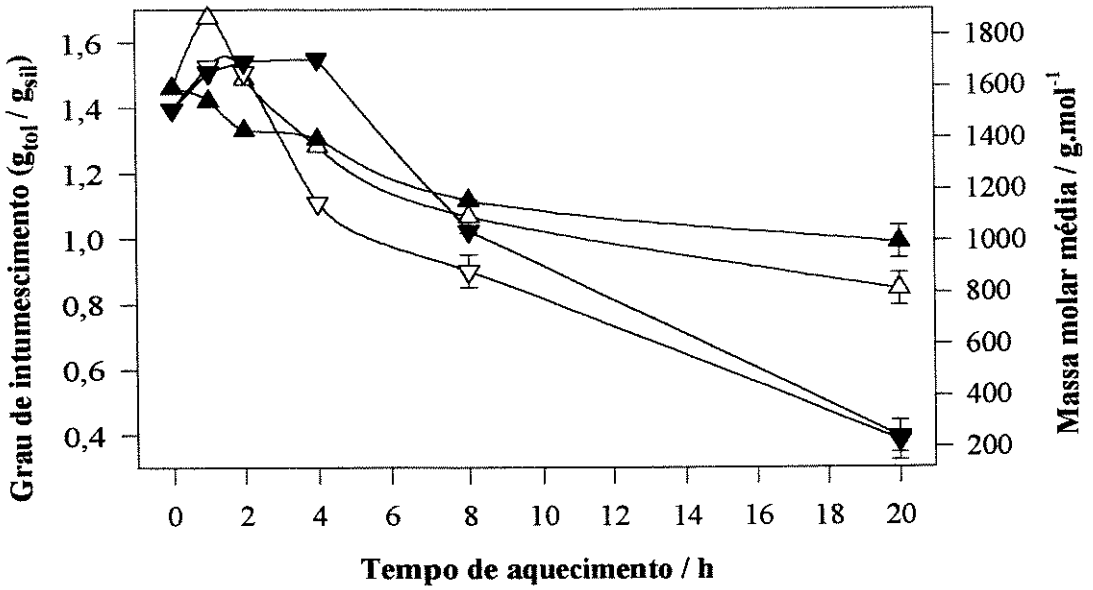


Figura III.11 - Grau de intumescimento e massa molar média entre pontos de reticulação da borracha de silicona aquecida (▼) 250°C e a (▽) 300°C e do compósito de borracha de silicona com óxido férrico aquecida a (▲) 250°C e a (△) 300°C em função do tempo de aquecimento.

Entretanto, geralmente a entalpia de mistura é positiva, se opondo ao intumescimento. Essa teoria pode ser expressa pela equação:

$$-[\ \ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_1 (v_2)^2\ ] = V_1\, \mathbf{n}\, [\ (v_2)^{1/3} - v_2/2\ ]$$

onde v_2 representa a fração de volume de polímero na massa intumescida;

V_1 representa o volume molar do solvente, que para o tolueno é de 106,3 cm^3/mol [2];

χ_1 é o parâmetro de interação de Flory-Huggins para o par polímero-solvente, que vale 0,46 [77] para o par silicona-tolueno e

n é o número de cadeias elasticamente ativas por unidade de volume.

A resolução dessa equação pode fornecer o número de cadeias elasticamente ativas por unidade de volume. Além disso, podemos estimar a massa molar média entre pontos de reticulação, M_c, através da equação: $M_c = \rho / \mathbf{n}$; onde ρ é a densidade do polímero, que é de aproximadamente $1g/cm^3$ [2] para a borracha de silicona. A teoria de Flory-Rehner possui, entretanto, algumas falhas como, por exemplo, não considerar as interações específicas entre o solvente e o polímero [105]; além disso, pode-se demonstrar que os efeitos das interações de solventes com a silicona exercem influencia direta no módulo de dilatação [106], que por sua vêz é definido em função da atividade química do solvente sobre o polímero. Apesar disso, a análise da variação dos parâmetros de solubilidade, ou seja, a variação na capacidade de intumescimento e a utilização dessa teoria são bastante úteis para caracterizar a rede polimérica. Existem, também, estudos teóricos que conduzem a equações de estado que descrevem o comportamento das cadeias em uma borracha intumescida [107].

A variação da massa molar média entre pontos de reticulação, em função do tempo de aquecimento, na borracha de silicona original e na borracha de silicona com óxido férrico é apresentada na Figura III.11. Os perfis das curvas que representam o grau de intumescimento em função do tempo de aquecimento e a massa molar média entre pontos de reticulação em função do tempo de aquecimento são idênticos. Isso pode ser explicado da seguinte forma: aumentando o tempo de aquecimento, a borracha tem diminuída sua capacidade de intumescer

com tolueno e, portanto, seu grau de reticulação é maior. Como o grau de reticulação aumenta com o tempo de aquecimento, a massa molar média entre os pontos de reticulação deve diminuir. É interessante notar que no inicio do aquecimento há um aumento na massa molar média entre os pontos de reticulação e, também, na quantidade de tolueno sorvida pela silicona, e que é mais pronunciado para as amostras que foram aquecidas a 300°C. Este fato, associado aos resultados de resistência mecânica à compressão (que serão apresentados na Seção III.1.7), demonstram que ocorre inicialmente uma despolimerização que é, então, seguida por reticulação.

III.1.7 - Análise do comportamento mecânico

As análises para se determinar o comportamento mecânico de borracha de silicona e do compósito de borracha de silicona e óxido férrico, aquecidas a 300°C por uma, duas, quatro e oito horas, foram realizadas através da compressão das amostras a até 30% de suas dimensões iniciais. As Figuras III.12 e III.13 são os gráficos da força em função do deslocamento, obtidos nas compressões dessas amostras. Nessas figuras, cada uma das cinco curvas representa a média dos resultados obtidos pela compressão de pelo menos seis amostras. Os testes mecânicos de compressão, comumente são utilizados para a análise de materiais cerâmicos e metálicos. Concretos, por exemplo, podem ser analisados através de suas resistências à compressão [5]. Entretanto, considerando o tipo de informação desejada nesta etapa do trabalho –as modificações que ocorrem em propriedades da silicona como a dureza e a resiliência, devido ao aquecimento– e considerando, também, a geometria das amostras –pedaços de tubos de silicona– a análise mecânica por compressão se apresentou como uma técnica adequada para a obtenção desses resultados.

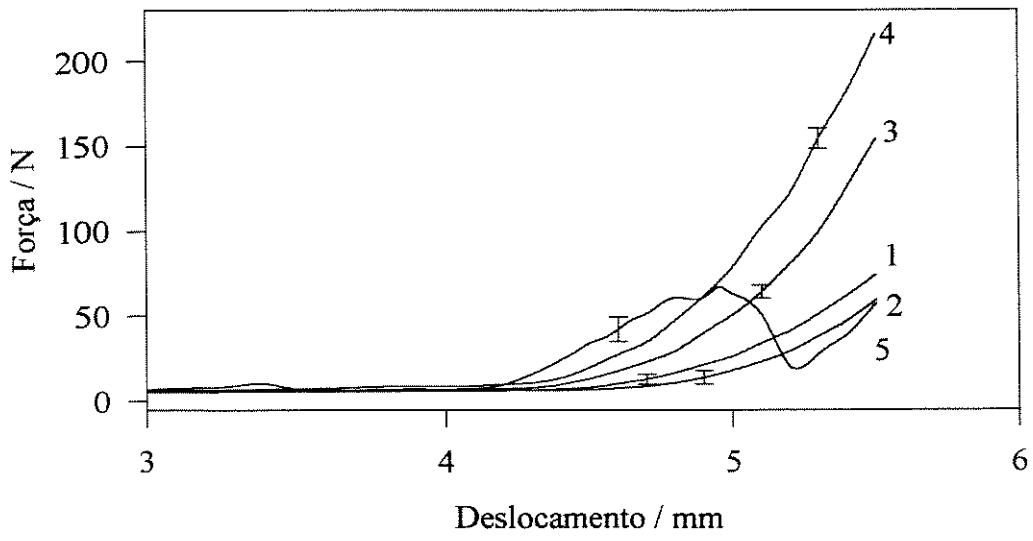


Figura III.12 - Força de compressão de amostras de borracha de silicona que foram aquecidas a 300°C. Tempos de aquecimento: curva 1, sem aquecimento (controle); curva 2, uma hora; curva 3, duas horas; curva 4, quatro horas; curva 5, oito horas.

Nas curvas da Figura III.12, de compressão da silicona original, pode-se observar que o trabalho e a força máxima de compressão das amostras aquecidas por uma hora são menores que o trabalho e a força máxima de compressão das amostras não aquecidas, conforme as curvas de números um e dois. Esse comportamento pode ser atribuido à despolimerização, que ocorre inicialmente devido ao curto período de aquecimento. A despolimerização leva à formação de oligômeros que plastificam a amostra. Por outro lado, com o aumento do tempo de aquecimento o trabalho e a força máxima de compressão tendem a aumentar. O aumento na resistência à compressão, com o aumento no tempo de aquecimento, pode ser atribuído à ruptura das ligações da cadeia do polímero, que formam

pontos onde ocorre reticulação e oligomerização. Com a vaporização dos oligômeros, o aumento no grau de reticulação produz um material mais duro e quebradiço. Após oito horas de aquecimento, a borracha apresenta uma elevada resistência inicial à compressão, sendo, portanto, um material mais duro como pode ser observado pela rápida ascensão inicial da curva de número cinco. Entretanto, esse material é bastante quebradiço e não resiste à compressão, fraturando durante o experimento. O aumento no grau de reticulação que ocorre durante o aquecimento das amostras de borracha de silicona original compromete drasticamente a sua elasticidade. De fato, a vida útil de borrachas de silicona cai de aproximadamente 30.000 h quando exposta ao ar a 150 °C para menos de 10.000 h, no mesmo ambiente, a 250°C [10], ou ainda para menos de uma hora a 370°C [14].

As amostras de borracha de silicona com óxido férrico apresentam um comportamento diferente do apresentado pela silicona original, quando aquecidas e submetidas a compressão como mostra a Figura III.13. O trabalho e a força máxima necessários para comprimir as amostras com o óxido férrico sem aquecimento são ligeiramente superiores aos valores obtidos para as amostras sem o óxido. Além disso, as amostras com óxido férrico e que foram aquecidas por uma hora apresentam um trabalho de compressão maior que as não aquecidas. Isso indica que, ao contrário do que ocorre com a borracha original, não ocorre a formação de oligômeros, provavelmente, porque os grupos reativos gerados pelo aquecimento reajam rapidamente com a superfície do óxido férrico. Entretanto, ocorre reticulação do material, já que o trabalho de compressão sempre aumenta com o aumento do tempo de aquecimento. Após oito horas de aquecimento, a borracha modificada apresenta um desempenho melhor que a borracha original; ainda estão preservadas a elasticidade e a resiliência, não ocorrendo fraturas por compressão.

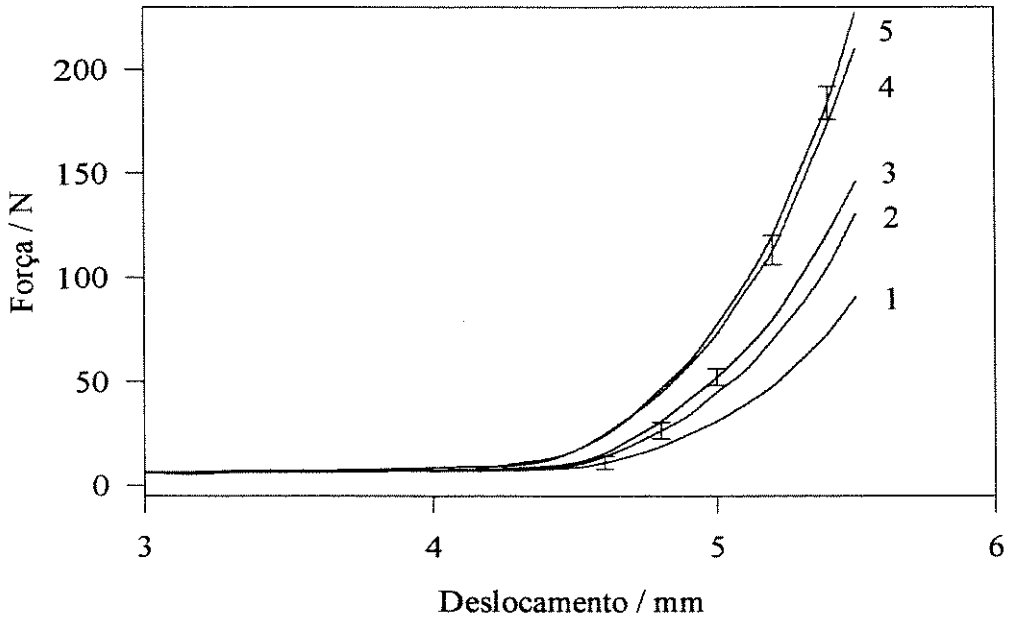


Figura III.13 - Força de compressão de amostras de borracha de silicona modificadas com óxido férrico por termólise de pentacarbonilferro e que foram aquecidas a 300°C. Tempos de aquecimento: curva 1, sem aquecimento (controle); curva 2, uma hora; curva 3, duas horas; curva 4, quatro horas; curva 5, oito horas.

III.2 - Adesão de borracha de silicona a superfície de vidro

A Tabela III.11 mostra a força necessária para romper juntas adesivas que foram preparadas pelo aquecimento a 280°C por uma hora, de filmes de silicona cortados nas dimensões de (10x10x0,3)mm e que foram colocados entre duas lâminas de vidro para microscopia. Esses filmes de silicona foram obtidos de adesivo comercial RTV dissolvido com tolueno e curados por no mínimo 24 horas. Essas juntas adesivas podem ficar imersas em tolueno, ocorrendo o intumescimento do filme de silicona, sem que esse despregue do vidro. A

resistência à tração, que essas juntas adesivas apresentaram, após terem sido aquecidas, é limitada pela resistência mecânica do filme de silicona. A adesão é tão significativa que a junta adesiva é fraturada por ruptura coesiva da borracha. Como controle, foram preparados dois tipos de juntas adesivas: um em que um filme de borracha de silicona, semelhante ao descrito na junta anterior, foi colocado entre as lâminas de vidro, comprimido mas sem ser aquecido e outro em que as lâminas foram coladas com o adesivo de silicona. O filme que foi simplesmente comprimido contra as lâminas de vidro não adere a elas. Por outro lado, as juntas coladas são muito resistentes à tração, ocorrendo fratura da lâmina de vidro.

Tabela III.11 - Resistência à tração de juntas adesivas silicona-vidro

Tipo de junta adesiva	Força de ruptura / N
Filme de borracha entre lâminas de vidro, sem aquecimento	< 0,1
Filme de borracha entre lâminas de vidro, 280°C - 1h.	≈ 14
Filme RTV aplicado às lâminas de vidro e curado	> 28

A Figura III.14 é uma fotografia, obtida com um microscópio óptico, da região de fratura de uma junta adesiva silicona/vidro. Nessa micrografia podemos observar uma região do filme de silicona que foi aquecido entre as lâminas de vidro e verificar que em alguns lugares o filme desprendeu-se do vidro; em outros lugares o filme partiu-se ao meio, permanecendo aderido à superfície do vidro. Esse tipo de rompimento da borracha de silicona indica que as juntas adesivas foram fraturadas segundo um padrão de ruptura coesiva da borracha de silicona. Desse resultado pode-se concluir que as interfaces silicona-vidro são bastante

estáveis. Além disso, também é possível concluir que quando borrachas de silicona curada são colocadas em contato com superfícies de vidro e aquecidas, ocorrem reações que produzem ligações químicas entre os dois materiais.

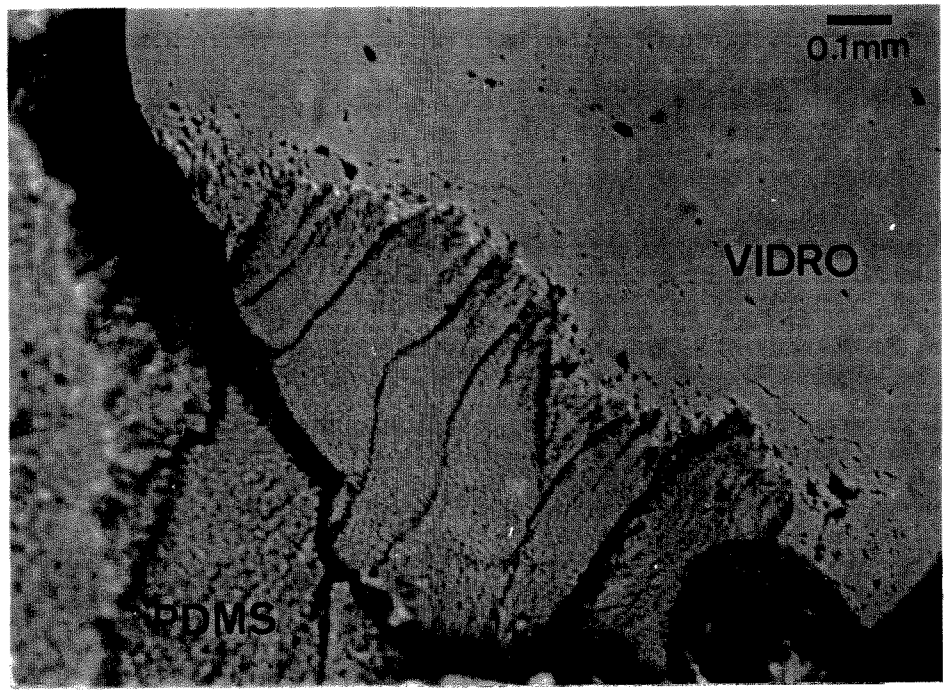


Figura III.14 - Micrografia da região de fratura de uma junta adesiva silicona/vidro.

Como a realização dos testes mecânicos em juntas adesivas obtidas com lâminas de vidro é trabalhosa, dada a dificuldade em se fixar as lâminas às garras do equipamento de testes, analisamos outro tipo de junta adesiva silicona/vidro: o obtido com tubos de silicona e bastões de vidro (Seção II.2). Um bastão de vidro de 1,5mm de comprimento foi inserido nas extremidades de pedaços de tubos de silicona de modo a se obter um anel. O teste de resistência mecânica desse tipo de junta é muito mais simples que o das juntas adesivas obtidas com lâminas de vidro.

Os resultados dos ensaios mecânicos das juntas adesivas tipo anel estão mostrados na Tabela III.12. Pode-se observar que a resistência à tração das juntas adesivas que foram aquecidas são maiores que a resistência das juntas que não foram aquecidas. A diferença entre essas resistências não é muito grande devido a dois motivos: em primeiro lugar, há dificuldade em se obter um aquecimento homogêneo, devido a geometria do forno utilizado, o que produz fragilização da borracha em pontos diferentes, dependendo de como elas são colocadas no forno; em segundo lugar, como os bastões de vidro são inseridos nas extremidades dos tubos de silicona, durante a tração há um estrangulamento dos tubos e esses mordem os bastões de vidro. Apesar dessas dificuldades operacionais, é evidente a maior resistência à tração que as juntas adesivas apresentam quando aquecidas.

Tabela III.12 - Resistência à tração de juntas adesivas do tipo anéis silicona-vidro e silicona-silicona.

Junta adesiva tipo anel	Força de ruptura / N
Silicona-vidro original	35 ± 5
Silicona-vidro, 280°C por 1h.	56 ± 7
Silicona-silicona original	$< 0,1$
Silicona-silicona, 280°C por 1h.	42 ± 4

Para comparação, anéis do tipo silicona-silicona foram preparados e, nesse caso, para se evitar o efeito de mordida a conexão foi feita com um tubo de silicona de diâmetro maior, colocado por fora das extremidades do anel. Os resultados mostraram que a resistência à tração dos anéis não aquecidos é, praticamente, da mesma ordem de grandeza do erro do aparelho, nas condições em que o equipamento foi utilizado. Por sua vez, os anéis que foram aquecidos apresentam uma resistência à tração bastante elevada. Podemos concluir que

borrachas de silicona curadas sofrem auto-adesão e aderem à superfícies de vidro quando submetidas a aquecimento a 280 °C por uma hora.

III.3 - Comportamento de óleo de silicona aquecido na superfície de lâmina de vidro

Uma camada de óleo de silicona espalhada sobre uma superfície de vidro perde a fluidez e se torna elástica, após o aquecimento a 280°C por uma hora, em atmosfera oxidante. Há a formação de um fino filme, que é completamente transparente, homogêneo e possui boa resistência mecânica, estando fortemente aderido ao vidro. Esse filme não pode ser removido pela ação de solventes; ele pode ser retirado da superfície do vidro por raspagem, sendo, então, destruído. O gráfico da Figura III.15 representa a fração de óleo de silicona que permaneceu aderida à superfície de vidro, após o seu aquecimento a 280°C e extração em soxhlet (com tolueno) em função do período de extração. Há uma perda de massa nas primeiras horas de extração, que é devido ao material que não aderiu ao vidro ou que não sofreu reação de reticulação. Portanto, a massa extraída pelo tolueno corresponde a oligômeros de PDMS que não reticularam, já que borrachas comerciais de silicona perdem menos de 1% de suas massas quando submetidas a extração, mesmo durante períodos superiores a 200 horas [87]. Após um período de três horas, entretanto, as variações de massa observadas na extração de óleo de silicona aquecido sobre lâminas de vidro já são inferiores à sensibilidade do método experimental utilizado (± 0,01 mg).

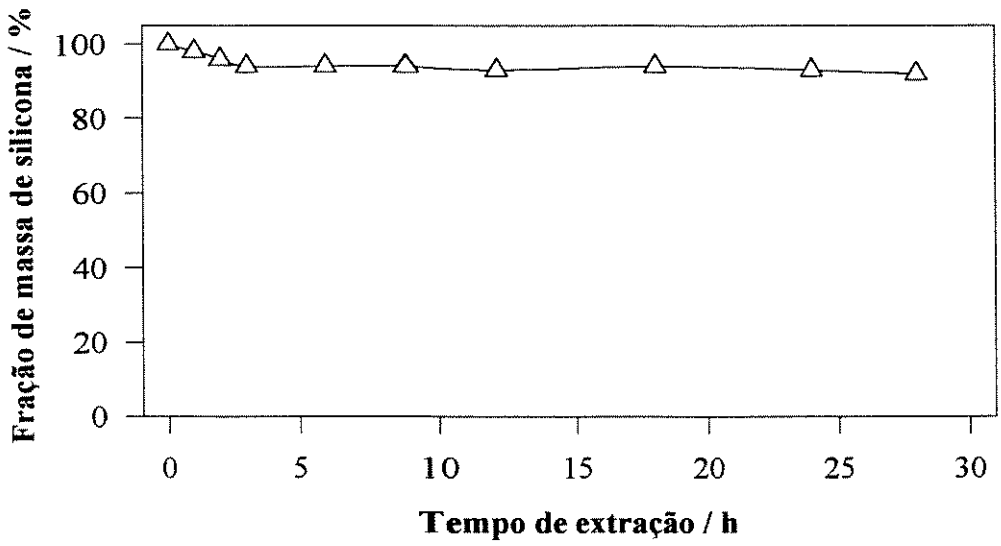
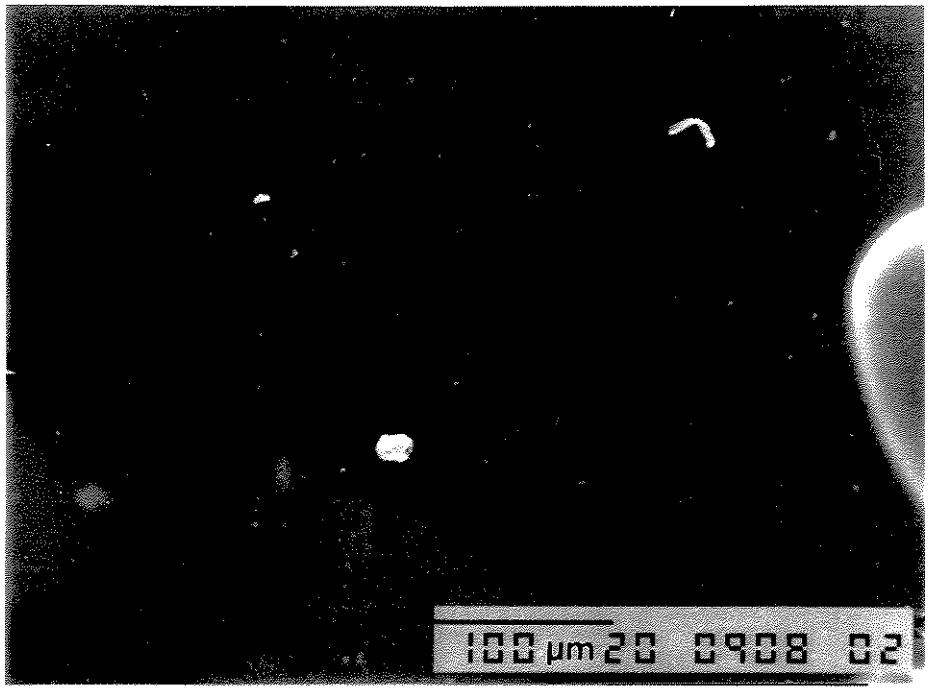


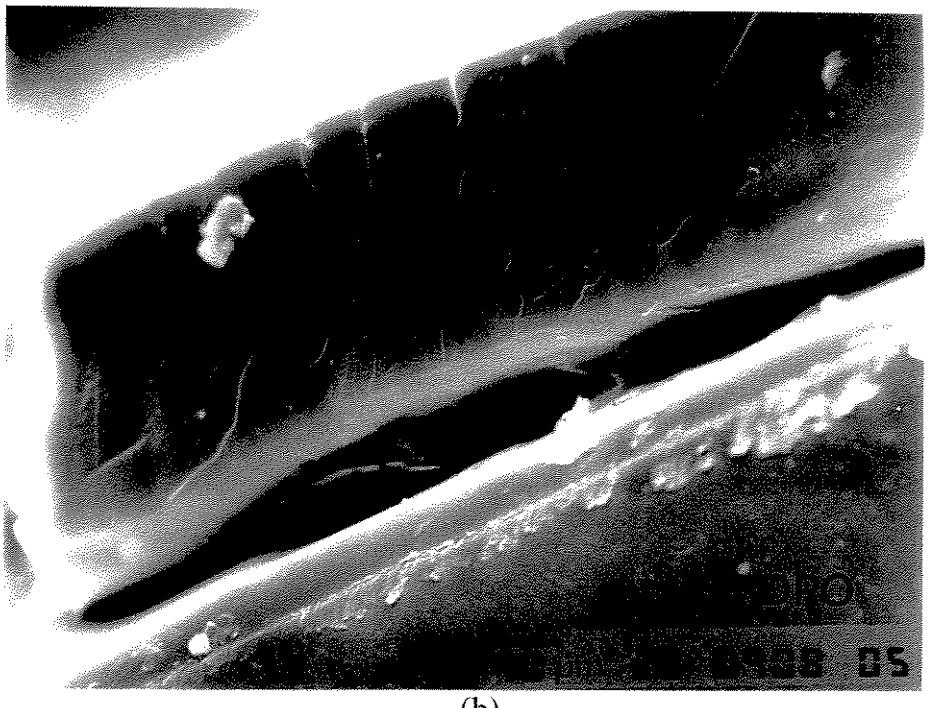
Figura III.15 - Fração de massa de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro, após extração com tolueno em soxhlet, em função do tempo de extração. As amostras foram preparadas por aquecimento de óleo de silicona de 1000cSt a 280°C por 1 hora.

III.3.1 - Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura das Figuras III.16(a) e III.16(b) mostram, respectivamente, a superfície de um filme de silicona obtido por aquecimento de óleo de 1000 cSt por uma hora a 280°C e uma secção transversal desse filme, obtido por fratura sob nitrogênio líquido. O aspecto do filme de silicona formado sobre a superfície do vidro, como pode ser verificado, é de um material maciço e homogêneo. O aquecimento por tempo prolongado pode produzir pequenas rachaduras nesse filme como mostra a micrografia (a); essas



(a)



(b)

Figura III.16 - Micrografias eletrônicas de varredura da (a) superfície de um filme de silicona e (b) da secção transversal desse filme. Amostras obtidas por aquecimento, a 280°C por uma hora, de óleo de 1000 cSt sobre lâmina de vidro.

pequenas rachaduras também foram observadas em tubos de borracha de silicona comercial (foto não apresentada), que foram submetidos a aquecimento. Na micrografia (b), pode-se observar a secção transversal do filme de silicona obtido, constatando-se tratar de um material maciço, assim, obteve-se uma borracha. Há uma camada de aproximadamente 10 μm que está aderida ao vidro e outra, de aproximadamente 40 μm, que sofreu fratura, provavelmente, durante a preparação da amostra para a observação microscópica.

III.3.2 - Determinação do ângulo de contato e do trabalho de adesão

A espessura do filme de silicona formado sobre as lâminas de vidro pode ser influênciada pela espessura original da camada de óleo colocada sobre as lâminas. De fato, quantidades muito pequenas de óleo, cuja massa final é inferior à sensibilidade de ± 0,01 mg, meticulosamente espalhadas sobre as lâminas de vidro, após aquecimento e após extração com tolueno, produzem um filme de silicona que não é determinado gravimetricamente. Assim, como siliconas apresentam um caráter hidrofóbico e as superfícies de lâminas de vidro são hidrofílicas, mediu-se o ângulo de contato, da interface sólido/ar, utilizando-se o método da gota séssil. Uma representação do ângulo de contato medido está ilustrada na Figura III.17; para propósitos práticos, se o ângulo de contato é maior que 90°, diz-se que o sólido não é molhado pelo líquido; por outro lado, quando uma gota de um líquido se espalha bem sobre um sólido, com seu ângulo de contato tendendo a zero, diz-se que o líquido molha o sólido [108]. Através da medida do ângulo de contato pode-se determinar o trabalho de adesão (W), que é definido como o trabalho reversível, por unidade de área, para separar duas fases que inicialmente possuíam uma interface comum [108]. O trabalho de adesão pode ser expresso pela equação de Young e Dupré, como:

$$W = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)$$

onde γ_{LV} é a tensão superficial na interface líquido/vapor, sendo igual a 72,13 mN/m no caso da água a 25°C, e θ é o ângulo de contato.

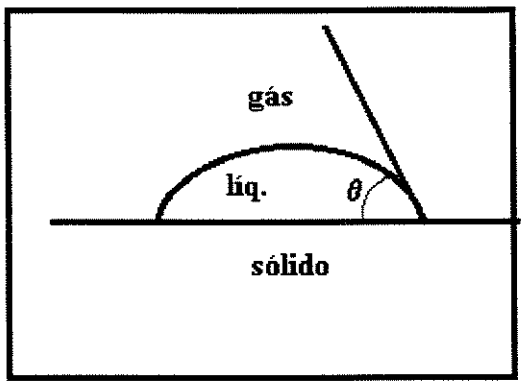


Figura III.17 - Representação do ângulo de contato na interface sólido/líquido/ar, que uma gota de um líquido apresenta ao ser colocada sobre a superfície de um sólido.

Os resultados das medidas do ângulo de contato e do cálculo do trabalho de adesão estão apresentados na Tabela III.13 e mostram que as superfícies das lâminas de vidro, inicialmente hidrofílicas, com um ângulo de contato bastante pequeno e alto trabalho de adesão, tornam-se hidrofóbicas e têm seus trabalhos de adesão reduzidos a menos da metade, após o aquecimento do óleo de silicona sobre a superfície, assim permanecendo mesmo após a extração em soxhlet com tolueno por várias horas. Esse fato não ocorre com as superfícies das lâminas de vidro que foram apenas molhadas com óleo de silicona mas não foram aquecidas. Portanto, ocorreu a formação de um filme de silicona, que mesmo imperceptível a olho nú ou imensurável gravimetricamente (nas condições utilizadas neste trabalho, com uma sensibilidade de centésimo de miligrama), permanece quimicamente ligado à superfície das lâminas de vidro.

Tabela III.13 - Ângulos de contato da interface sólido/ar e trabalho de adesão (W) entre água destilada e superfícies de lâminas de vidro modificadas com óleo de silicona.

Substrato	ângulo de contato / °		W / mN.m^{-1}
	30 s	90 s [a]	
Lâmina de vidro lavada com detergente (SDS) = **A**	17	16	141
B = **A**, extraída com tolueno[b]	16	15	142
C = **A**, aquecida a 280°C por 1 h	91	92	70
D = **C**, extraída com tolueno[b]	52	49	119
E = **A**, molhada com óleo de silicona[c] e extraída com tolueno[b]	86	85	78
F = **A**, molhada com óleo de silicona[c] e aquecida a 280°C por 1 h	106	105	53
G = **F**, extraída tolueno[b]	105	103	56

[a] 30s e 90s são os tempos entre a formação da gota e a leitura do ângulo de contato;

[b] em soxhlet, por três horas;

[c] óleo de silicona de 1000 cSt.

III.3.3 - Espectroscopia no infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da superfície de uma lâmina de vidro antes e após o processo de siliconização são apresentados na Figura III.18. Esses espectros foram obtidos pela técnica de IRS e o espectro da superfície que foi submetida à siliconização apresenta as bandas características de siliconas comerciais. Pode-se destacar as absorções a 1255 cm^{-1} e 785 cm^{-1} que são atribuídas à deformação angular simétrica e rotação ("rocking") da ligação Si–CH_3,

respectivamente, bem como a banda a 1008 cm^{-1} característica de estiramento assimétrico da ligação Si–O–Si, com o respectivo desdobramento a 1080 cm^{-1} proveniente de acoplamentos entre grupos metilas adjacentes em siliconas de cadeias longas [71; 72]. Além disso, as intensidades relativas de absorção das bandas a 1255 e 785 cm^{-1}, em comparação com a banda a 1008 cm^{-1}, são maiores do que nos espectros de borrachas de silicona comerciais (Figura II.1). Isso pode indicar que a relação entre o número de ligações Si–CH_3 e o número de ligações Si –O–Si é maior no material sobre as lâminas de vidro do que na borracha comercial.

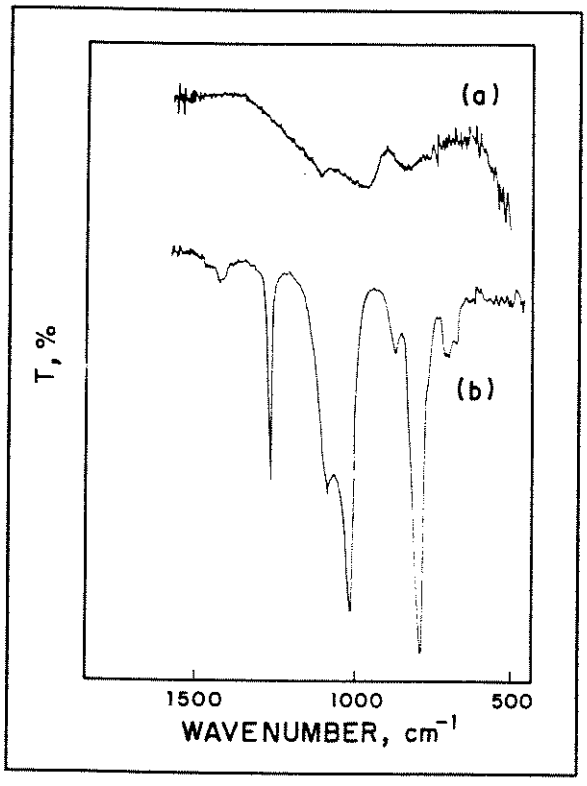


Figura III.18 - Espectros na região do infravermelho (IRS-FTIR) de (a) superfície de lâmina de vidro e (b) superfície de lâmina de vidro coberta com silicona. Amostra obtida por aquecimento de óleo de silicona de 1000 cSt a 280°C por uma hora, seguido de extração em soxhlet com tolueno por três horas.

III.3.4 - Fatores que exercem influência no processo de siliconização de superfícies de vidro

III.3.4.1 - Quantidade inicial de óleo de silicona

A Figura III.19 é um gráfico da massa de silicona que permanece aderida sobre lâminas de vidro após aquecimento de óleo de 1000 cSt a 280°C por uma hora, seguido de extração em soxhlet por três horas, em função da massa inicial de óleo colocada sobre as lâminas. Há pequenas perdas de massa, durante o aquecimento e durante a extração. Essas perdas de massa podem ser atribuídas à vaporização de oligômeros, durante o aquecimento, e à solubilização de oligômeros, ou extração de óleo, que não reagiram com a superfície do vidro ou

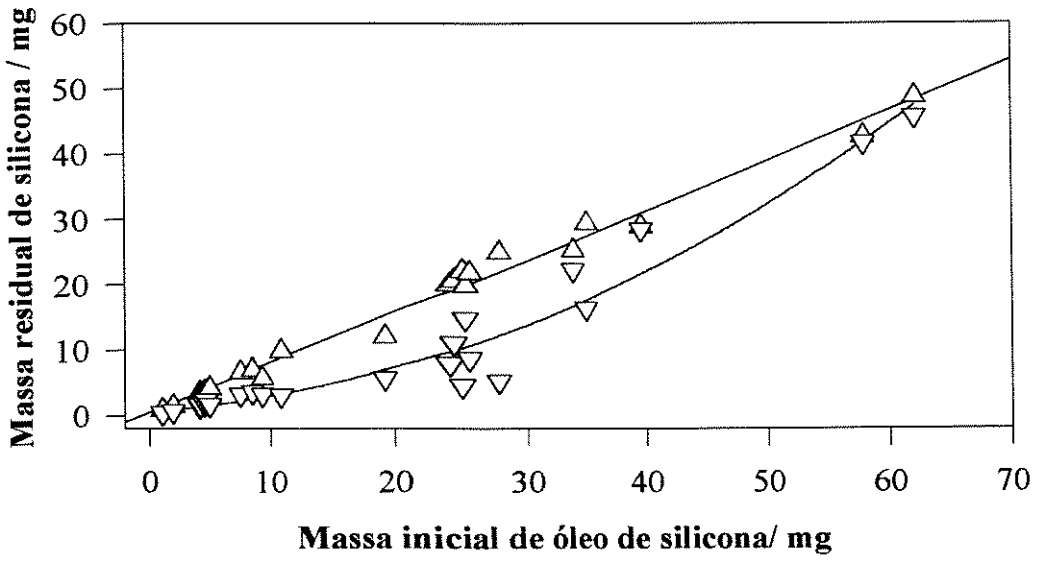


Figura III.19 - Massa residual de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro (Δ) após aquecimento a 280°C por uma hora e (∇) após extração com tolueno, em soxhlet por três horas, em função da massa inicial de óleo de silicona.

não reticularam durante a etapa de aquecimento. Esse gráfico indica, ainda, que não há indícios de um efeito de saturação. Por um lado, filmes muito finos de óleo de silicona produzem filmes também muito finos de borracha de silicona sobre as lâminas de vidro; por outro lado, camadas mais espessas de óleo produzem uma borracha aderida sobre as lâminas de vidro, com massa bastante próxima da massa original de óleo. Além disso, considerando que a espessura da camada de borracha de silicona, obtida sobre essas lâminas de vidro, pode chegar ao décimo de milímetro e que a dimensão molecular do óleo utilizado, supondo uma cadeia totalmente estendida, é de aproximadamente 0,06 μm, confirma-se a ocorrência não só de ligações químicas com a superfície do vidro, mas, também, de reticulação do óleo de silicona por todo o material, produzindo um filme.

III.3.4.2 - Tempo e temperatura de aquecimento

A temperatura e o tempo de aquecimento são variáveis fundamentais no processo de siliconização de superfícies de lâminas de vidro. A Figura III.20 é um gráfico das massas de silicona que permanecem sobre as lâminas após o aquecimento e após a extração em soxhlet por três horas. O efeito da temperatura foi determinado aquecendo-se óleo de silicona de 1000 cSt, que foi depositado sobre as lâminas de vidro, num intervalo de temperaturas entre 180° e 340°C. Constatamos que até a temperatura de 240°C há poucas perdas de massa durante o aquecimento. Contudo, todo o óleo inicialmente depositado sobre as lâminas de vidro é retirado pela ação do tolueno. Por outro lado, acima de 240°C tanto as perdas de massa por vaporização de oligômeros durante o aquecimento, quanto a massa de silicona que aderiu à superfície do vidro aumentam gradativamente. Quando se faz o aquecimento na temperatura de 280°C, aproximadamente 75% do óleo de silicona, que foi inicialmente colocado sobre as lâminas, não é extraído pelo tolueno. Se utilizarmos temperaturas superiores a 280°C esse percentual

diminui, devido à vaporização mais acentuada, bem como à fragilização da camada de borracha, causadas pelo aquecimento.

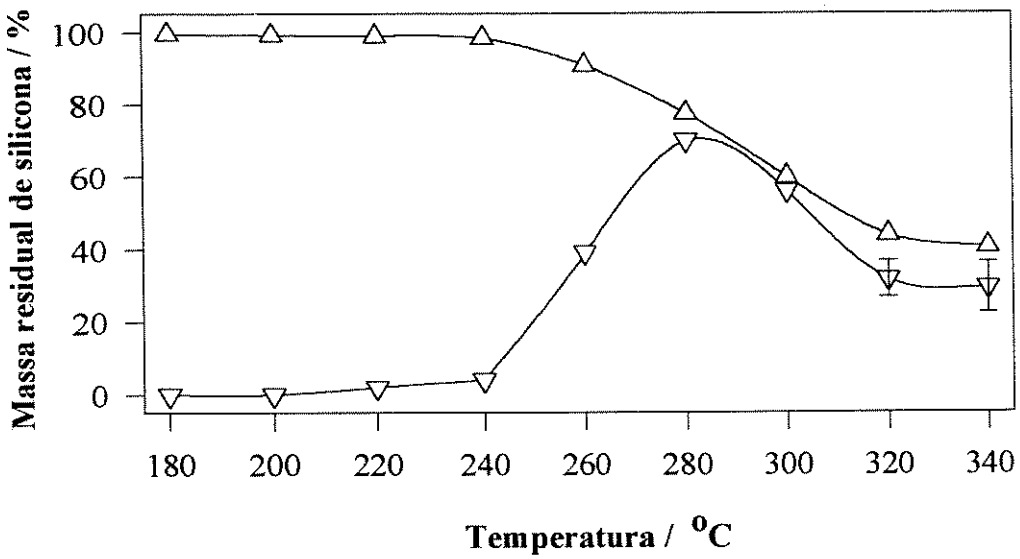


Figura III.20 - Massa residual de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro (Δ) após aquecimento por uma hora e (∇) após extração com tolueno, em soxhlet por três horas, em função da temperatura em que as amostras foram aquecidas.

A influência que o tempo de aquecimento exerce no processo de siliconização de superfícies de vidro foi determinada aquecendo-se as lâminas de vidro molhadas com óleo de silicona a 280°C em intervalos de 15 minutos a três horas. A Figura III.21 representa a porcentagem de massa de silicona que permaneceu aderida sobre as lâminas de vidro, após aquecimento e após extração com tolueno, em função do tempo de aquecimento. Constatamos que há uma diminuição constante na massa de óleo de silicona que permanece sobre as lâminas de vidro após o aquecimento, para tempos crescentes. Esse fato, sem dúvida, pode

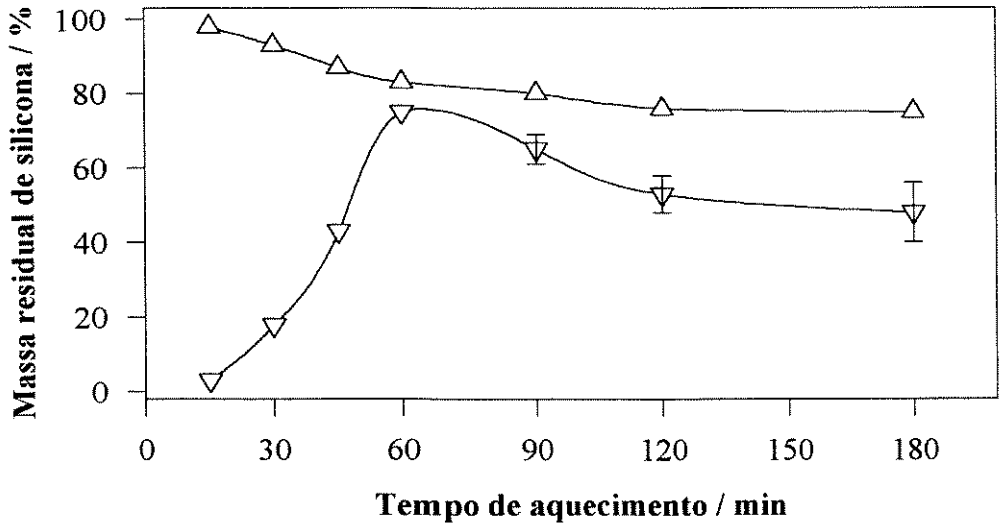


Figura III.21 - Massa residual de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro (Δ) após aquecimento e (∇) após extração com tolueno, em soxhlet por três horas, em função do tempo em que as amostras permaneceram a 280°C.

ser atribuído ao aumento na vaporização de oligômeros. Por outro lado, a massa de silicona que permanece aderida sobre as lâminas de vidro após a extração cresce rapidamente no intervalo até 60 minutos, atingindo um máximo nesse ponto e diminui lentamente com o aumento no tempo de aquecimento. Podemos concluir que nos pontos anteriores a 60 minutos, o tempo de aquecimento não é suficiente para promover uma reticulação por todo o material, portanto, há uma fração significativa de material que pode ser extraída. Por outro lado, quando foram utilizados tempos de aquecimento superiores a 60 minutos, ocorre uma fragilização da camada de silicona que está aderida à superfície das lâminas, de modo semelhante ao que ocorre quando se utilizam temperaturas elevadas. De fato, quando se utilizam tempos de aquecimento prolongados e/ou temperaturas elevadas, o recobrimento de silicona perde suas características elásticas, ocorre a

formação de trincas e rachaduras que evidênciam a ocorrência de fratura frágil, sem deformação plástica, com o posterior desprendimento de pedaços do filme. A ruptura por fratura frágil não é uma característica das borrachas, mas de material vítreo [109 - 111].

A Figura III.22 é uma micrografia óptica, de um filme de óleo de silicona aquecido sobre uma lâmina de vidro, a 340°C por uma hora. Nessa fotografia podemos observar o padrão de trincamento da borracha de silicona que foi obtida durante o aquecimento. Após ocorrer a reação da silicona com a superfície do vidro, concomitantemente com a reticulação e a formação de uma borracha, passa a ocorrer a decomposição dessa borracha com a vaporização de voláteis que eventualmente foram formados e a produção de um material com características vítreas. Constatamos que os parâmetros tempo e temperatura de aquecimento são

Figura III.22 - Micrografia óptica de um filme de óleo de silicona sobre uma lâmina de vidro, aquecido a 340°C por uma hora.

fundamentais e estão intrinsecamente ligados no processo de siliconização de superfícies: pode-se obter revestimentos de silicona em temperaturas baixas, mas aquecendo-se por um longo período ou em temperaturas elevadas, mas com um breve aquecimento.

III.3.4.3 - Massa molar do óleo de silicona

Uma variável analisada foi a massa molar do óleo de silicona. Óleos de silicona de viscosidades nominais iguais a 50, 100, 200, 350, 500 e 1000 cSt foram aquecidos a 280°C por uma hora sobre lâminas de vidro, mantendo-se constantes as demais variáveis. A viscosidade cinemática do óleo de silicona, η, pode ser relacionada com a massa molar média, M_n, através da expressão semi-empírica [112]:

$$\text{Log } \eta = 1 + 0{,}0123\ (M_n)^{0,5}$$

A Tabela III.14 apresenta as massas molares médias numéricas das macromoléculas que compõem os óleos de silicona utilizados neste experimento, segundo essa equação.

Tabela III.14 - Massas molares médias numéricas de óleos de silicona e respectivas viscosidades

Viscosidade / cSt	massa molar média / (g/mol)
50	3.200
100	6.600
200	11.200
350	15.800
500	19.100
1.000	26.400

As quantidades dos óleos de silicona que permaneceram aderidas às superfícies das lâminas de vidro, após o aquecimento e extração com tolueno em soxhlet por três horas, estão representadas pelo gráfico da Figura III.23. Podemos observar que há um pequeno aumento na quantidade de material que permanece sobre as lâminas, com o aumento da viscosidade do óleo utilizado. Considerando que a espessura da camada de silicona que permanece aderida sobre a superfície das lâminas de vidro pode chegar a dezenas de microns, como pode ser observado na fotografia da Figura III.16; considerando, também, que se uma cadeia de um óleo de silicona de 1000 cSt estivesse totalmente estendida, o que na realidade não ocorre, ela teria um comprimento médio de 115 nm; finalmente, considerando que o material tem a aparência uniforme e densa em todas as direções, concluímos que a reticulação ocorreu em pontos espalhados uniformemente por todo o filme, independentemente do tamanho inicial da cadeia do polímero. A menor retenção de

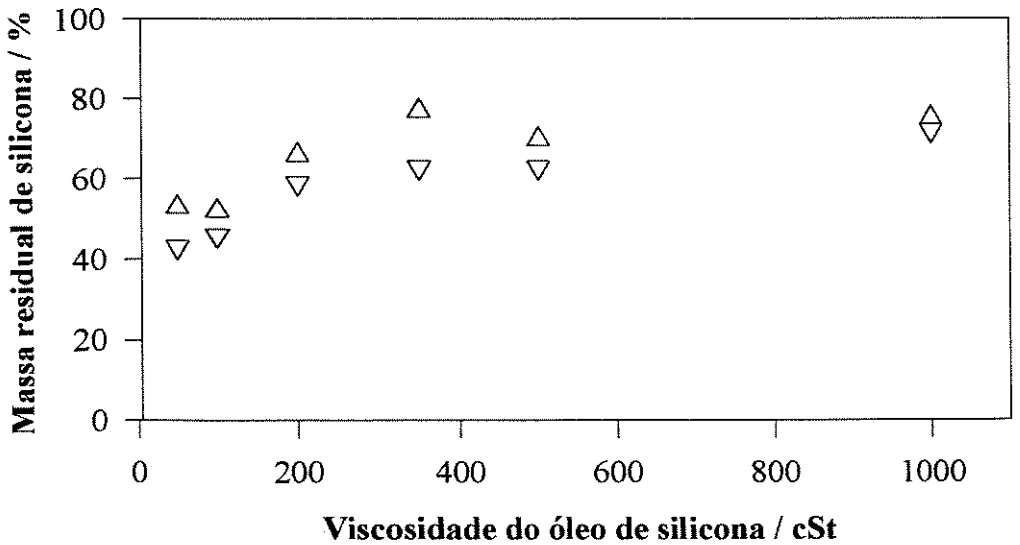


Figura III.23 - Massa residual de silicona aderida sobre superfície de lâmina de vidro em função da viscosidade do óleo de silicona, (Δ) após aquecimento, a 280°C por uma hora, e (∇) extração com tolueno, em soxhlet por três horas.

material sobre as lâminas de vidro, que ocorre com os óleos de menor massa molar média, pode ser atribuída à vaporização mais acentuada.

III.3.5 - Resistência do revestimento de silicona em meio ácido e em meio alcalino

Poli(dimetilsiloxano)s colocados em um meio ácido e a quente sofrem ataques das ligações siloxânicas com a conseqüente diminuição da massa molar do polímero [113]; por sua vez, em um meio alcalino pode haver um incremento na taxa de cisão de cadeias siloxânicas com a formação de oligômeros cíclicos. Para avaliarmos a resistência à hidrólise, em um meio ácido ou em um meio alcalino, que os revestimento de superfícies de vidro com silicona apresentam, as lâminas de vidro siliconizadas foram imersas em ácido clorídrico e em hidróxido de sódio de concentrações 0,1 mol/L e 1,0 mol/L, à temperatura ambiente, 25°C, durante vários intervalos de tempo. As amostras foram enxaguadas com água e com tolueno; a seguir, a aparência do revestimento foi observada visualmente e anotada a massa da amostra. As Figuras III.24 e III.25 representam as massas residuais do óleo de silicona que permaneceu aderido sobre as lâminas de vidro, após imersão em HCl e imersão em NaOH.

Pode-se observar que nas condições experimentais descritas no parágrafo anterior, as perdas de massas são muito pequenas, com mais de 95% do material permanecendo aderido às lâminas de vidro; além disso, não há modificações visuais aparentes nos revestimentos de silicona, que permanecem transparentes e com um aspecto íntegro. Podemos concluir que esses revestimentos são bastante estáveis. De fato, em uma situação muito mais agressiva em que amostras de óxido férrico revestido com um filme de silicona foram expostas a uma atmosfera aquecida e saturada de vapor, menos de 50% do revestimento de silicona foi extraído com o tolueno [59]. É importante salientar que as amostras, nesse experimento de exposição ao vapor, foram obtidas a partir de óxido férrico

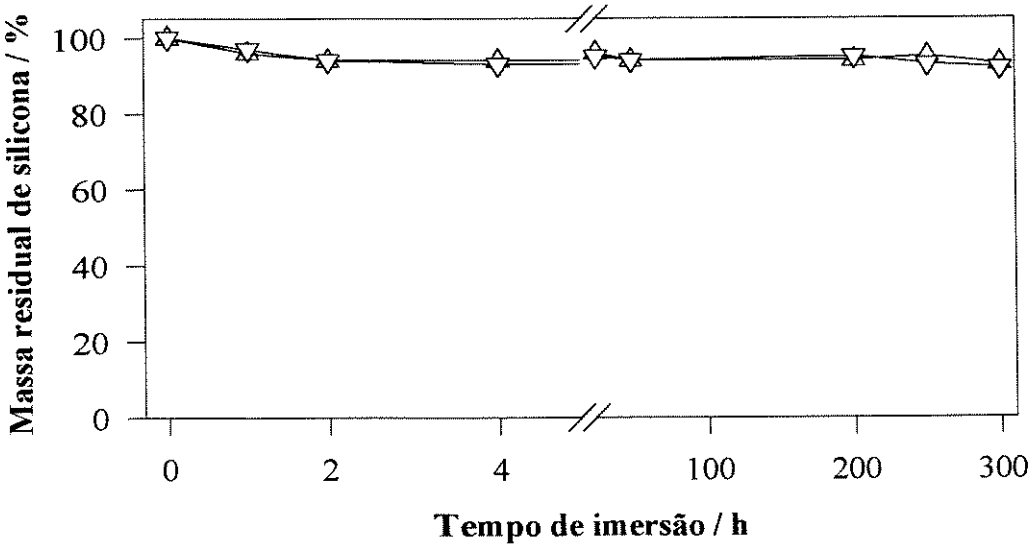


Figura III.25 - Fração de massa de silicona que permaneceu aderida à superfície de lâmina de vidro, após serem imersas em (Δ) NaOH 0,1 mol/L e em (∇) NaOH 1,0 mol/L, em função do tempo de imersão. As amostras foram preparadas por aquecimento a 280°C por uma hora, seguido de extração com tolueno, em soxhlet por três horas.

permaneceu aderida ao vidro, após o aquecimento a várias temperaturas, por uma hora, e após a extração com tolueno em soxhlet, por três horas. Os resultados obtidos para as lâminas que foram imersas em ácido clorídrico ou hidróxido de sódio são significativamente diferentes dos obtidos para as lâminas que só foram imersas em água destilada. Podemos observar que as lâminas tratadas com ácido clorídrico apresentam um comportamento, caracterizado pelo perfil das curvas, semelhante ao comportamento apresentado pelo óleo aquecido sobre as lâminas originais. Entretanto, há uma quantidade menor de óleo aderida após a extração quando se utilizam as temperaturas de 260°C e 280°C. Por outro lado, as lâminas

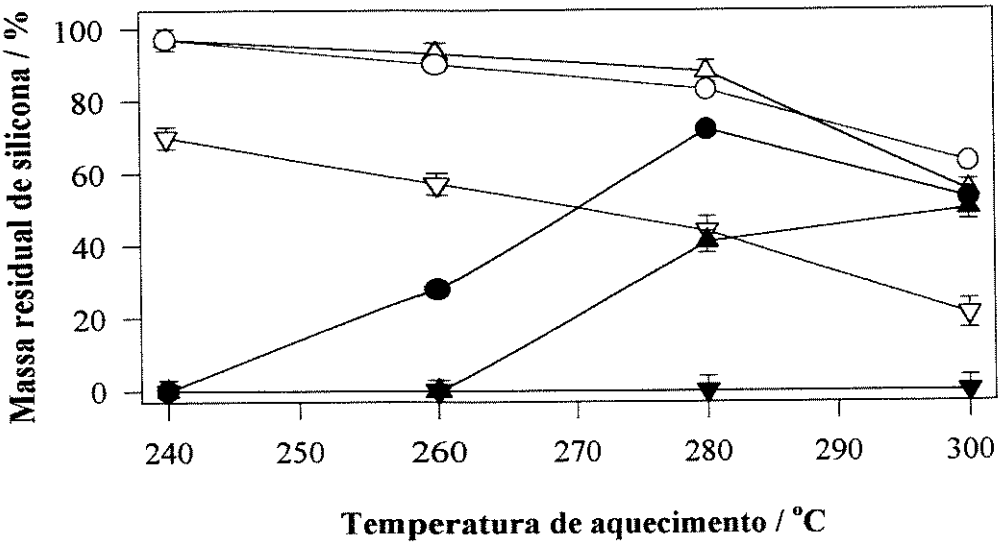


Figura III.26 - Fração de massa residual de silicona sobre lâmina de vidro tratada com HCl, após aquecimento (Δ) e após extração (▲); tratada com NaOH, após aquecimento (▽) e após extração (▼) e sobre lâmina de vidro original, após aquecimento (○) e após extração (●) em função da temperatura de aquecimento.

que foram tratadas com hidróxido de sódio apresentaram perdas de massa 20% maiores que as lâminas originais, sendo que há um aumento na taxa de perda de massa com o aumento da temperatura de aquecimento. Além disso, após a extração com tolueno a quantidade de silicona que permaneceu aderida à superfície das lâminas de vidro é inferior à sensibilidade de detecção do método gravimétrico utilizado (precisão de 0,01 mg). Podemos concluir que, nessas condições experimentais, a modificação da superfície das lâminas de vidro por suas exposições aos meios ácidos ou básicos, como o ácido clorídrico ou o hidróxido de sódio, inibe a formação de revestimentos de silicona, bem como, catalisa a

decomposição da silicona durante o aquecimento. Entretanto, esses fenômenos são mais intensos no caso do hidróxido de sódio.

III.4 - Preparação de partículas inorgânicas revestidas com silicona

III.4.1 - Obtenção dos pós compósitos

Sólidos inorgânicos, como por exemplo, o óxido férrico, o óxido de alumínio e o óxido de titânio comerciais, podem ser revestidos com um filme de silicona. Esses óxidos quando são aquecidos a 280°C por uma hora na presença de óleo de silicona, produzem novos materiais com a aparência visual idêntica a do material original. Entretanto, os óxidos modificados, diferentemente dos óxidos originais, possuem um caráter hidrofóbico acentuado. Essa é uma característica de filmes de silicona, porém não daqueles óxidos. Não há espalhamento de água sobre a superfície desses pós compósitos, nem sobre a superfície de pastilhas obtidas pela prensagem desses, como pode ser confirmado pela medida do ângulo de contato da interface sólido/ar, cujos resultados estão apresentados na Tabela III.15.

Tabela III.15 - Ângulo de contato de água destilada com superfícies de sólidos inorgânicos, na interface sólido/ar.

	ângulo de contato		
Substrato	original (pó)	modificado (pó)	modificado (pastilha)
Fe_2O_3	< 3°	> 100°	105°
Al_2O_3	< 3°	> 90°	97°
TiO_2	< 3°	> 100°	103°

Os ângulos de contato foram medidos pelo método da gota séssil, que foi depositada sobre uma fina camada do pó espalhado sobre uma lâmina de vidro.

Os comportamentos de suspensões de óxido férrico e de óxido férrico siliconizado em n-heptano, tetracloreto de carbono, solução a 1% de lauril sulfato de sódio e em acetona foram verificados e são representados nos gráficos da Figura III.27. Esses gráficos representam os valores das transmitâncias, na região do visível, do sobrenadante daquelas suspensões, em função do tempo de repouso. Os comportamentos dos óxidos original e modificado são distintos. O óxido revestido com silicona dispersa muito bem e essa dispersão é bastante estável, quando o solvente é apolar [59, 114]. Por outro lado, quando o solvente apresenta caráter polar, como a acetona e a solução de lauril sulfato de sódio, o comportamento se inverte, com o óxido original fornecendo uma dispersão mais estável. Esses resultados concordam com o comportamento que se deveria esperar de um material que apresente uma superfície hidrofóbica. O tratamento térmico produz partículas de óxido férrico encapsuladas em um fino filme de silicona, que está quimicamente ligado ao óxido. Esses filmes, como já discutido, possuem caráter hidrofóbico e, portanto, maior afinidade por solventes apolares.

III.4.2 - Análise por espectroscopia no infravermelho

De maneira análoga ao que ocorre no processo de siliconização de lâminas de vidro (Seção III.3) o revestimento de silicona sobre o óxido férrico não pode ser removido da superfície das partículas por extração com solventes. Na Figura III.28 são mostrados os espectros na região do infravermelho do óxido férrico compósito, do óxido férrico original e do resíduo que se obteve ao se evaporar o solvente que foi utilizado para se realizar a sexta etapa de extração (Seção II.4) do revestimento de silicona. Por esses espectros, podemos constatar que o óxido compósito apresenta todas as bandas de absorção características das siliconas,

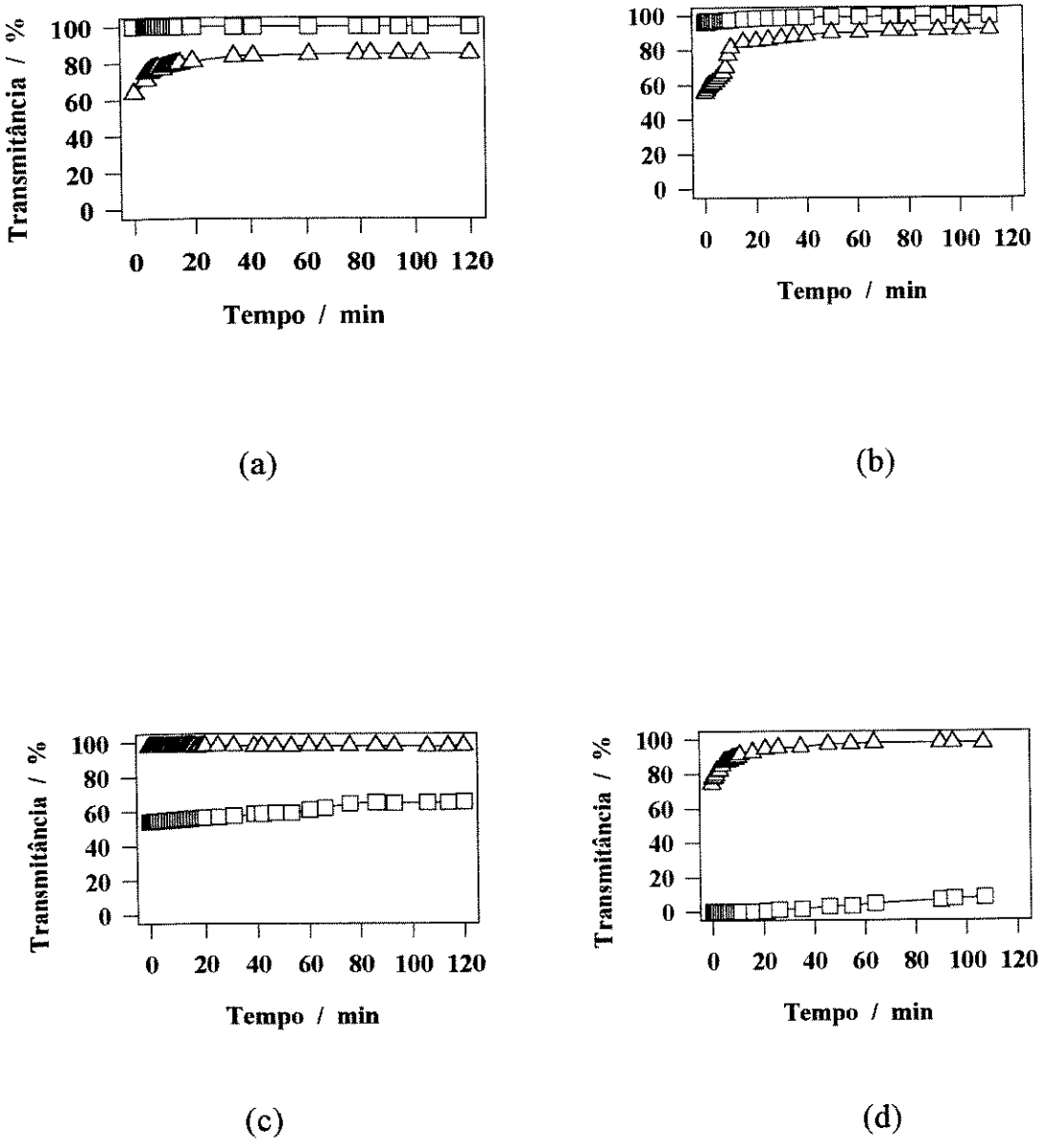


Figura III.27 - Transmitância, na região do visível, do sobrenadante de dispersões de (□) óxido férrico comercial e de (Δ) óxido férrico revestido com silicona em (a) n-heptano, (b) tetracloreto de carbono, (c) solução a 1% de laurilsulfato de sódio e (d) acetona, em função do tempo de repouso.

cujas bandas na região entre 1300 e 400 cm^{-1} são: a 1260, a 1110-1000 e a 800 cm^{-1}. Evidentemente, essas absorções não estão presentes no espectro do óxido férrico original. Além disso, essas bandas também não são encontradas no resíduo obtido ao se evaporar o tolueno que foi utilizado na sexta etapa de extração do óleo de silicona que não tenha reagido com a superfície do óxido. Ainda, as bandas na região entre 600-400 cm^{-1} atribuídas à vibração Fe–O [115; 116], mostram uma clara modificação em seus perfis e o deslocamento dos máximos de absorção, o que pode ser explicado por uma modificação no ambiente químico dos átomos de

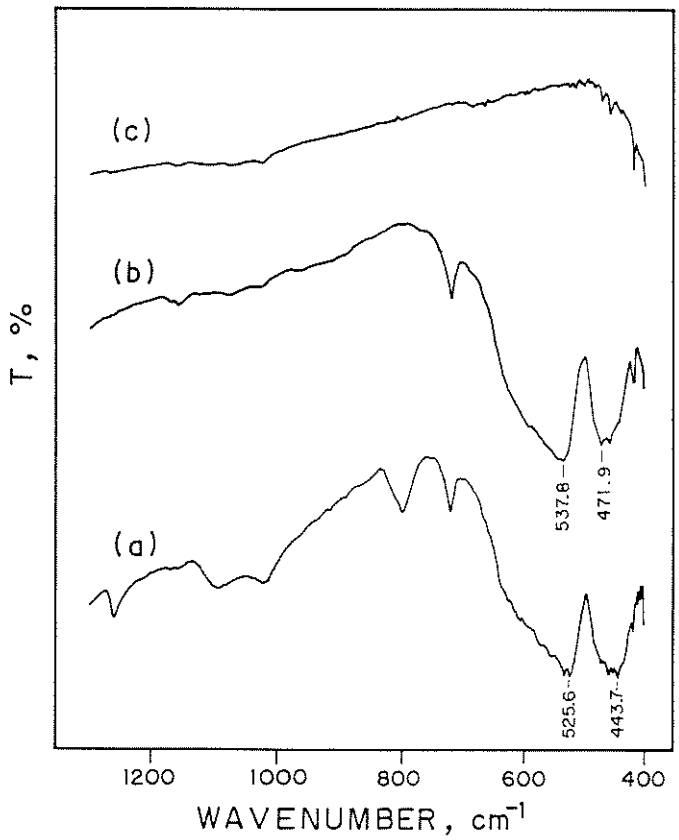


Figura III.28 - Espectro na região do infravermelho de (a) óxido férrico modificado com silicona; (b) óxido férrico original e (c) resíduo da evaporação de solução obtida na última etapa de extração que se faz na preparação do óxido férrico modificado.

ferro e de silício, podendo inclusive ser atribuído à presença de ligações Fe–O–Si. Podemos concluir que a silicona está quimicamente ligada à superfície dos óxidos, mesmo sem uma evidência direta, como uma absorção na região entre 900 e 950 cm^{-1} que caracterizaria o grupo Fe–O–Si. Provavelmente, a principal dificuldade na detecção dessa absorção seja a falta de sensibilidade da técnica para uma quantidade pequena desses sítios, uma vez que eles se encontram apenas na interface partícula-polímero [117].

Os óxidos de titânio original e compósito também foram analisados por espectroscopia de infravermelho, cujos espectros estão na Figura III.29. A região abaixo de 1.000 cm^{-1}, associada às absorções da ligação Ti–O [118] e que seria útil para caracterizar a formação de ligações Ti–O–Si, que absorve a 950 cm^{-1} [119] não pôde ser bem resolvida por essa técnica. Entretanto, a presença dos sinais de absorção que são característicos das siliconas, no óxido de titânio compósito, mesmo após a exaustiva extração com o solvente, indica que houve a formação de ligações químicas entre o polímero e as partículas do óxido.

Outra constatação desse par de espectros é a modificação no perfil das bandas na região entre 3000 e 3500 cm^{-1}, associada ao estiramento da ligação O–H. Sua presença no óxido de titânio original pode ser considerada normal, já que esse material não passou por qualquer tratamento antes de ser submetido ao revestimento com silicona. Entretanto, essa banda é mais intensa no espectro do óxido de titânio compósito. Podemos fazer duas suposições: (i) ocorreu adsorção de parte da água que é resultante da decomposição do polidimetilsiloxano; (ii) que ocorreu a formação de grupos OH na cadeia do polímero, durante as reações induzidas pelo aquecimento, em uma escala mais acentuada que ocorreu em outros óxidos.

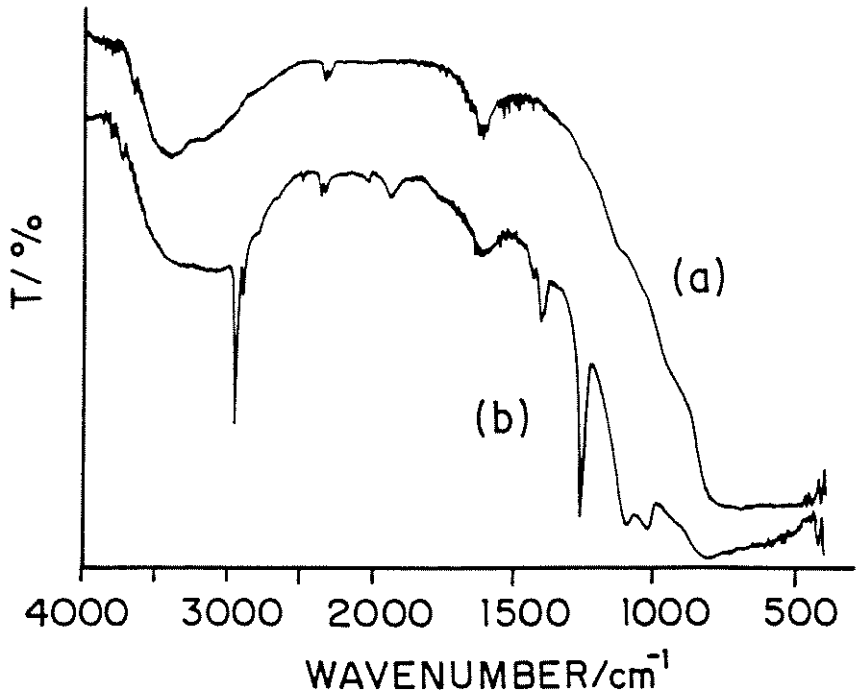


Figura III.29 - Espectro na região do infravermelho de (a) óxido de titânio original e (b) óxido de titânio modificado com silicona

III.4.3 - Microscopia eletrônica de transmissão

Foram obtidas micrografias de transmissão das amostras de Fe_2O_3, TiO_2 e Al_2O_3 revestidos com silicona. As micrografias estão apresentadas nas Figuras III.30-32, respectivamente. A Figura III.30 é uma micrografia do compósito Fe_2O_3/PDMS. Pode-se observar uma região mais clara, dispersa por todo o material, que interliga e envolve áreas mais escuras. A região mais clara corresponde ao filme do polímero, que foi formado durante o aquecimento a 280°C, por uma hora, de óleo de silicona de 1000 cSt, enquanto que as áreas mais escuras correspondem às partículas de óxido férrico.

A Figura III.31 é uma micrografia do compósito TiO_2/PDMS. Pode-se observar que na superfície do material e entre algumas partículas, existe uma região mais clara que pode ser atribuída ao filme de silicona. Além disso, pode-se

Figura III.30- Micrografia eletrônica de transmissão de óxido férrico revestidos com silicona.

observar a presença de uma região esférica e clara, que podem ser atribuídas a pequenas gotas de óleo que reticularam na superfície das partículas de óxido de titânio.

A Figura III.32 é uma micrografia do compósito Al_2O_3/PDMS. Nessa micrografia a camada de silicona sobre a partícula de óxido de alumínio é bastante evidente. Comparando as três micrografias notamos uma tendência de formação de aglomerados de partículas que é mais evidente nas de óxido de titânio, com o polímero ocupando os interstícios e a superfície. Por outro lado, no compósito com óxido férrico há uma massa de polímero que ocluiu partículas. No óxido de alumínio, provavelmente por apresentar partículas com dimensões maiores, há um fino filme que as recobre. Assim, as morfologias dos compósitos são bastante diferentes e variam com o tamanho e a natureza das partículas.

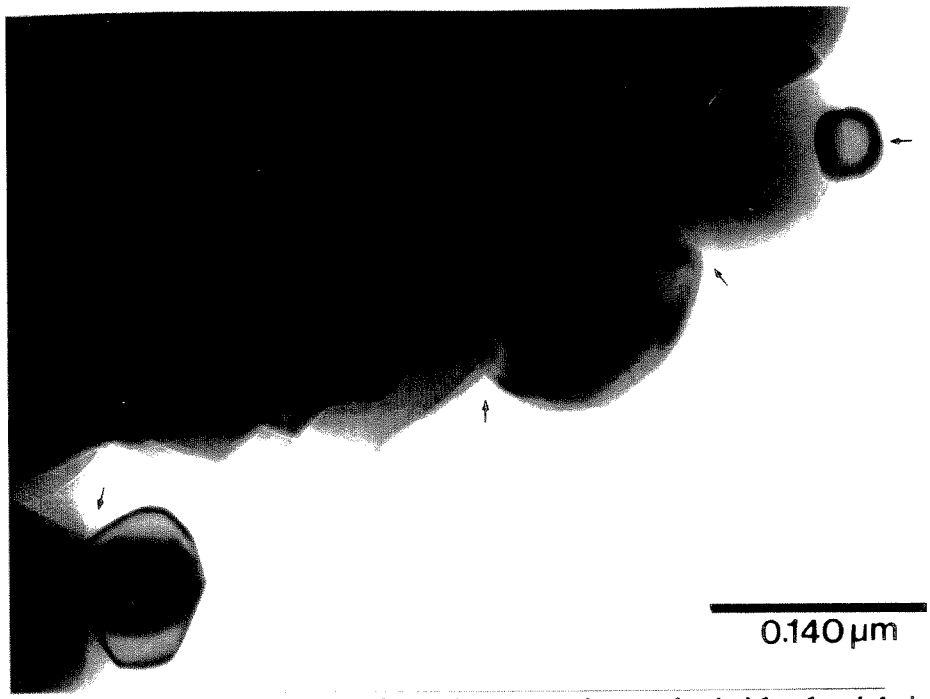


Figura III.31 - Micrografia eletrônica de transmissão de óxido de titânio revestido com silicona.

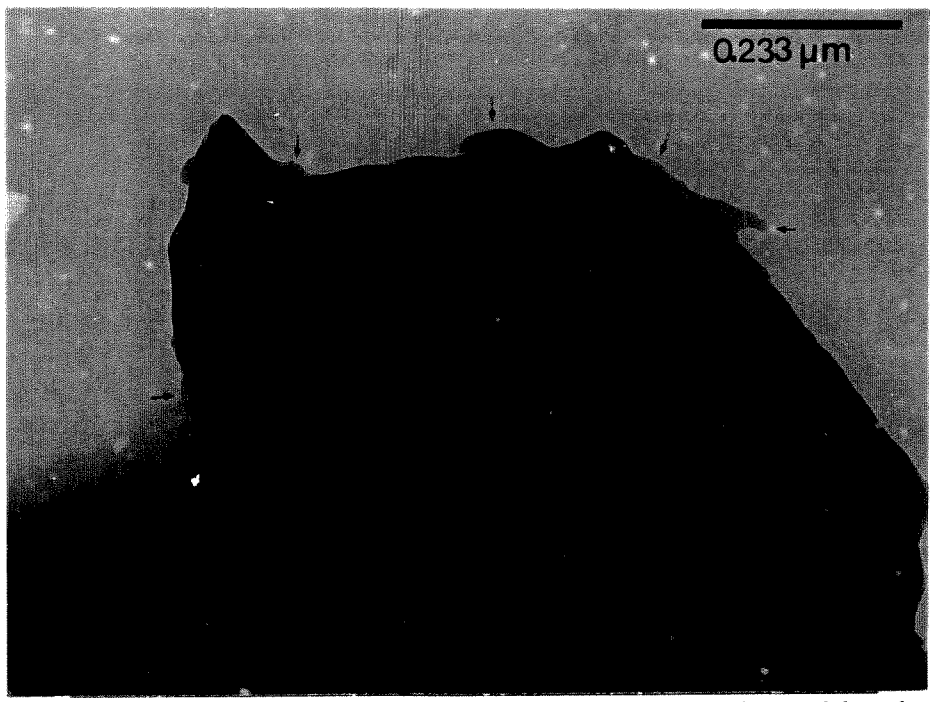


Figura III.32 - Micrografia eletrônica de transmissão de óxido de alumínio revestido com silicona.

III.5 - Comportamento de suspensões de sólidos inorgânicos em óleo de silicona durante aquecimento sobre superfície de vidro

Nesta etapa do trabalho, suspensões de óxidos de alumínio, de titânio e férrico em óleo de silicona de 1000 cSt foram espalhadas sobre lâminas de vidro e aquecidas a 280°C por uma hora, seguido de extração em soxhlet por três horas. O comportamento de suspensões preparadas com sílica e com carbonato de cálcio também foi analisado. As suspensões preparadas com essas cinco substâncias são estáveis por horas, decantando muito lentamente, devido à viscosidade do óleo de silicona. Mesmo assim, o espalhamento das suspensões sobre as lâminas de vidro foi realizado imediatamente após suas preparações, visando assegurar maior uniformidade na distribuição das partículas no óleo e sobre as lâminas de vidro.

Além das suspensões descritas no parágrafo anterior, foram preparadas suspensões com um outro óxido férrico proveniente da decomposição térmica de pentacarbonilferro, que é um líquido completamente miscível com o óleo de silicona. A formação de óxido férrico no interior do óleo de silicona, por esse procedimento, produz um novo material com viscosidade ligeiramente superior à do óleo de silicona original e coloração marrom-escura. Foram utilizados óleos modificados pela incorporação de duas quantidades diferentes de óxido férrico: 0,010g e 0,167g de óxido por grama de óleo de silicona.

A Figura III.33 representa as quantidades das suspensões que permaneceram aderidas sobre as lâminas de vidro, após o aquecimento a 280°C por uma hora e após a extração com tolueno em soxhlet por três horas. Pode-se observar que as perdas de massa provocadas pelo simples aquecimento são significativamente menores nas sete dispersões do que no óleo de silicona original. Isso significa que a formação de oligômeros que poderiam vaporizar durante o aquecimento não ocorre ou é bastante reduzida. Por outro lado, quando o material

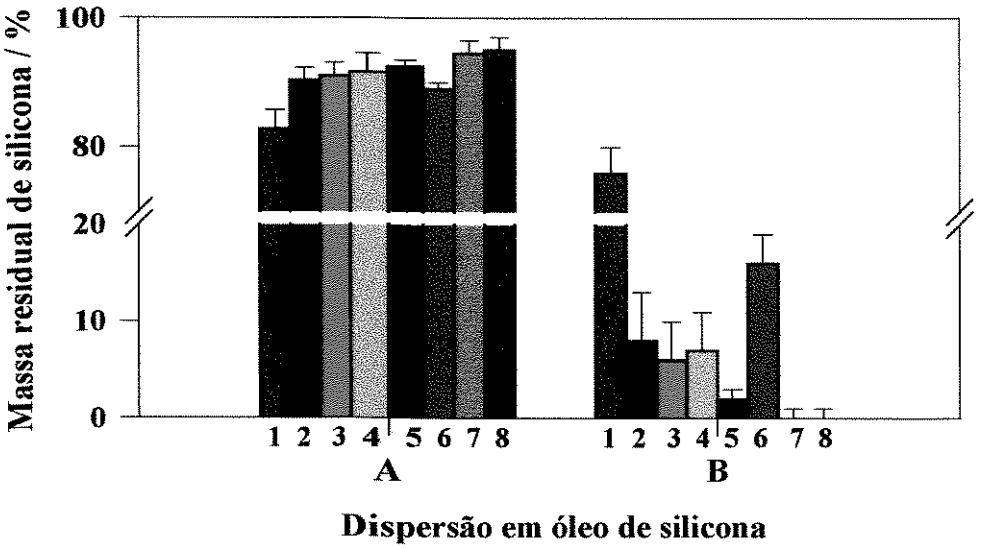


Figura III.33- Massa residual de dispersões em silicona. (A): após aquecimento a 280°C por uma hora; (B): após extração com tolueno em soxhlet por três horas. 1 = óleo de silicona de 1000 cSt original; 2 = SiO_2; 3 = Fe_2O_3; 4 = Al_2O_3; 5 = TiO_2; 6 = $CaCO_3$ e 7 = Fe_2O_3 (0,010g/g de óleo) e 8 = Fe_2O_3 (0.167g/g de óleo) provenientes da decomposição térmica de $Fe(CO)_5$.

aquecido é extraído com tolueno, podemos constatar que as quantidades de materiais que permanecem aderidas às superfícies das lâminas de vidro são menores nas dispersões do que no óleo original. Assim, quando se aquece apenas óleo de silicona na superfície das lâminas de vidro ocorre a formação de oligômeros que vaporizam durante o aquecimento e são extraídos pelo tolueno, mas ocorre, também, a reticulação e reação com a superfície do vidro, já que se obtém um filme quimicamente aderido ao vidro, no final do processo. Quando se aquece as suspensões, ocorre vaporização em menor escala, mas a maior parte da dispersão depositada sobre o vidro é extraída com tolueno. Podemos concluir que

os centros reativos da silicona, que foram induzidos termicamente, são desativados ou sofrem apenas reações com a superfície das partículas. De fato, a estabilidade de poli(dimetilsiloxano) em temperaturas de 270°C é aumentada quando se acrescentam Fe_2O_3 ou Al_2O_3 ao polímero, uma vez que esses óxidos "não apenas transformam os centros reativos em complexos estáveis, mas, também, neutralizam impurezas de ácidos ou de bases que possam ocorrer no polímero" [113]. Esses resultados são ainda mais evidentes nas dispersões de óxido férrico proveniente da decomposição térmica de pentacarbonilferro. Nesse sistema, embora o ângulo de contato com água, na interface sólido/ar, seja maior que 90°, as variações nas massas das lâminas de vidro, após a extração com tolueno, são inferiores a ± 0,01 mg. Podemos concluir que nesse sistema o óxido férrico foi mais eficiente não apenas em prevenir a despolimerização, mas também em suprimir a formação de reticulação entre as moléculas do polímero. Provavelmente, isso ocorra porque a decomposição do pentacarbonilferro produz partículas de Fe_2O_3 no interior do óleo de silicona que estão mais uniformemente distribuídas na matriz do polímero, quando comparadas às partículas das demais suspensões.

Na Figura III.34 estão apresentadas as massas de dispersões de óxidos comerciais de alumínio, titânio e férrico, em óleo de silicona de 1000 cSt, que permaneceram aderidas sobre as lâminas de vidro, após aquecimento a 280°C por uma hora (1) e extração com tolueno em soxhlet por três horas (2). As dispersões forma colocadas sobre as lâminas de vidro e centrifugadas (conjunto A), ou espalhadas de modo a se obter uma camada de 30 μm (conjunto B) e 100 μm (conjunto C) de espessura ou simplesmente gotejadas (conjunto D) sobre as lâminas e deixadas em repouso para que o recobrimento ocorresse pelo escoamento devido à gravidade. O espalhamento por centrifugação é a técnica que fornece um recobrimento mais homogêneo e com maior reprodutibilidade; por outro lado, é a que fornece uma camada de suspensão com menor espessura. Além disso, durante

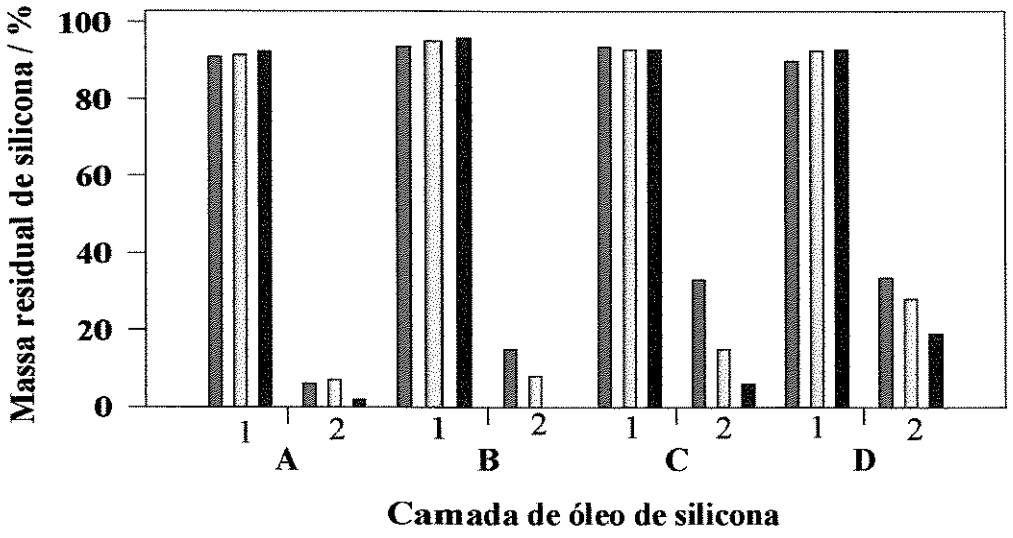


Figura III.34 - Fração de massa residual de dispersões de Fe_2O_3, Al_2O_3 e TiO_2, em óleo de silicona, sobre lâminas de vidro. Após aquecimento (1) e extração (2); em função da espessura inicial da camada de óleo de silicona. A = lâminas centrifugadas (filme fino), B = 30 μm, C = 100 μm e D = gotas de óleo (espalhado pela ação da gravidade).

a centrifugação há a tendência das partículas em suspesão depositarem-se na superfície da lâmina de vidro. Quando se depositam gotas das suspensões com pipetas Pasteur, obtêm-se camadas bastante espessas sobre as lâminas de vidro. Podemos observar que a quantidade de suspensão que permanece aderida ao vidro aumenta com o aumento da espessura da camada inicial de material utilizado. Esse fato não foi observado com o óleo de silicona original, cuja massa que permanece aderida ao vidro aumenta com o aumento da massa inicial; a porcentagem de massa que permanece aderida ao vidro, entretanto, é constante, dentro do erro experimental (Figura III.19).

O óleo de silicona e uma suspensão de óxido férrico comercial nesse óleo apresentam comportamentos distintos quando submetidos a aquecimento: (*i*) a suspensão vaporiza pouco; inicialmente, sua viscosidade aumenta; posteriormente, continuando o aquecimento obtém-se uma borracha de silicona, de coloração avermelhada, ou seja, da cor do óxido utilizado; (*ii*) o óleo de silicona original vaporiza continuamente e produz resíduos de sílica quando o tempo de aquecimento é prolongado. Podemos concluir que durante o aquecimento das suspensões sobre as lâminas de vidro ocorrem reações entre o poli(dimetilsiloxano) e as partículas e entre o PDMS e o vidro, sendo que essas em menor escala do que aquelas. Além disso, a reticulação que ocorre entre as cadeias do polímero é reduzida na presença do óxido, sendo que os pontos que passam a ter maior atuação como reticuladores são as superfícies das partículas. Assim, quando as camadas de PDMS/partículas são finas elas estarão pouco ligadas às lâminas e serão mais facilmente removidas por extração com o solvente. Por outro lado, as camadas mais espessas (por não terem sido centrifugadas) oferecem uma resistência maior ao despregamento da superfície das lâminas, pois além da própria resistência mecânica do filme, há uma maior área de contato entre o polímero e a superfície da lâmina de vidro, já que a quantidade de partículas em contato com a lâmina é menor. Uma representação desse modelo, aqui proposto, é apresentada na Figura III.35.

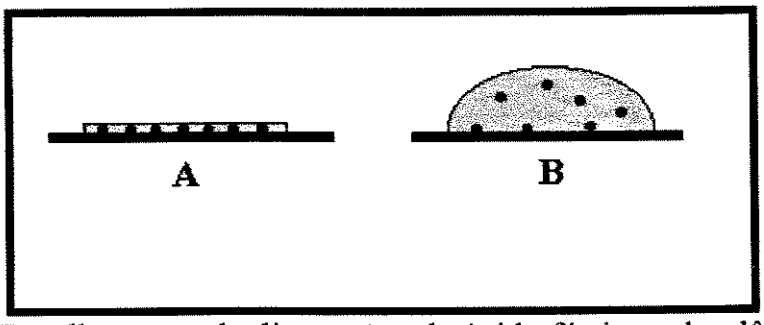


Figura III.35 - Espalhamento de dispersões de óxido férrico sobre lâminas de vidro: (A) sistema centrifugado e (B) gotas espalhadas por gravidade. A área de contato do polímero com a lâmina é maior em (B).

III.6 - A reação interfacial

A facilidade com que ocorre a ciclização de oligômeros de siloxanos, favorece a ruptura de cadeias em polisiloxanos lineares ou reticulados [20]; além disso, trocas inter e intramoleculares de ligações químicas tendem a ocorrer constantemente em polisiloxanos, com ou sem a submissão a uma solicitação térmica e/ou mecânica [2] e são responsáveis pela preservação macromolecular, quando o material é aquecido ou submetido a esforço. A preservação da borracha de silicona pelos óxidos e a interação com a superfície do vidro, durante o aquecimento, envolve a formação de novas ligações químicas onde, além das trocas de ligações de cadeias siloxânicas, também ocorre troca de ligações químicas com a superfície do óxido, resultando na formação de, ao invés de oligômeros, ligações químicas entre as cadeias do polímero e aquelas superfícies.

Existe uma sobreposição das faixas de temperaturas em que ocorrem as reações de degradação termoxidativa e despolimerização (cisão da cadeia principal), na temperatura utilizada neste trabalho (280°C) predomina o processo termoxidativo [41] que resulta no aumento da densidade de reticulação. Esta tese verifica essa afirmação através de experimentos de análises térmicas (seção III.1.3), intumescimento com tolueno (seção III.1.6) e ensaios mecânicos (seção III.1.7). O processo de degradação termoxidativa do polímero ocorre mediante a formação de hidroperóxido, inicialmente, seguida da formação de metanal, que é eliminado, concomitante à formação de grupos silanóis. A formação desse grupos, na termoxidação, é o primeiro passo para o processo de despolimerização, uma vez que os grupos silanóis formados podem reagir muito rapidamente uns com outros [31]. Assim, mais importante do que as trocas intermoleculares que podem ocorrer, é que os grupos silanóis por serem bastante reativos entre si, possibilitam a ocorrência de reações entre esses grupos do polímero e grupos semelhantes da superfície dos óxidos, principalmente, se esses óxidos estiverem muito bem

distribuídos na matriz do polímero, como ocorre quando da geração *in situ* do óxido férrico na borracha ou no óleo de silicona. A Figura III.36 representa a reação que pode ocorrer durante a termoxidação do poli(dimetilsiloxano): inicialmente, grupos hidroperóxidos são formados e pela liberação de metanal resultam em silanóis; esses grupos por reação intermolecular ou intramolecular, com outros grupos silanóis, produzem reticulação ou oligômeros cíclicos, respectivamente; por outro lado, pode ocorrer, também, reação com grupos OH de superfícies de óxidos e de vidros.

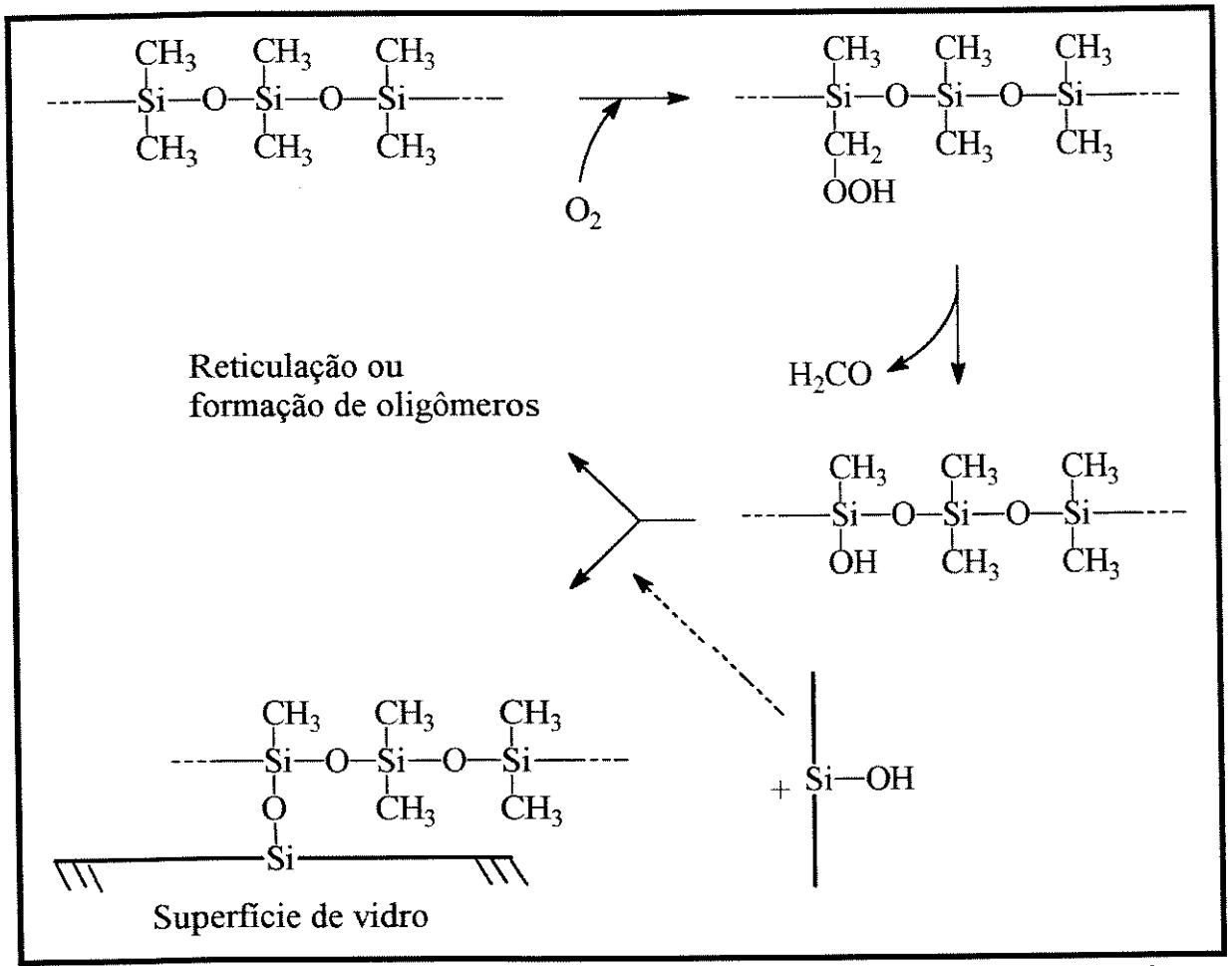


Figura III.36 - Equações simplificadas para representar as reações que podem ocorrer na termoxidação de PDMS, com a conseqüente ligação à superfícies de vidro.

Na literatura encontram-se inúmeros trabalhos que relatam processos para a obtenção de partículas inorgânicas revestidas com um polímero orgânico. Novas descobertas sobre o encapsulamento de partículas em polímeros sempre têm perspectivas de aplicações. Entretanto, há a necessidade, na maioria das situações, de bons agentes de acoplamento entre a matriz polimérica e a partícula inorgânica [120]. O campo dos nanocompósitos é um exemplo onde nota-se a preocupação em se realçar as propriedades dos polímeros, estendendo suas utilidades, pela aplicação de reforço em escala molecular ou nanométrica, ao invés da convencional utilização de partículas como carga [121].

A grande vantagem da utilização do sistema estudado em nosso trabalho reside no fato de que os materiais de partida (borrachas e fluidos de silicona), tanto para a obtenção de compósitos do tipo partícula/revestimento com polisiloxanos, quanto para a obtenção de compósitos inorgânicos/revestimentos inorgânicos (já que o produto final da decomposição das siliconas é a sílica) são polímeros estáveis, sem terminações ou grupos reativos especialmente preparados para atuarem como agentes de ligação ou acoplamento ("coupling") e de manuseio seguro, ao contrário de outros materiais ou sistemas descritos na literatura [120; 122 - 124], em que as substâncias de partida são bastante reativas e mesmo perigosas.

Avaliamos como muito promissora a possibilidade de utilização do sistema estudado neste trabalho na geração de revestimentos estáveis em partículas de óxidos inorgânicos, com vistas à obtenção de novos sistemas multifásicos que tenham interesses como materiais e que possam vir a ser utilizados como novos compósitos. Nessa linha de trabalho, recentemente foi demonstrado que as siliconas podem ser utilizadas na obtenção de pós compósitos com óxido férrico, óxido de titânio e carbonato de cálcio [125].

IV - CONCLUSÃO

Polidimetilsiloxano (PDMS) estável, nas formas de óleo ou borracha produzidos industrialmente, aquecido em temperaturas superiores a 250°C, na presença de sólidos inorgânicos (Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3 e vidros de silicato) produz materiais bifásicos em que as fases estão covalentemente ligadas.

Compósitos de borracha de PDMS e óxido férrico podem ser obtidos por sorção, seguida de termólise e oxidação de pentacarbonilferro. Os compósitos obtidos por esse procedimento apresentaram maior resistência à compressão que a borracha de PDMS, após aquecimento a 300°C. A presença desse óxido disperso na matriz da borracha a estabiliza em temperaturas inferiores a 300°C, mas acelera a sua decomposição acima dessa temperatura.

Partículas inorgânicas (Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3) e vidros de silicato podem ser revestidos com um filme de PDMS, por aquecimento desses sólidos a 280°C por uma hora na presença de óleo de PDMS. As superfícies passam de hidrofílicas a hidrofóbicas e o revestimento não pode ser extraído com tolueno quente.

A espectroscopia de RMN de ^{29}Si da borracha de PDMS e do compósito de borracha de PDMS com TiO_2 ou Al_2O_3 mostrou a formação de silício com diferentes funcionalidades nos três materiais. Por microscopia eletrônica de transmissão observou-se a formação de um filme de polímero, que interliga e envolve as partículas dos sólidos. Esses resultados demonstram que os revestimentos de partículas inorgânicas com PDMS são filmes de borracha reticulada, quimicamente ligados à superfície das partículas.

V - BIBLIOGRAFIA

[1] G. Whitesides. What will chemistry do in the next twenty years?. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 109-1218.

[2] L. H. Sperling. "Introduction to Physical Polymer Science". John Wiley & Sons Ed., New York, 2$^{and.}$ Ed.(1985).

[3] F. W. Billmeyer Jr. "Textbook of Polymer Science", John Wiley & Sons Ed., New York, 3$^{th.}$ Ed., 1984.

[4] D. K. Felbeck e A. G. Atkins. "Strength and Fracture of Engineering Solids". Prentice-Hall Inc. Ed., New Jersey, 1984.

[5] J. F. Shackelford. "Introduction to Materials Science for Engineers". Prentice-Hall Inc. Ed., New Jersey, 1996.

[6] W. D. Callister Jr. "Materials Science and Engineering - an Introduction". John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994.

[7] T. J. Barton, P. Boudjouk. "Silicon-Based Polymer Science a Comprehensive Resource". J. M. Zeigler e F. W. G. Fearon, Editores, Cap. 1, 1990.

[8] K. Beshah, J. E. Mark, J. L. Ackerman. Characterization of PDMS model junctions and networks by solution and solid-state silicon-29 NMR spectroscopy. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **24** (1986) 1207-1225.

[9] B. Hardman, A. Torkelson. Silicones. *Encyclopeadia of Polymer Science Engineering*, **15** (1985) 204-308.

[10] E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, J. C. Saam. Silicone Elastomer Developments 1967-1977. *Rubber Chemistry Technology.*, **52** (1979) 438-525.

[11] H. K. Lichtenwalner, M. N. Sprung. Silicones. *Encyclopedia of Polymer Science Engineering*, **12** (1985) 464-569.

[12] P. G. Bork, C. W. Roush. "Vulcanization of Elastomers. Principles and Pratice of Vulcanization of Commercial Rubbers". G. Allinger e I. J. Sjothum Ed., Cap. 11 (1978).

[13] T. C. Kendrick, B. Parbhoo, J. W. White. "The Chemistry of Organic Silicon Compounds". S. Patai e Z. Rappoport Ed. John Wiley & Sons Inc., Cap. 21 (1989) 1289-1359.

[14] K. E. Polmanteer. "Handbook of Elastomers - New Developments and Technology", New York, cap. 17 (1988).

[15] L. H. M. Torres, Dow Corning do Brasil Ltda., 1992 - comunicação pessoal.

[16] Norma ASTM D-883.

[17] W. Patnode, D. F. Wilcock. Methylpolysiloxanes. *Journal of American Chemistry Society*, **68** (1946) 358-363.

[18] G. Liptay, J. Nagy J. C. Weis, A. B. Kuszmann. Thermoanalytical investigations of silicone rubber polymers and silicone. *Journal of Thermal Analysis*, **32** (1987) 1421-1433.

[19] M. Blazsó, E. Gál, N. N. Makarova. Thermal Decomposition and Rearrangement of branched methylsiloxane oligomers. *Polyhedron*, **2**(6) (1983) 455-458.

[20] M. Zeldin, B. R. Qian, S. J. Chol. Mechanism of thermal depolymerization of trimethylsiloxy-terminated polydimethylsiloxane. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **21** (1983) 1361-1369.

[21] M. Blazsó, T. Székely, N. N. Makarova. Thermal decomposition of cyclolinear and cyclic methylsiloxane polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **23** (1985) 2589-2599.

[22] T. H. Thomas, T. C. Kendrick. Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. thermal degradation in controlled atmospheres. *Journal of Polymer Science: Part A-2*, 7 (1969) 537-549.

[23] L. Y. Fu, X. Y. Xia, X. D. Peng, L. G. Liang. Surface reaction of particulate silica with polydimethylsiloxanes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **19** (1981) 3069-3079.

[24] W. Botter Jr., R. F. Soares, F. Galembeck. Interfacial Reaction and self-adhesion of polidimethylsiloxanes. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **6**(7) (1992) 791-805.

[25] L. G. Blomberg. Contemporary capillary columns for gas chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*. **7** (1984) 232-244.

[26] C. A. P. Leite, R. F. Soares, M. C. Gonçalves, F. Galembeck. Surface dynamics of polydimethylsiloxane rubber. *Polymer*, **35**(15) (1994) 3173-3177.

[27] C. A. P. Leite, S. Castro, R. F. Soares, F. Galembeck. Termoplasticidade e Reatividade de Siliconas. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. **4** (1995) 23-28.

[28] M. Ikeda, T. Nakamura, Y. Nagase, K. Ikeda e Y. Sekine. Thermal degradation of poly[(tetramethyl-p-silphenylene) siloxane]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **19** (1981) 2595-2607.

[29] M. Verzele, F. David, M. Van Roelenbosch, G. Diricks, P. Sandra. *In situ* gummification of methylphenylsilicones in fused-silica capillary columns. *Journal of Chromatography*, **279** (1983) 99-102.

[30] W. A. Que, P. P. Wickramanayane. "Bonded phases" from cyclic organosilicons for gas and liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, **200** (1980) 3-13.

[31] A. N. Gent, P. Vondrácek. Spontaneous adhesion of silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, **27** (1982) 4357-4364.

[32] A. F. Bulkin, V. S. Papkov, A. K. Klimov, N. L. Lifhitz, A. A. Zhdanov, G. L. Slonimskii. The kinetics of inhibited oxidation of cerium-containing polydimethylsiloxane. *Vysokomololecular Soyed.*, **A26** (1984) 176-181.

[33] J. E. Mark, G. S. Sur. Reinforcing effects from silica type fillers containing hydrocarbon groups. *Polymer Bulletin*, **14** (1985) 325-329.

[34] Y. P. Ning, J. E. Mark. Treatment of filler-reinforced silicone elastomers to maximize increases in ultimate stregth. *Polymer Bulletin*, **12** (1984) 407-411.

[35] S. B. Wang, J. E Mark. *In-situ* precipitation of reinforcing titania fillers. *Polymer Bulletin*, **17** (1987) 271-277.

[36] S. Liu, J. E. Mark. Precipitation of iron oxide filler particles into an elastomer. *Polymer Bulletin*, **18** (1987) 33-37.

[37] W. H. Dickstein, R. L. Siemens, E. Hadziioannou. Dynamic mechanical and thermogravimetric analyses of the effect of ferric oxide on the thermaloxidative degradation of silicone rubber. *Thermochimica Acta*, **166** (1990) 137-145.

[38] H. Ishida, J. Dunkers. Reaction of polysiloxanes and iron 2-ethylhexoate. *Polymer*, **33**(18) (1992) 3841-3847.

[39] M. T. Bryk, I. A. Varavko, O. D. Kurilenko. Thermal polycondensation of diphenylsilanediol containing oxides of titanium, iron, cobalt or copper. *Vysokomololecular Soyed.*, **A17** (1975) 2434-2440.

[40] G. S. Sur, J. E. Mark. Some reinforcing characteristics of iron-based fillers. *Polymer Bulletin*, **18** (1987) 369-375.

[41] S. J. Clarson, J. E. Mark. Reinforcement of a non-crystallizable elastomer by the precipitation *in situ* of silica. *Polymer Communications*, **28** (1987) 249-251.

[42] L. Garrido, J. E. Mark, C. C. Sun, J. L. Ackerman, C. Chang. NMR characterization of elastomers reinforced with in situ precipitated silica. *Macromolecules*, **24**(14) (1991) 4067-4072.

[43] S. Ross, N. Nguyen. Interactions of poly(dimethylsiloxane) with Lewis bases. *Langmuir*, **4**(5) (1988) 1188-1193.

[44] S. Ross, G. Nishioka. Monolayer studies of silica/polydimethylsiloxane dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **65**(2) (1978) 216-224.

[45] J. D. LeGrange, J. L. Markham. Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica. *Langmuir*, **9**(7) (1993) 1743-1753.

[46] B. I. Tul'bovich, E. I. Primak. Adsorption of polydimethylsiloxane from n-hexane solutions on silica fillers. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **43**(4) (1969) 531-533.

[47] A. Patel, T. Cosgrove, J. A. Semlyen. Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 30. Adsorption studies on silica in solution. *Polymer*, **32**(7) (1991) 1313-1317.

[48] B. V. Ashmead, M. J. Owen. Adsorption of polydimethylsiloxanes from solution on glass. *Journal of Polymer Science: Part A-2, Polymer Physics Edition*, **9** (1971) 331-343.

[49] T. Cosgrove, C. A. Prestidge, B. Vincent. Chemisorption of linear and cyclic polydimethylsiloxanes on alumina studied by Forier-transform infrared spectroscopy. *Journal of Chemical Society Faraday Translation*, **86**(9) (1990) 1377-1382.

[50] F. Sun, D. W. Grainger, D. G. Castner, D. K. L. Scampavia. Adsorption of ultrathin films of sulfur-containing siloxane oligomers on gold surfaces and their *in situ* modification. *Macromolecules*, **27** (1994) 3053-3062.

[51] K. J. Hüttinger, S. Höhmann-Wien, G. Krekel. A method for the determination of the acid-base interactions and the work of adhesion at a solid-liquid interface. *Journal Adhesion Science and Technology*, **6**(3) (1992) 317-331.

[52] M. L. Lee, B. W. Wright. Preparation of glass capillary columns for gas chromatography. *Journal of Chromatography*, **184** (1980) 235-312.

[53] S. Wischnitzer. "Introduction to Electron Microscopy". Pergamon Press, 1981.

[54] E. L. Thomas. "Electron Microscopy". Em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. **5** (1986) 645-687.

[55] J. I. Goldstein. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Plenum Press, New York, 1984.

[56] L. C. Sawyer, D. T. Grubb. "Polymer Microscopy". Chapman & Hall, New York, 1987.

[57] H.J. Kestenbach, N.C.P.S. Nocite, R. Gregório, J. Loos, J. Petermann. Resolução lamelar num novo microscópio eletrônico de varredura. *Polímeros - Ciência e Tecnologia*, 7(1) (1997) 58-66.

[58] D.A. Loy, G.M. Janison, B.M. Baugher, S.A. Myers, R.A. Assink, K.J. Shea. Sol-gel synthesis od hybrid organic-inorganic materials. Hexylene and phenylene-bridged polysiloxanes. . *Chemistry of Materials*, **8** (1996) 656-663.

[59] R. F. Soares, C. A. P. Leite, W. Botter Jr., F. Galembeck. Inorganic particle coating with polydimethylsiloxane. *Journal of Applied Polymer Science*, **60** (1996) 2001-2006.

[60] M. Kojima, J.H. Magill, J.S. Lin, S.N. Magonov. Structure and morphology of biaxially oriented films of polyethylenes. *Chemistry of Materials*, **9** (1997) 1145-1153.

[61] N.S. Kommareddi, M. Tata, V.T. John, G.L. McPherson, M.F. Herman. Synthesis of superparamagnetic polymer-ferrite composites using surfactant microstructures. . *Chemistry of Materials*, **8** (1996) 801-809.

[62] C.L. Jackson, B.J. Bauer, A.I. Nakatani, J.D. Barnes. Synthesis of hybrid organic-inorganic materials from interpenetranting polymer network chemistry. *Chemistry of Materials*, **8** (1996) 727-733.

[63] R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill. "Spectrometric Identification of Organic Compounds". John Wiley & Sons Ed., New York, 4$^{th.}$ Ed. 1981.

[64] E. A. Williams. "The Chemistry of Organic Silicon Compounds". S. Patai e Z. Rappoport Ed. John Wiley & Sons Ltda., New York, Cap. 8 (1989) 511-554.

[65] V. M. S. Gil, C. F. G. C. Geraldes. "Ressonância Magnética Nuclear. Fundamentos, Métodos e Aplicações". Fundação Caloustre Gulbenkian, Lisboa, 1987.

[66] M. Mehring. "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids". Spring-Verlag, New York, 1976.

[67] D. E. Williams. "Analysis of Silicones". A. Lee Smith Ed., **41**, cap. 11 (1974) 287-323.

[68] G. Engelhardt, H. Jancke, E. Lippmaa, A. Samoson. Struture investigations of solid organosilicon polymers by high resolution solid state ^{29}Si NMR. *Journal of Organometallic Chemistry*, **210** (1981) 295-301.

[69] F. Rodrigues. "Principles of Polymer Systems". Mc Graw-Hill Book Co., 2$^{and.}$ Ed. (1982).

[70] D.W. Hadley, I.M. Ward. Mechanical properties. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". **9** (1987) 379-465.

[71] D. R. Anderson. "Analysis of Silicones". A. Lee Smith Ed., **41**, cap. 10 (1974) 247-286.

[72] A. Lee Smith, D. R. Anderson. Vibrational Spectra of Me_2SiCl_2, Me_3SiCl, $Me_3SiOSiMe_3$, $(Me_2SiO)_3$, $(Me_2SiO)_4$, $(Me_2SiO)_X$, and Their Deuterated Analogs. *Applied Spectroscopy*, **38**(6) (1984) 822-834.

[73] G. E. P.Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter. "Statistics for Experimenters", Wiley Interscience, New York, 1987, cap. 10.

[74] J. Hildebrand, R. Scott. "The Solubility of Nonelectrolytes". Reinhold Ed., 3ª. edição, New York, 1949.

[75] J. A. Anderson. *Journal of Chemical Society*. (1936) 1283.

[76] F. A. Cotton, G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry". John Wiley & Sons Ed., New York (1980).

[77] J. Brandrup, E. H. Immergut Ed. "Polymer Handbook", 2ª. ed., A Wiley-Interscience Publication, New York, 1975, p. IV-358.

[78] F. Galembeck. Sorption of iron pentacarbonyl in teflon. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **16** (1978) 3015-3017.

[79] F. Galembeck, S. E. Galembeck, H. Vargas, C. A. Ribeiro, L. C. M. Miranda, C. C. Ghizoni. "Surface Contamination - Genesis, Detection and Control". Ed. K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 1978, 57-71.

[80] M.Jafelicci Jr., E. Conforto, F. Galembeck. Characterization of the colloidal products of pentacarbonyliron oxidantion. *Colloids and Surfaces*, **23** (1987) 69-81.

[81] M. A. Paoli, S. M. Oliveira, F. Galembeck. The use of polymers as matrices for organometallic photochemical reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*. **193** (1980) 105-110.

[82] C. A. P. Leite. Dinâmica e reatividade de superfície de poli(dimetilsiloxano)s. "Tese de Doutorado". Universidade Estadual de Campinas (1994).

[83] R. D. C. Richards, W. D. Hawthorne, J. S. Hill, M. S. White, D. Lacey, J. A. Semlyen, G. W. Gray, T. C. Kendrick. Liquid Crystalline Cyclic Polymers. *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*, **2** (1990) 95-97.

[84] A. Ballistreri, D. Garozzo, G. Montauto. Mass spectral characterization and thermal decomposition mechanism of poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, **17** (1984) 1312-1315.

[85] D. W. Scott. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes *Journal of American Chemistry Society*, **68** (1946) 356-358.

[86] J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher. Organo-silicon polymers. The cyclic dimethylsiloxanes. *Journal of American Chemistry Society*, **68** (1946) 667-672.

[87] P. Vondráçek, A. N. Gent. Slow decomposition of silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, **27** (1982) 4517-4523.

[88] N. T. MacDevitt, W. L. Baun. Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm^{-1}). *Spectrochimica Acta*. **20** (1964) 799-804.

[89] H. A. Schneider. The quantitative evaluation of TG-curves of polymers. *Thermochimica Acta*, **83** (1985) 59-70.

[90] N. J Clayden, P. Palasz. Quantitation of cross-linking in alkoxysilane coatings. *Journal of Chemical Research. (S)*, (1990) 68-69.

[91] R. K Harris, B. J. Kimber. ^{29}Si NMR as a toll for studying silicones. *Applied Spectroscopy Reviews*, **10**(1) (1975) 117-137.

[92] E. Lippmaa, M.Mägi, A Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR. *Journal of American Chemistry Society*, **102** (1980) 4889-4893.

[93] G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk, E. Lippmaa. Uber die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{29}Si-NMR chemischen verschiebungen linearer, verzweigter und cyclischer methyl-siloxan-verbindungen. *Journal of Organometalic Chemistry*, **28** (1971) 293-300.

[94] E. A. Williams, J. H. Wengrovius, V. M. Van Valkenburgh, J. F. Smith. Strutural analysis of poly(tetramethyl-p-silphenylenesiloxane)-poly(dimethylsiloxane) copolymers by ^{29}Si NMR. *Macromolecules*, **24**(7) (1991) 1445-1448.

[95] H. Jancke. Analysis of silicone resins by methods of ^{29}Si NMR spectroscopy. *Fresenius Journal of Analitical Chemistry*, **342** (1992) 846-849.

[96] H. A. Ketelson, M. A. Brook, R. H. Pelton. Colloidal silica-bearing hydrosilane groups. *Chemistry of Materials*, 7(7) (1995) 1376-1383.

[97] J. S. Hartman, R. L. Millard, E. R. Vance. A ^{29}Si magic angle spinning NMR and DTA study of thernal crystallization of sphene and zircon gels. *Journal of Materials Science*, **25** (1990) 2785-2790.

[98] C. L. Schutte, J. R. Fox, R. D. Boyer, D. R. Uhlmann. Initial evidence for Si-O-Ti bond formation in organically modified silicon titanates by solid-state ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopy. "Ultrastructure Processing of Advanced Materials", Editado por D. R. Uhlmann e D. R. Ulrich. John Wiley & Sons Ed., 1992, Cap. 9, pp. 95-102.

[99] W. E. E. Stone, G. M. S. El Shafei, J. Sanz, S. A. Selim. Association of soluble aluminum ionic species with a silica-gel surface. A solid-stade NMR study. *Journal of Physical Chemistry*, **97**(39) (1993) 10127-10132.

[100] P. L. Shao, K. A. Mauritz, R. B. Moore. [Perfluorosulfonate ionomer]/[mixed inorganic oxide] nanocomposite via polymer-in situ sol-gel chemistry. *Chemistry of* Materials. 7(1) (1995) 192-200.

[101] J. M. Boulton, K. Jones, H. G. Emblem. Gels, filaments and fibres from alkoxysilanes and aluminium chlorohydrate-polyol complexes. *Journal of Materials Science*, **24** (1989) 979-990.

[102] I. G. Richardson, A. R. Brough, R. Brydson, G. W. Groves, C. M. Dobson. Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS. *Journal of the American Ceramic Society*, **76**(9) (1993) 2285-2288.

[103] G. R. Hatfield, K. R. Carduner. Review solid state NMR: applications in high performance ceramics. *Journal of Materials Science*, **24** (1989) 4209-4219.

[104] H. G. Elias. "Macromolecules". Plenum Press, New York, 1974.

[105] L. Y. Yen, B. E. Eichinger. Volume dependence of the elastic equation of state. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **16**(1) (1978) 121-130.

[106] Y. Zhao, B. E. Eichinger. Study of solvente effects on the dilation modulus of poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, **25** (1992) 6988-6995.

[107] C. Panayiotou, I. C. Sanchez. Swelling of network structures. *Polymer*, **33**(23) (1992) 5090-5093.

[108] A. W. Adamson. "Physical Chemistry of Surfaces". John Wiley & Sons Ed., New York, 5th. Ed. 1990.

[109] C. J. Phillips. "Fracture an Advanced Treatise". H. Liebowitz Ed., New York, Cap. 1, 1972.

[110] J. P. Berry. "Fracture an Advanced Treatise". H. Liebowitz Ed., New York, Cap. 2, 1972.

[111] H. H. Kausch. "Polymer Fracture". Springer-Verlag Ed., Berlin (1987), Cap. 10.

[112] B. B. Hardman, A. Torkelson. Silicones. *Encyclopedia of Chemical Technology.*, John Wiley & Sons Ed., New York, 3a. Ed., **20** (1982) 922-962.

[113] M. Kucera, J. Láníková. Thermal stability of polydimethylsiloxane. II. Formation of stable complexes on basic active centers. *Journal of Polymer Science*, **59** (1962) 79-85.

[114] R.F. Soares. Reações interfaciais de poli(dimetilsiloxano)s com superfícies hidroxiladas. "Dissertação de Mestrado". Universidade Estadual de Campinas (1997).

[115] N. T. Mcdevitt, W. L. Baun. *Spectrochimica Acta*, **20** (1964) 799

[116] M. C. Rangel, F. Galembeck. Magnetite formation on silica and alumina. *Journal of Catalysis*, **145** (1994) 364-371.

[117] G. Grundmeier, E. Matheisen, M. Stratmann. Formation and stability of ultrathin organosilane polymers on iron. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **10** (1996) 573-588.

[118] Y.-C. Cheng, L. L. Hench. Sol-gel-derived titania-silica gel-glasses. "Ultrastructure Processing of Advanced Materials", Editado por D. R. Uhlmann e D. R. Ulrich. John Wiley & Sons Ed., New York, 1992, Cap. 31 pp. 333-339.

[119] A. Matsuda, T. Kogure, Y. Matsuno, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge, T. Minami. Structural changes of sol-gel-derived TiO_2-SiO_2 coatings in an environment of high temperature and high humidity. *Journal of the American Ceramic Society*, **76**(11) (1993) 2899-2903.

[120] C. H. M. Hofman-Caris. Polymers at the surface of oxide nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, **18**(10) (1994) 1087-1096.

[121] S. D. Burnside, E. P. Giannelis. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chemistry of Materials*, **7**(9) (1995) 1597-1600.

[122] E. P. Plueddemann. Reminiscing on silane coupling agents. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **5**(4) (1991) 261-278.

[123] P. Walker. Organosilanes as adhesion promoters. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **5**(4) (1991) 279-306.

[124] M. J. Owen, D. E. Willians. Surface modification by fluoroalkyl-functional silanes: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **5**(4) (1991) 307-320.

[125] F.M. Vichi. Partículas revestidas com PDMS: obtenção, caracterização e consolidação. "Tese de Doutorado". Universidade Estadual de Campinas (1997).