

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Dissertação de Mestrado

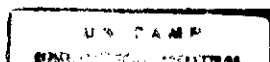
**Reações Interfaciais de Poli(dimetilsiloxano)s com
Superfícies Hidroxiladas**

Aluno: Ricardo Ferreira Soares

Orientador: Fernando Galembeck

Campinas - SP

Março/1997



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	50.112
V.	Ex
TEMPO BC/	3.2164
PROC.	281.97
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/11/97
N.º CPD	0.100.102.5677

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Soares, Ricardo Ferreira
Sol1r Reações interfaciais de poli(dimetilsiloxano)s com superfícies hidroxiladas / Ricardo Ferreira Soares. -- Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Fernando Galembeck

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Siliconas. 2. Adesão. 3. Compósitos. 4. *Carbonato de cálcio revestido. 5. *Partículas encapsuladas. I. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Soares, Ricardo Ferreira

Reações interfaciais de Poli(d
imetilsiloxano)s com superfíci
es hidroxiladas
T/UNICAMP/Sol1r

(32164/98)

À minha mãe, que me preparou pra tudo isso

e

à Sheila, que viu tudo acontecer

Agradecimentos

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck pela orientação e pela estrutura oferecida;

Ao Emílio e à Mônica, ao André e à Marília, minha primeira família em Campinas;

Ao Celso e à Marli por tudo que têm feito há tantos anos;

A todos os irmãos de moradia que eu arranjei por aqui;

A todos os colegas de laboratório, especialmente aos camaradas Atílio, Massami, André (Bola), Flávio Vichi, Carlão (da Física), Sal, Batata, Carlão (Gaúcho), Moita, Cobaia, Mau, Euler, Cesinha, Wilson, Edvani e Dario;

Ao Flávio Vichi que, estando sempre certo, ajudou muitas vezes com o idioma inglês;

Ao Massami pela ajuda com o Corel Draw e por desempenhar o importantíssimo papel de eterno opositor do Bola;

Ao Dr. Carlos Leite pela colaboração nas análises de microscopia eletrônica;

Aos técnicos da UNICAMP, especialmente à Renata pelos TGAs e à Maria do Carmo por evitar, durante sete anos, que a minha bagunça se transformasse no completo caos.

À Universidade Estadual de Campinas, que além da formação ofereceu moradia e uma estrutura sem as quais não teria sido possível a graduação nem a pós-graduação. Tomara que as outras gerações de estudantes ainda possam usufruir dessa estrutura.

À Todas as outras pessoas que colaboraram (mesmo sem querer) para a execução desse trabalho;

Ao CNPq pelo financiamento desde os tempos de iniciação científica.

**Olhai as aves que voam no céu:
não semeiam o grão, nem colhem, nem
acumulam a colheita nos celeiros;
pois o vosso Pai Celeste lhes dá de comer.
Acaso não valeis mais do que elas ?**

Mt., 6,26

1. RESUMO	iii
2. ABSTRACT	v
3. Introdução	1
3.1 Poli(siloxano)s	1
3.2 Propriedades dos poli(siloxano)s	4
3.3 Produção de fluidos de PDMS	7
3.4 Dinâmica e estabilidade térmica de PDMS	8
3.4.1 Comportamento térmico de PDMS em atmosfera inerte	9
3.4.2 Comportamento térmico de PDMS em atmosfera oxidante	13
3.4.3 Interações de PDMS com superfícies	18
3.5 Compósitos	19
3.5.1 Compósitos formados por partículas inorgânicas encapsuladas	20
3.5.2 Obtenção de partículas inorgânicas encapsuladas	24
3.5.3 Encapsulamento com substâncias de baixa massa molar	25
3.5.4 Encapsulamento com polímeros	28
4. Parte Experimental	32
4.1 Reagentes	32
4.2 Procedimentos	32
4.2.1 Preparação das partículas revestidas.	32
4.2.2 Modificação de superfície do carbonato de cálcio com KOH	33
4.2.3 Ângulo de contato	34
4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão.	34
4.2.5 Análises termogravimétricas	34
4.2.6 Espectroscopia no infravermelho	35

4.2.7 Espectroscopia de RMN de ^{29}Si no estado sólido.....	35
4.2.8 Estudo da dispersibilidade de pós compósitos em solventes orgânicos.....	36
4.2.9 Avaliação da resistência do revestimento à hidrólise e à extração por solventes.....	36
4.2.10 Interação de partículas de sílica com borracha de PDMS sob irradiação de microondas....	38
5. Resultados e Discussão	39
5.1 Comportamento térmico do sistema PDMS/partículas.....	39
5.1.1 Estudos em atmosfera inerte	39
5.1.2 Estudos em atmosfera oxidante.....	42
5.2 Discussão do método experimental utilizado para a obtenção das partículas inorgânicas encapsuladas	46
5.3 Propriedades superficiais dos sólidos revestidos	47
5.4 Morfologia do revestimento obtido.....	51
5.5 Estrutura química do polímero no compósito.....	54
5.6 Estabilidade do revestimento superficial.....	59
5.7 Interação de partículas de sílica com borracha de PDMS. Ativação por radiação de microondas	63
6. Conclusões	65
7. Referências	66

1. RESUMO

Os poli(siloxano)s são vulgarmente conhecidos por siliconas e são polímeros constituídos por cadeias Si-O contendo grupos orgânicos ligados a uma fração significativa dos átomos de silício. Sua química é basicamente determinada pela polarização da ligação Si-O e pela estrutura dos grupos orgânicos ligados ao silício. A ligação Si-O possui alta resistência à clivagem homolítica, mas é susceptível à clivagem heterolítica, tornando a cadeia sensível ao ataque de substâncias ácidas ou básicas. Tal susceptibilidade ao ataque de grupos ácidos ou básicos faz com que os poli(siloxano)s participem de reações com diversas superfícies inorgânicas, especialmente com o aumento da temperatura.

Neste trabalho foi estudada a reatividade do poli(dimetilsiloxano), PDMS, quando aquecido na presença de substratos inorgânicos. Em temperaturas superiores a 200°C esse polímero apresenta um grande aumento na sua atividade química. O aquecimento de PDMS misturado a sólidos inorgânicos provocou a reação química entre o polímero e a superfície, possibilitando o seu revestimento com um filme de PDMS. Essa reação permitiu desenvolver um método de encapsulamento de partículas inorgânicas que leva a obtenção de pós compósitos constituídos por um caroço inorgânico envolvido por uma casca polimérica.

Foram obtidos compósitos de PDMS com carbonato de cálcio, óxido de ferro, óxido de alumínio e óxido de magnésio. Todos eles apresentaram superfícies hidrofóbicas pouco molháveis por solventes polares. Por microscopia eletrônica de transmissão do óxido férrico tratado com PDMS, foi verificada a formação de um filme denso e contínuo envolvendo as partículas. O carbonato de cálcio tratado com PDMS teve a sua capacidade de adsorção de azul de metileno radicalmente diminuída.

O espectro de absorção no infravermelho do polímero ancorado às partículas possui as mesmas bandas de absorção do óleo de partida. O espectro

de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si do carbonato de cálcio tratado com PDMS revelou o surgimento de um novo ambiente químico, com um átomo de silício ligado a três átomos de oxigênio. Esses resultados indicam que o polímero presente nos compósitos tem composição química semelhante ao PDMS de partida, embora com algum grau de reticulação. O PDMS ancorado à superfície das partículas se mostrou estável à hidrólise e à extração por solventes orgânicos.

2. ABSTRACT

Polysiloxanes, commonly known as silicones, are polymers formed by an Si-O backbone containing organic groups attached to the silicon atoms. Their chemistry is basically determined by the polarization of the Si-O bonds, and by the structure of the pendant organic groups. The Si-O bond is highly resistant to homolytic cleavage, but is susceptible to heterolytic cleavage, which makes the backbone sensible to attack by acids or bases. The susceptibility to acid or basic group attack enables silicones to undergo reactions with inorganic surfaces, especially at higher temperatures.

In this work we have studied the reactivity of polydimethylsiloxane (PDMS), when heated in the presence of inorganic substrates. At temperatures above 200°C, PDMS shows a considerable increase in its chemical activity. Heating the polymer in the presence of inorganic surfaces leads to chemical reaction between the polymer and the surface, yielding a thin PDMS film covering the surface. This reaction has enabled us to develop a method for encapsulating inorganic particles, leading to composite powders which consist of an inorganic core surrounded by a polymeric shell.

We obtained composites with CaCO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 and MgO . All of them present hydrophobic surfaces, with low wettability by polar solvents. TEM images show the presence of a dense and continuous film around the particles of Fe_2O_3 /PDMS composite.

PDMS-treated calcium carbonate adsorbs much less methylene blue, in relation to the non-treated salt.

The infrared spectrum of the polymer linked to the particles presents the same absorption bands as the initial oil. The ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectrum of PDMS-treated calcium carbonate shows a new chemical environment, with silicon atoms bound to three oxygen atoms. These results suggest that the polymer attached to the surface has a similar composition to that of the initial oil,

however with some degree of crosslinking. The attached polymer is also stable towards hydrolysis and to removal by organic solvents.

3. Introdução

3.1 Poli(siloxano)s

Os poli(siloxano)s são polímeros de fórmula geral $(R_nSiO_{(4-n)/2})_m$, onde n pode ser um número de 1 a 3 e $m > 1$. Tais polímeros são comumente chamados de siliconas, embora esse termo não esteja de acordo com nenhuma norma científica de nomenclatura¹. As siliconas são polímeros de grande interesse industrial por possuírem um conjunto de características físicas e químicas peculiares. Entre elas, podem ser ressaltadas:

- sua estabilidade térmica/oxidativa;
- variação reduzida das propriedades físicas com a temperatura.

Os poli(siloxano)s são polímeros constituídos de uma cadeia principal Si-O com grupos orgânicos ligados a uma fração considerável dos átomos de silício. Um segmento de cadeia de um poli(siloxano) é representado na Figura 3.1.

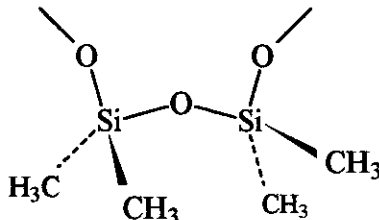


Figura 3.1 -. Segmento de poli(metilsiloxano). Reproduzido de [1].

Entre os grupos orgânicos mais comuns estão as alquilas (especialmente metilas), fenilas e fluoroalquilas. É possível encontrar polímeros de silicona com

¹ O termo silicona foi cunhado devido a um equívoco. Em virtude de sua fórmula empírica, $RR'SiO$, acreditou-se inicialmente de que se tratava de compostos organometálicos equivalentes às cetonas. Entretanto, percebeu-se mais tarde que as siliconas não apresentam reações características das cetonas. Ao contrário, têm um comportamento químico distinto, sendo predominantes os compostos de alta massa molar.

cadeia linear, ramificada ou reticulada, o que os leva a uma grande variedade de propriedades e campos de aplicação. Os poli(siloxano)s foram os primeiros polímeros de utilidade prática obtidos a partir de compostos organometálicos e, são hoje sintetizados em larga escala, com uma produção mundial anual de $4,5 \times 10^5$ toneladas/ano (estimativa de 1996). Atualmente podem ser encontrados nas mais diversas aplicações [1]:

- na forma de fluidos: como antiespumantes, aqua-repelentes, fluidos hidráulicos, surfatantes e aditivos para plásticos (como plasticizantes, anti-aderentes) ;
- na forma de resina: como vernizes, revestimentos protetores, encapsulantes, adesivos;
- na forma de borracha reticulada: como selantes, espumas, tubos, material cirúrgico.

Embora exista uma nomenclatura definida pela IUPAC, costuma-se utilizar uma simbologia que permite a simplificação da identificação dos poli(siloxano)s. Essa simbologia é baseada nos metilsiloxanos. Utiliza-se a letra **M** para designar uma unidade mono-funcional (um átomo de silício ligado a um átomo de oxigênio e três grupos metila), **D** para unidades di-funcionais, **T** para as tri-funcionais e **Q** para um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio. A Figura 3.2 mostra esquematicamente alguns desses ambientes químicos para o átomo de silício.

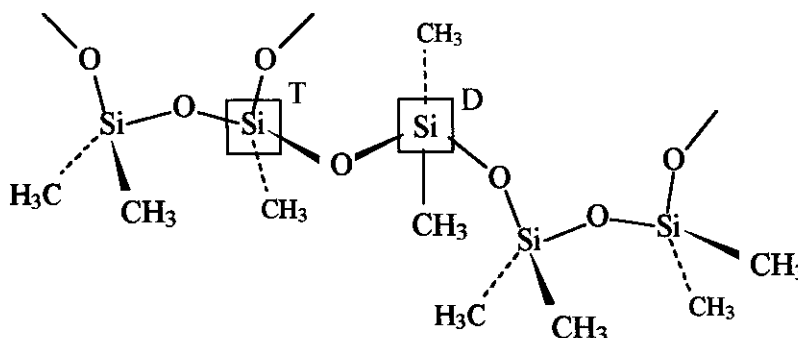
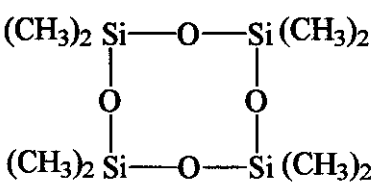
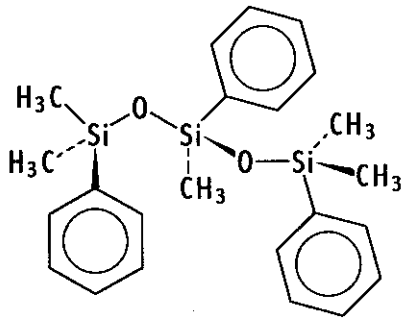


Figura 3.2 - Representação esquemática de um segmento de poli(dimetilsiloxano).

Quando efetuada a substituição de uma metila por outro grupo (vinila, fenila), utiliza-se um apóstrofo para indicar essa substituição, gerando unidades M', D' ou T'. Na Tabela 3.1 são mostrados alguns exemplos da simbologia utilizada para a representação dos siloxanos.

Tabela 3.1 - Exemplos de nomenclatura e representação dos siloxanos. Adaptado da ref. [1]

Fórmula Estrutural	Nomenclatura	Simbologia
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	hexametildisiloxano	MM
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	decametiltetrasiloxano	MD ₂ M
	octametilciclotetrasiloxano	D ₄
	1,1,3,5,5-pentametil - 1,3,5 - trifeniltrisiloxano	M'D'M'

Para fins de acesso à literatura é necessário o conhecimento da nomenclatura utilizada para indexar os compostos de silício no Chemical Abstracts. Ela é brevemente descrita abaixo.

Os compostos de silício são indexados como em algumas das categorias:

- compostos heterocíclicos;
- derivados dos hidretos acíclicos correspondentes (por exemplo, disilano);
- como derivados de compostos acíclicos especiais (por exemplo,

tetrasiloxano);

- como ácidos silícicos.

Cadeias acíclicas lineares dos hidretos de silício são nomeadas de acordo com o hidreto mononuclear, SiH_4 , o silano.

Ex.: H_3SiSiH_3 = disilano.

Quando o silício se alterna com um calcogênio em uma cadeia linear acíclica, um sufixo terminado em “-ano” expressa a natureza do elemento inserido.

Ex.: $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ = disiloxano;

$\text{H}_3\text{Si}(\text{OSiH}_2)_2\text{OSiH}_3$ = tetrasiloxano.

Um grupo hidroxila sobre o silício é expresso com o prefixo “hidroxi”, mas se for o principal grupo funcional do composto, é expresso pelo sufixo “ol”. Os demais compostos derivados são nomeados pelos métodos usuais, exceto para os ácidos silícicos.

Ex.: SiCl_4 = tetraclorosilano;

Me_3SiOH = trimetil-silanol;

$\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_2\text{OH}$ = pentaetil-disiloxanol.

3.2 Propriedades dos poli(siloxano)s

Algumas das principais propriedades dos poli(siloxano)s estão listadas abaixo [2]:

- cadeias flexíveis devido à rotação livre em torno das ligações;
- grande volume livre;
- alta permeabilidade a gases;
- forma física líquida à temperatura ambiente, mesmo no caso de polímeros de alta massa molar;

- baixa temperatura de transição vítrea (T_g);
- baixa tensão superficial;
- resistência ao cisalhamento;
- resistência térmica e à oxidação;
- insolubilidade em água;
- alto poder de aqua-repelência;
- baixa reatividade e toxidez.

Tais propriedades são decorrência de quatro aspectos estruturais básicos das moléculas de poli(siloxano)s:

- fraca interação não-covalente, principalmente no caso de PDMS;
- rotação livre das ligações da cadeia, que causa uma grande flexibilidade da cadeia;
- alta energia da ligação Si-O;
- caráter parcialmente iônico dessa mesma ligação.

Algumas das propriedades das ligações químicas presentes no PDMS são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características das ligações presentes num poli(siloxano). Conforme [1].

Ligação	Ângulo / °	Comprimento de ligação / nm	Caráter iônico da ligação*	Energia de Ligação kJ.mol^{-1}
C-Si-C	112	0,188	12 %	318
Si-O-Si	143	0,163	50 %	452

* Caráter da ligação calculado a partir das eletronegatividades de Pauling

Nos poli(siloxano)s, as distâncias intermoleculares são maiores que nos hidrocarbonetos. O comportamento químico do silício é em parte responsável pelas propriedades dos poli(siloxano)s. Tal comportamento guarda semelhanças

com o exibido pelo carbono, mas apresenta também algumas diferenças importantes:

- O átomo de silício é maior e mais eletropositivo que o átomo de carbono. Desta forma, as suas ligações com O, Cl, N ou S são mais polarizadas, possuem maior caráter iônico e maiores energias de ligação que as ligações equivalentes, de carbono.
- Ao contrário do carbono, o silício tem orbitais d disponíveis. Embora apresente tetra-valência na maioria dos compostos, não raro um estado de transição se forma com a presença de silício pentavalente [3]. Os orbitais d do silício podem interagir com elétrons π de outros átomos formando uma interação $d\pi-p\pi$ [1]. A disponibilidade dos orbitais d no átomo de silício é a responsável pela interação das siliconas com bases de Lewis [4].

A alta energia de ligação Si-O contribui para que os poli(siloxano)s exibam uma alta estabilidade térmica. As ligações siloxano são resistentes à clivagem homolítica. Entretanto, a resistência da ligação Si-O à clivagem heterolítica é relativamente pequena. Nesse aspecto, a química das cadeias de siloxano é completamente diferente da química dos hidrocarbonetos. As propriedades dos poli(siloxano)s variam de acordo com o grupo substituinte ligado ao silício. Quando grupos metila de um siloxano são substituídos por grupos alquila superiores, a resistência à oxidação diminui e o poder de lubrificação aumenta, assim como a viscosidade. A substituição por grupos fenila, ao contrário, aumenta a estabilidade à oxidação do material. Nas demais propriedades, a presença de grupos fenila tem efeito semelhante ao aumento do grupo alquila, isto é: observa-se um aumento na viscosidade e outras consequências de um maior impedimento estérico.

Neste trabalho, foi utilizado um fluido de metilsiloxano, por isso as seções seguintes abordarão em maior detalhe as propriedades desse material.

3.3 Produção de fluidos de PDMS

Fluidos de poli(dimetilsiloxano)s, PDMS, são normalmente produzidos em duas etapas [1]. A primeira, esquematizada na Figura 3.3, consiste na hidrólise ácida de um clorosilano, por adição de água.

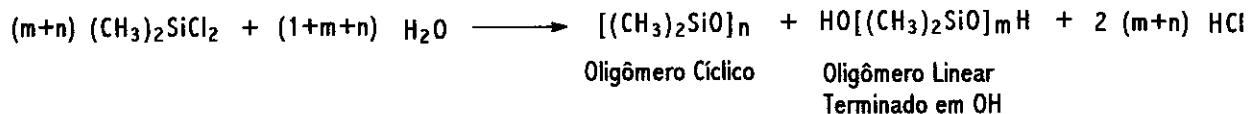


Figura 3.3- Hidrólise de clorosilanos para a obtenção de oligômeros de siloxano [1].

A hidrólise libera HCl que se dissolve em água exotermicamente. Se não houver excesso de água, há a evolução de HCl gasoso e o processo se passa endotermicamente. Os oligômeros cíclicos formados são insolúveis em água, mas têm a densidade próxima da unidade. A sua separação é facilitada pela adição de um hidrocarboneto que, formando uma fase orgânica de menor densidade, extrai o siloxano.

A segunda etapa do processo de obtenção do fluido de PDMS é o atingimento do equilíbrio entre oligômeros lineares e cíclicos para a formação do polímero (Figura 3.4). O produto resultante é uma mistura estatisticamente previsível de cadeias com diferentes massas molares. Grubb e Osthoff [5] mostraram, já em 1955, que a polimerização utilizando 0,01 % de KOH como catalisador e a temperatura de 140°C, levou a uma conversão de 88% do oligômero cíclico em compostos de alta massa molar.

O fluido resultante é então lavado com água para a remoção de grupos reativos, neutralizado e seco (pela passagem através de um meio absorvente)². O equilíbrio de polimerização entre oligômeros cíclicos e lineares de metilsiloxanos é conhecido há cinco décadas [6]. O rearranjo de oligômeros cíclicos para a

² Embora o fluido de PDMS sofra lavagem e neutralização, resíduos reativos podem permanecer no produto final. A importância desses resíduos será mencionada posteriormente.

formação de polímeros pode ser obtido termicamente, com o auxílio de catalisadores ácidos ou básicos. Obviamente, a reação inversa também pode ocorrer: de fato, a despolimerização do polímero é usada para a síntese de vários oligômeros.

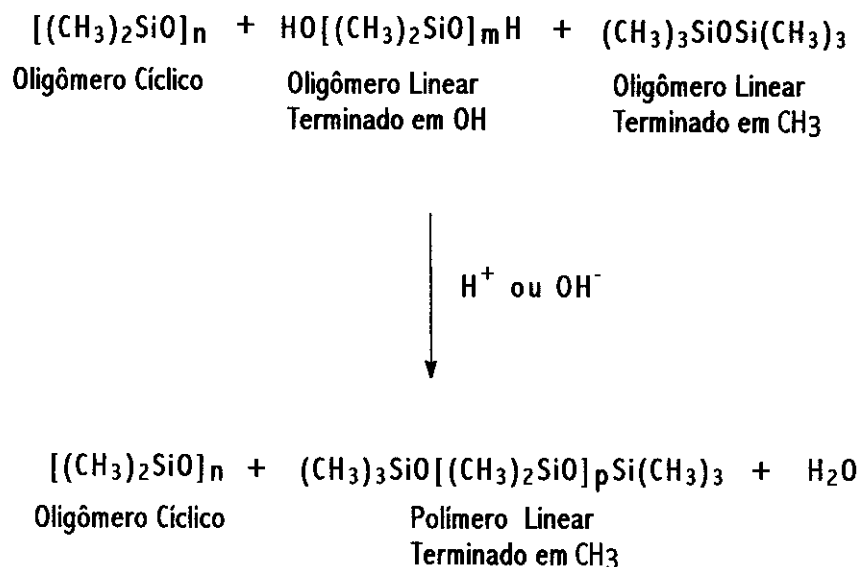


Figura 3.4- Equilíbrio de polimerização de siloxanos para a formação do fluido de PDMS [1]. O hexametildisiloxano não é formado pela hidrólise do diclorodimetilsilano. É adicionado nessa etapa com o fim de controlar a viscosidade do produto final.

3.4 Dinâmica e estabilidade térmica de PDMS

PDMS possui uma elevada estabilidade térmica se comparado com os polímeros de carbono, especialmente se estiver livre de sítios ativos que causem a sua degradação durante o aquecimento [7-11]. Essa estabilidade pode ser atribuída à estabilidade das ligações Si-C e Si-O [12]. Essa estabilidade entretanto não se deve exclusivamente ao fato de que é difícil romper as ligações Si-O. Mais do que isso, uma cadeia de siloxano possui como característica o equilíbrio dinâmico entre o rompimento e a reforma das ligações Si-O.

Apesar disso, o aquecimento elevado pode causar danos à estrutura do polímero. Entre os fenômenos de degradação que podem ocorrer em altas

temperaturas estão a despolimerização e a oxidação dos grupos orgânicos da molécula. A despolimerização acarreta a diminuição da massa molar do polímero, mas não altera a sua composição elementar. Por outro lado, a oxidação muda a estrutura química da molécula, ocasionando a reticulação (com o aumento da massa molar), bem como a perda de material orgânico.

Alguns autores [11], utilizam o termo degradação para descrever apenas os processos nos quais estão envolvidas ligações diferentes da ligação Si-O. Entretanto, o termo **degradação** é muito geral, e será utilizado neste texto referindo-se a qualquer processo de mudança não desejável nas propriedades do material analisado³.

Os fenômenos que ocorrem durante o aquecimento de uma amostra de poli(siloxano) dependem das condições existentes (temperatura e atmosfera) e da estrutura química do polímero (constituição e grau de reticulação).

3.4.1 Comportamento térmico de PDMS em atmosfera inerte

Quando PDMS é aquecido na ausência de oxigênio, o processo degradativo predominante é a sua despolimerização, que tem como resultado a diminuição da massa molar. A resistência térmica, bem como os mecanismos pelos quais ocorrerão os fenômenos dependem dos grupos terminais da cadeia do poli(siloxano).

3.4.1.1 Degradação de PDMS terminado em $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$

Quando PDMS terminado em silanol é aquecido isotermicamente em diferentes temperaturas, observa-se dois efeitos contrários em relação a sua massa molar: em temperaturas mais baixas (da ordem de 200°C) a massa molar é incrementada; em temperaturas maiores (acima de 300°C), a massa molar sofre

³ A norma ASTM D 883 que trata da definição de termos relativos a plásticos define degradação com qualquer mudança deletéria na estrutura química do material.

um incremento para depois decrescer.

Esses fenômenos são o resultado dos processos de condensação (que aumenta a massa molar) e despolimerização (que diminui) [11]. As reações de condensação e despolimerização são mostradas na Figura 3.5 e Figura 3.6, respectivamente.

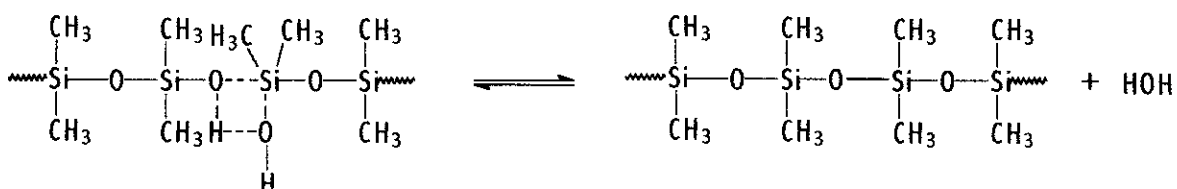


Figura 3.5 - Reação de condensação de PDMS terminado em silanol [11]. As diferentes cores têm apenas a função de indicar a procedência dos diferentes segmentos das cadeias nos produtos. A mesma observação se aplica as figuras subsequentes.

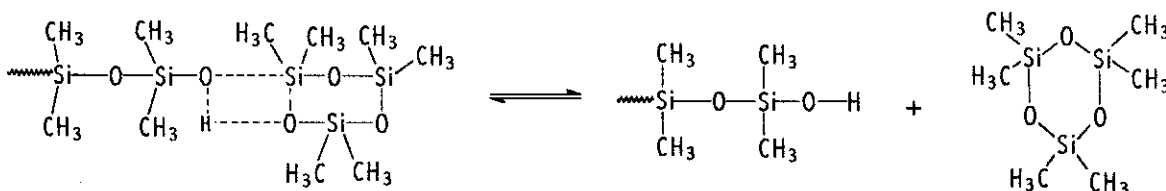


Figura 3.6 - Reação de despolimerização de PDMS terminado em silanol.

Reproduzido da ref. [13].

A despolimerização de PDMS linear leva à formação da série de oligômeros cíclicos D₃, D₄, D₅ e assim sucessivamente (com predominância de D₃) [14]. A temperatura onde é perceptível o início da despolimerização do PDMS é citada como 343°C, sendo que o máximo se atinge a 443°C [11].

3.4.1.2 Degradação de PDMS terminado em Si(CH₃)₃

Conforme está mostrado na Figura 3.6, os grupos terminais OH têm papel importante no processo de despolimerização do PDMS. Quando o polímero não

possui terminação em -OH, a despolimerização não pode se processar pelo mesmo mecanismo. De fato, PDMS terminado em CH_3 é mais estável que PDMS terminado em OH. O início da despolimerização de PDMS terminado em CH_3 é detectado a 430°C (contra 340°C , para PDMS terminado em OH) [11].

Embora seja mais estável, o PDMS terminado em metila gera os mesmos produtos de decomposição que PDMS terminado em OH: oligômeros com baixa massa molar e predominância de D_3 . Embora haja uma certa divergência a respeito das proporções relativas dos produtos formados [11], a constatação de que D_3 é predominante é feita por todos os pesquisadores. O mecanismo utilizado para explicar a despolimerização de PDMS terminado em Si- CH_3 é mostrado na Figura 3.7.

Quando PDMS sofre despolimerização na ausência de impurezas, a energia de ativação do processo é de 177 ± 10 kJ/mol [11]. Essa energia de ativação é independente da massa molar do polímero, o que parece indicar que o mesmo mecanismo atua nas frações de diferentes tamanhos.

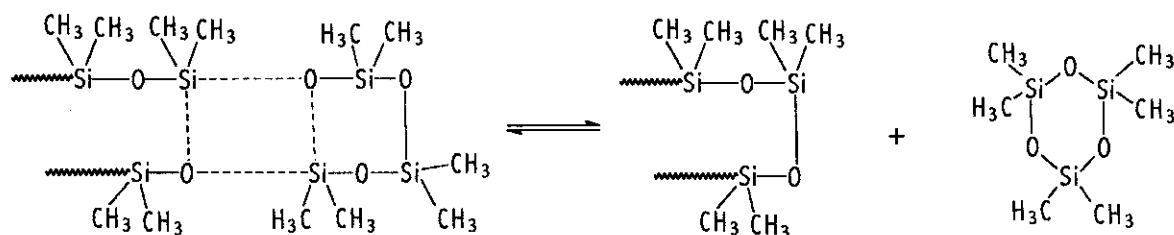


Figura 3.7 - Reação de despolimerização de PDMS terminado em CH_3 . Conforme refs. [11,13].

O fato de que uma energia de ativação da ordem de 170 kJ/mol esteja envolvida num processo onde são rompidas ligações Si-O (energia de ligação de 452 kJ/mol [1]) levaram Thomas e Kendrick [7,11] a concluir que não deveria haver ruptura direta dessa ligação. Se assim fosse, a energia de ativação seria igual ou superior à energia de ligação Si-O (452 kJ/mol). No mecanismo da Figura 3.7, propõe-se a ruptura e a formação de ligações simultaneamente, o que

possibilitaria uma diminuição na energia de ativação.

Além disso, a análise desse mecanismo permite constatar que a cisão pode ocorrer em qualquer ponto da cadeia (e em muitos pontos, simultaneamente). Neste caso, a despolimerização de PDMS terminado em CH_3 difere da despolimerização do PDMS terminado em OH . Neste, a ruptura da cadeia tem origem nas extremidades e se dá por ação do ataque intra-molecular por parte da hidroxila.

3.4.1.3 Influência de catalisadores básicos sobre a despolimerização de PDMS

É sabido que a despolimerização pode ser grandemente acelerada pela presença de substâncias básicas tais como KOH ou NaOH . Essa ocorrência é especialmente importante devido ao fato de que, muitas vezes o KOH é utilizado como catalisador da polimerização no processo de síntese do PDMS podendo gerar resíduos básicos que permanecem após a polimerização [15]. Durante o aquecimento de uma amostra de PDMS contendo resíduos básicos, observa-se a eliminação de metano. Tal observação é compatível com o mecanismo mostrado na Figura 3.8.

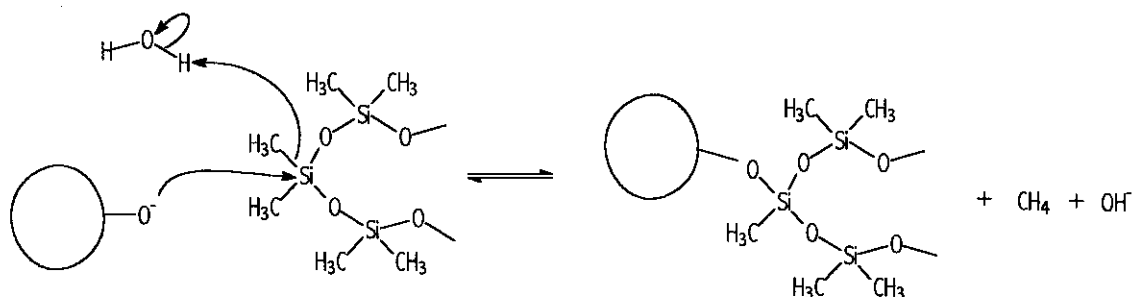


Figura 3.8 - Atuação de sítios básicos sobre o PDMS. O sítio negativo está esquematicamente representado como sendo proveniente da superfície de uma partícula.

A susceptibilidade do PDMS a substâncias ácidas e básicas decorre da diferença de eletronegatividade entre os átomos de silício e oxigênio, que compõem o esqueleto do polímero. A nuvem eletrônica da ligação Si-O é

polarizada com uma maior densidade eletrônica nas proximidades do átomo de oxigênio. A polarização torna a ligação vulnerável ao ataque de reagentes nucleofílicos ou eletrofílicos.

3.4.1.4 Inibição da despolimerização

Substâncias capazes de neutralizar os sítios ativos que causam a despolimerização de PDMS têm efeito positivo sobre a sua estabilidade térmica [15]. Entre as substâncias utilizadas para esse propósito estão substâncias ácidas (CO_2 , H_2SO_4 , ácido benzóico). Elas são capazes de neutralizar os sítios básicos que permanecem no PDMS. Outras substâncias que mostram especial eficácia são compostos anfóteros tais como o $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esse fato é compreensível, levando-se em consideração que também os sítios ácidos podem ter efeito deletério sobre as propriedades do polímero.

3.4.2 Comportamento térmico de PDMS em atmosfera oxidante

Embora o processo de despolimerização só aconteça em temperaturas superiores a 300°C^4 , o aquecimento do PDMS provoca o início de outro processo deletério à estrutura do PDMS: a oxidação dos grupos CH_3 . Tal oxidação já é perceptível por volta de 150°C , mas aumenta apreciavelmente de velocidade em temperaturas acima de 200°C [7,11,16].

A oxidação mantém o esqueleto de siloxano, mas leva à reticulação do polímero, que pode causar a gelificação de um fluido de PDMS. A reação de oxidação é mostrada na Figura 3.9.

⁴ Na ausência de catalisadores da despolimerização

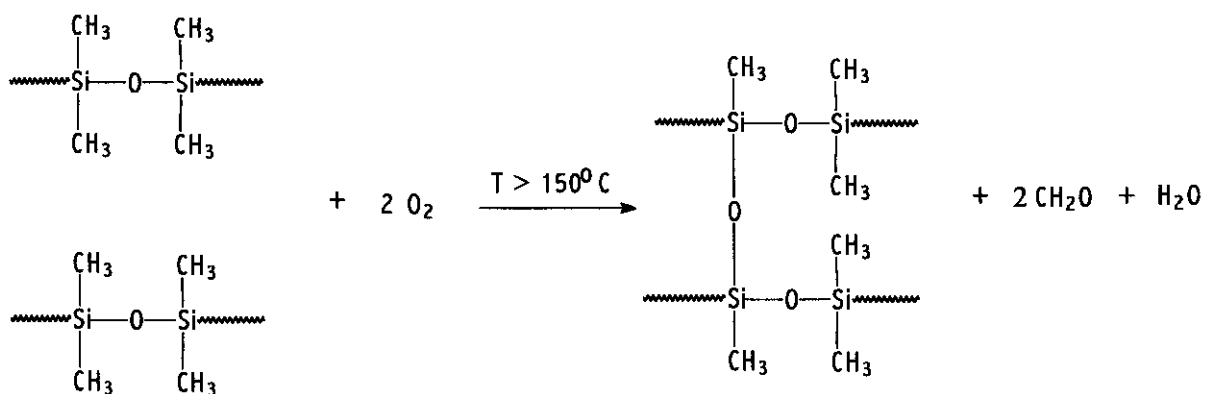


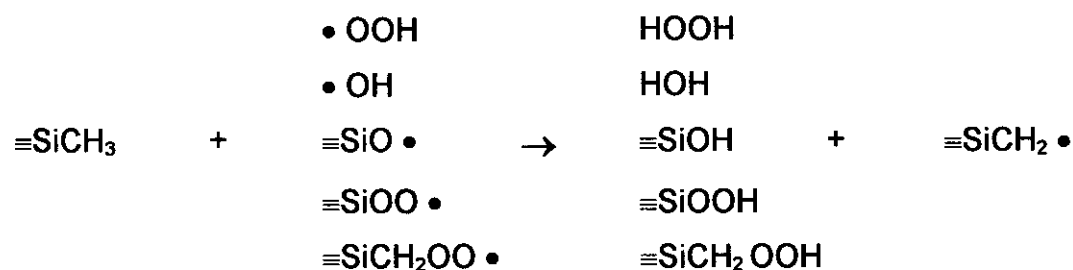
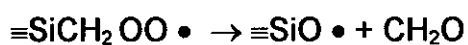
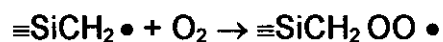
Figura 3.9 - Termo-oxidação de PDMS. Conforme [11]

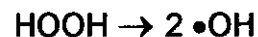
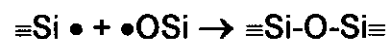
Além dos produtos de reação mostrados na reação acima, outros produtos de reação têm sido observados, entre eles: CO_2 , ácido fórmico, CO, silanóis e siloxanos cíclicos. O mecanismo proposto para a termo-oxidação é mostrado a seguir [17].

Iniciação



Propagação



Ramificação**Terminação****3.4.2.1 Inibição da oxidação**

Para obter um controle da oxidação é necessário impedir a iniciação ou a propagação da reação em cadeia do processo oxidativo. Isso normalmente é conseguido com a adição de algum composto antioxidante ao polímero. Isso é de tal forma importante, que praticamente nenhum polímero é vendido sem ser aditivado com um antioxidante [18].

A maioria dos antioxidantes são compostos orgânicos capazes de suprimir radicais livres ou evitar a sua formação por meio da redução de peróxidos e hidroperóxidos formados no seio do polímero. Entre as classes de antioxidantes orgânicos correntemente utilizados estão:

- fenóis estericamente impedidos: é a maior classe de antioxidantes atualmente utilizados. Seu emprego tem como objetivo a supressão radicalar em plásticos, elastômeros, fibras sintéticas, combustíveis, lubrificantes e alimentos. O impedimento estérico é obtido pelo posicionamento de grupos volumosos nas posições *orto* à hidroxila (Figura 3.10). Esses substituintes evitam que radicais fenoxila, formados durante a sua atuação, ataquem novamente o substrato. Os radicais fenoxila são extintos por processos não prejudiciais ao composto que se deseja proteger.

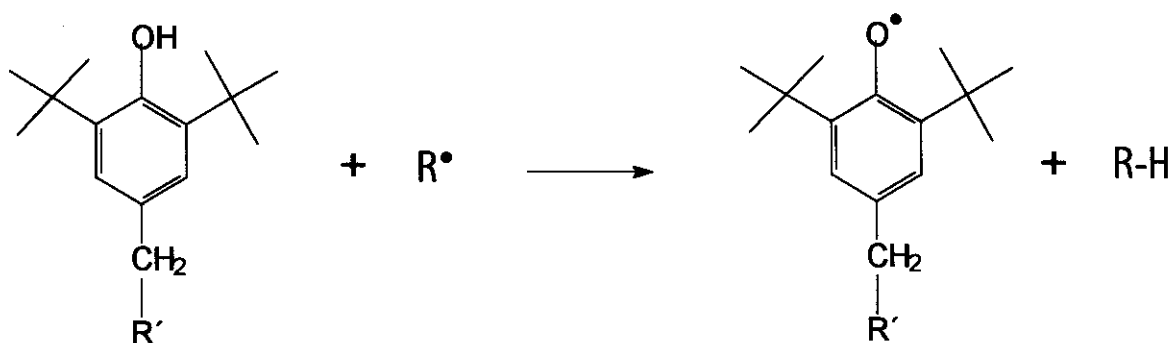


Figura 3.10 - Supressão radicalar por parte dos fenóis estericamente impedidos [18].

- **aminas aromáticas:** são aminas aromáticas secundárias utilizadas principalmente na estabilização de elastômeros em geral. Foi a primeira classe de compostos utilizados como antioxidante. Apesar disso, o seu mecanismo de atuação não foi ainda totalmente esclarecido. Sabe-se entretanto que as aminas servem de fonte de hidrogênio para radicais peróxido formando radicais relativamente estáveis (radicais aminil). Dessa forma, as aminas aromáticas atuam de forma semelhante aos fenóis estericamente impedidos.

- **compostos organosulfurosos:** sais metálicos dos ácidos di-alquilditiocarbâmicos são utilizados como estabilizantes em lubrificantes, elastômeros e plásticos. O seu mecanismo de atuação consiste na decomposição de hidroperóxidos por reações não radicalares. Como os hidroperóxidos estão envolvidos na etapa de iniciação da reação oxidativa em cadeia, a sua remoção tem um efeito protetor do material polimérico.

- **compostos organofosforosos:** Os compostos dessa classe normalmente são fosfitos e fosfonitos, que possuem fósforo trivalente passível de ser oxidado. Assim como os organosulfurosos, esses compostos também reduzem peróxidos e hidroperóxidos a produtos inócuos como álcoois ou éteres.

- **aminas estericamente impedidas (HALS):** são primariamente utilizadas como foto-estabilizantes, mas também têm atuação como inibidores, contra a termo-oxidação. Atuam pela supressão radicalar, tanto sobre radicais de carbono

quanto radicais peróxido e, em algumas condições, podem ser mais efetivas que os antioxidantes fenólicos.

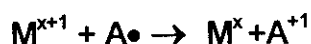
- desativadores metálicos: são utilizados para a complexação de íons metálicos danosos ao polímero (especialmente o de cobre II).

No caso específico do PDMS, além dos antioxidantes orgânicos, compostos inorgânicos (em sua maioria sais ou óxidos metálicos) têm mostrado um efeito expressivo na inibição da oxidação [17]. Entre os metais cujos sais são utilizados como antioxidantes para esse polímero estão Fe, Cu, Co, Ni e Ce. É interessante notar que o cátion de Cu^{2+} tem efeito prejudicial na maioria dos polímeros, mas pode ter efeito protetor quando presente num polímero de PDMS.

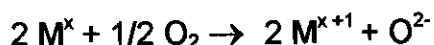
A incorporação dos íons metálicos ao polímero pode ser feita pela dissolução de compostos organometálicos (como pentacarbonilferro ou ferrocenos substituídos), seguida da sua decomposição. Esse método de incorporação é especialmente útil nos fluidos de silicona. A decomposição do composto organometálico é feita por aquecimento a 200-300°C. Para manter estável a dispersão do antioxidante no fluido, esse aquecimento é efetuado com alguma aeração do sistema, e o processo ganha o nome de pré-oxidação. Há sugestões de que a pré oxidação leva à formação de ligações do metal com a cadeia do polímero (M - O - Si).

Em borrachas reticuladas de PDMS, não é possível dissolver diretamente o composto organometálico. Ainda assim, pode-se efetuar a sorção de um composto apolar com a sua posterior decomposição dentro da matriz do polímero. Esse método foi utilizado neste laboratório para incorporar óxido de ferro em PDMS RTV. Para isso efetuou-se a sorção de pentacarbonilferro no polímero, que foi em seguida exposto à luz visível causando a foto-oxidação do composto organometálico. [19].

O mecanismo de atuação dos compostos metálicos como antioxidantes baseia-se na sua redução através da reação com radicais livres:



Os cátions metálicos reduzidos não reagem com os radicais livres, mas podem ser novamente oxidados pelo oxigênio atmosférico, voltando a apresentar atividade antioxidante. Portanto, o mecanismo proposto para a ação desses cátions [17], baseia-se na oxidação dos radicais livres formados na matriz polimérica e não na sua redução. A oxidação dos radicais livres contribui para a preservação da matriz polimérica porque interrompe uma reação em cadeia, iniciada pelo oxigênio atmosférico.



Para que haja ação efetiva como oxidante é necessário que o metal esteja tão bem distribuído no polímero quanto possível.

Durante a pré-oxidação, efetua-se a aeração do sistema justamente para que haja a regeneração do antioxidante reduzido. A presença de oxigênio no sistema tem portanto, dois efeitos contrários: primeiro (indesejável), aumenta o ataque do oxigênio aos grupos metila; e segundo (desejável) promove a regeneração do antioxidante.

3.4.3 Interações de PDMS com superfícies

Conforme mencionado anteriormente, o PDMS é um polímero que apresenta uma estabilidade térmica bastante grande quando comparada a maioria dos polímeros de carbono. Entretanto tal estabilidade não é decorrente da insensibilidade das cadeias poliméricas aos efeitos do aquecimento. Ao contrário, as cadeias desse polímero apresentam uma crescente atividade com o aumento da temperatura. Quando uma borracha de silicona RTV⁵ é aquecida, sítios ativos são formados em grande quantidade, mas grande parte desses sítios são

⁵ Após a cura completa, a borracha de silicona RTV é composta essencialmente de PDMS reticulado carregado com sílica finamente dividida.

eliminados reagindo com moléculas vizinhas da rede polimérica sem causar maior dano ao polímero como todo.

Assim, a estabilidade térmica do PDMS é consequência da grande capacidade de reforma da matriz, com a reestruturação da rede. A dinâmica superficial da borracha de PDMS foi anteriormente estudada, demonstrando que borracha de silicona RTV apresenta a capacidade de auto-adesão e reforma da rede durante o aquecimento [20,21]. A possibilidade de adesão de PDMS com superfícies inorgânicas por meio de aquecimento, também é decorrência dos sítios ativos formados em altas temperaturas [19,22].

Com o aquecimento, o equilíbrio de polimerização da cadeia de siloxano é deslocado para a formação de compostos de baixa massa molar. Cadeias lineares são rompidas e oligômeros cíclicos são formados. Além da formação dos oligômeros cíclicos, os sítios ativos formados durante o aquecimento podem reagir de duas formas:

- inter-molecularmente, formando um novo ponto de reticulação entre cadeias;
- interfacialmente, com a formação de uma ligação entre o polímero e um substrato inorgânico. Esse substrato pode ser uma partícula de sílica adicionada como carga na borracha RTV ou outra partícula inorgânica colocada na presença do polímero com a explícita intenção de obter reação interfacial. Esse tipo de reação interfacial é o objeto de estudo deste trabalho.

3.5 Compósitos

Por compósito, entende-se aquele material bi- ou multi-fásico que é formado por dois ou mais constituintes distintos [23]. Existe uma grande variedade de materiais compósitos, tanto naturais quanto sintéticos. Uma grande parte deles é formada por uma fase contínua contendo uma segunda fase dispersa, que pode ser constituída de partículas, fibras ou outros materiais [24]. A grande importância

dos compósitos sintéticos é que, muitas vezes, suas propriedades são resultado da combinação sinérgica das propriedades dos materiais de partida. Isto permite a obtenção de um material com um conjunto de propriedades não disponíveis numa só substância.

3.5.1 Compósitos formados por partículas inorgânicas encapsuladas

O encapsulamento de partículas inorgânicas com substâncias orgânicas tem sido feito utilizando uma grande variedade de partículas e agentes modificadores. Uma das principais razões para a grande aplicabilidade desses materiais é que o encapsulamento permite obter materiais em que as propriedades volumétricas são equivalentes às das partículas enquanto as propriedades superficiais são equivalentes às do polímero. Compósitos de partículas inorgânicas encapsuladas são utilizados em diversos ramos da atividade industrial, desde a indústria alimentícia até a construção civil.

De forma geral, o encapsulamento de partículas com compostos orgânicos é útil em três situações:

- quando se deseja aumentar a compatibilidade entre as partículas inorgânicas (de superfície hidrofílica) com um meio hidrofóbico;
- quando se deseja evitar que a superfície das partículas inorgânicas permaneça molhável por água. Neste caso as partículas podem ser utilizadas para aumentar a resistência dos materiais em que estejam incluídas à ação da água;
- quando se deseja utilizar as partículas como suporte mecânico de um filme de um composto orgânico com atividade específica.

A seguir são relatados alguns sistemas nos quais compósitos de partículas revestidas foram utilizados com sucesso.

Cargas⁶. Cargas normalmente são constituídas de partículas inorgânicas hidrofílicas facilmente molhadas pela água, mas pouco molhadas por polímeros orgânicos [25]. Um dos principais motivos de se adicionar cargas a uma formulação é a redução dos custos. Entretanto a presença de cargas na formulação muitas vezes permite otimizar propriedades mecânicas e químicas do material. Por exemplo, não existem boas borrachas de silicona sem sílica.

As cargas normalmente são divididas em duas grandes categorias: aquelas que exibem propriedades de reforço⁷ do material e aquelas que não o fazem [26]. O fato de um material exercer ou não ação de reforço depende da sua composição, forma física e do tipo de borracha, à qual foi adicionado. Bons exemplos são negro de fumo em borracha de isopreno e sílica pirogênica em siliconas: ambos são mais eficientes como agentes de reforço nesses respectivos elastômeros, do que outros materiais com distribuições de tamanho de partícula equivalentes.

Um dos benefícios de se utilizar partículas encapsuladas como cargas em polímeros é que, aumentando a compatibilidade partícula-polímero, é possível minimizar a sua aglomeração na matriz polimérica. Isso é importante para a obtenção de um material isotrópico, no qual as partículas são espaçadas com regularidade e com tamanho aproximadamente constante.

Muitos minerais podem ser utilizados como cargas. Entretanto, a modificação da sua superfície muitas vezes permite a eliminação de características indesejáveis e/ou o reforço de características positivas [27]. A

⁶ Por definição (ASTM D 1566), uma carga é um sólido, usualmente na forma finamente dividida que pode ser adicionado a um polímero em proporções relativamente grandes, por razões técnicas ou econômicas.

⁷ Pela mesma norma (ASTM D 1566) um agente de reforço é um material não envolvido no processo básico de vulcanização, adicionado a uma borracha para incrementar a resistência do vulcanizado a forças mecânicas.

seguir são listados alguns exemplos:

- **calcário:** esse mineral é constituído basicamente por carbonato de cálcio. Um dos principais problemas da sua utilização como carga é que os processos de obtenção das partículas de calcário normalmente geram partículas com tamanhos muito diferentes (de algumas unidades até centenas de micrômetros) [28]. A modificação da sua superfície pode resultar no aumento da sua aplicabilidade por causar mudanças superficiais (hidrofobização, introdução de agentes ativos), uniformização no tamanho das partículas (isotropização) e o incremento da sua afinidade com polímeros. Embora o carbonato de cálcio seja normalmente classificado como carga sem efeito de reforço [29], a modificação da sua superfície foi acompanhada do crescimento de até 100 % do módulo e da tensão de ruptura de uma borracha SBR (borracha de estireno-butadieno) [28].
- **caulim:** a superfície desse mineral apresenta uma acidez (pH 3,8 a 5,5) que inviabiliza a sua utilização em resinas epóxi ou vinílicas. A calcinação do caulim permite minimizar o efeito da acidez obtendo um pH entre 4,2 e 6. Entretanto a modificação da superfície pelo encapsulamento com substâncias orgânicas adequadas pode eliminar o problema de maneira totalmente eficaz.
- **mica:** esse mineral é adicionado em compósitos para a obtenção de efeitos de reforço [27]. A modificação da sua superfície com silanos, titanatos e outros agentes de modificação tem sido efetiva na acentuação dos efeitos de reforço.
- **volastonita:** a modificação da superfície desse mineral permite torná-la menos abrasiva, o que é extremamente desejável especialmente em processos de extrusão. Além disso, quando completamente revestidas, as partículas tendem a se orientar com o fluxo da resina ou plástico, o que permite obter um material com maior resistência a tração.
- **talco:** a utilização de talco modificado aumenta a resistência das formulações ao impacto, diminui sua viscosidade, além de facilitar a dispersão do mineral.

Partículas sensíveis ao magnetismo. Esse tipo de partículas é especialmente útil. Podem ser constituídas de um metal, uma liga metálica ou mesmo de um óxido metálico. O encapsulamento permite a sua utilização como meio de gravação e leitura na forma de tapes ou de discos. Além disso, é possível fixar em sua superfície moléculas funcionalizadas capazes de realizar tarefas específicas. Por exemplo: é possível promover a separação de uma enzima, utilizando partículas magnéticas revestidas com outras substâncias, com as quais a enzima tenha afinidade. Para isso, as partículas revestidas são adicionadas ao meio, capturando as enzimas de interesse e em seguida são removidas por meio de sua suscetibilidade magnética [30].

Pigmentos. Na indústria de tintas, os pigmentos constituídos de partículas encapsuladas têm ganho importância ao longo dos anos. Isso se deve basicamente à tendência de substituição das tintas baseadas em solventes orgânicos por tintas baseadas em látex aquosos. Tintas de base aquosa têm menor impacto ambiental e requerem menor cuidado durante a sua aplicação. Entretanto, um dos problemas dessa tecnologia é que os pigmentos não tratados tendem a aglomerar durante a secagem do solvente (água) e formação do filme [30].

O poder de cobertura de uma formulação dependem principalmente do espalhamento de luz promovido pelas partículas de pigmento dispersas no filme. Especialmente em tintas brancas, o poder de cobertura é determinado pela eficiência do espalhamento de luz, que é diretamente afetado pelo tamanho das partículas e por seu posicionamento regular ao longo do filme. O poder de cobertura de uma tinta atinge um ponto máximo quando as partículas estão uniformemente distribuídas e espaçadas por uma distância ideal. A presença de aglomerados causa um desvio considerável do tamanho de partículas desejado. Esse fato causa uma queda na eficiência de espalhamento e, conseqüentemente, no poder de cobertura da tinta. O encapsulamento do pigmento é útil para aumentar a compatibilidade das partículas com o filme, minimizando a sua

aglomeração [30]. Além disso, um filme polimérico uniforme e consistente pode servir como espaçador entre as partículas, propiciando uma distância regular e ótima entre as partículas de pigmento.

Outro efeito benéfico do encapsulamento é verificado quando se utiliza TiO_2 como pigmento branco. As características mais importantes desse pigmento são a sua alta capacidade de espalhamento de luz e o seu alto índice de refração. Pigmentos de TiO_2 não são tóxicos sendo inclusive utilizados em tubulações de água potável. Por outro lado, esse óxido pode catalisar a foto-decomposição do filme polimérico, diminuindo o tempo de vida da tinta [31-33]. O encapsulamento do TiO_2 em um polímero resistente à oxidação pode minimizar esse efeito, com conseqüente aumento no tempo de vida do filme.

A utilização de pigmentos encapsulados permite mudanças em uma série de propriedades de uma tinta, entre elas: brilho, resistência à lavagem (inclusive o escovamento), resistência a vapores agressivos, adesão, estabilidade durante a estocagem, flexibilidade, estabilidade da cor e permeabilidade ao vapor d'água. Além disso a utilização adequada de cada uma das partículas contidas na formulação permite a diminuição na concentração de pigmento necessário, o que acaba por se tornar mais um fator de economia [30].

Construção civil. Partículas modificadas com agentes hidrofugantes podem ser utilizadas na construção civil tornando as superfícies aqua-repelentes⁸. Isso pode evitar diversos danos causados pela água (por exemplo, rachaduras e eflorescência) [34].

3.5.2 Obtenção de partículas inorgânicas encapsuladas

Existe na literatura uma grande variedade de métodos propostos para a modificação da superfície de partículas inorgânicas com substâncias orgânicas.

⁸ Por aqua-repelente entende-se um material que é permeável à passagem de vapor d'água, mas impermeável à água em fase líquida.

Tais métodos são capazes de tornar as superfícies hidrofóbicas e de aumentar a sua compatibilidade com solventes orgânicos.

Muitas vezes, a modificação é feita pela deposição de um composto orgânico na superfície das partículas, sendo que esse composto pode permanecer ligado à superfície por simples interações eletrostáticas ou por ligações químicas. A composição química do agente hidrofugante também pode variar extensamente: são utilizados ácidos graxos, ésteres, amino-derivados, compostos silânicos e polióis, entre outros compostos. É claro que o agente modificador de maior eficiência vai depender da natureza das partículas e das condições sob as quais elas serão utilizadas.

Os agentes hidrofugantes podem ser compostos de cadeia curta ou polímeros. A seguir serão mostrados alguns exemplos de utilização de cada um dos tipos de substâncias usadas no encapsulamento de partículas.

3.5.3 Encapsulamento com substâncias de baixa massa molar

Entre as substâncias usadas no revestimento de partículas inorgânicas estão os promotores de adesão. Uma classe que merece especial atenção devido à grande versatilidade que têm mostrado à variedade de sistemas e tecnologias onde têm sido aplicados: são os agentes de acoplamento silânicos.

3.5.3.1 Agentes de acoplamento silânicos

Os agentes de acoplamento silânicos permitem a conversão de superfícies minerais em superfícies aqua-repelentes, de baixa energia superficial. Isso os torna úteis em áreas muito diversas tais como a fabricação de recheios de colunas cromatográficas, isolantes elétricos, e alvenarias, na construção civil [34].

O tratamento de uma superfície inorgânica pode ser feito com vapores de metilclorosilanos que reagem com grupos hidroxilas liberando HCl. Se for desejável evitar a presença de vapores de HCl, pode-se utilizar o clorosilano pré-hidrolisado a um organopolisiloxanol. Esses compostos podem ser então

aplicados na forma de soluções orgânicas, ou mesmo em soluções aquosas alcalinas (na forma de metilsiliconatos). Quando uma solução aquosa de metilsiliconato é aplicada em uma superfície inorgânica, sofre neutralização pelo próprio CO_2 atmosférico formando um filme fino de poli(metilsiloxano) na superfície.

Quando partículas minerais modificadas por esses compostos são adicionadas em formulações de resinas, há um aumento da adesão entre resinas e a superfície das partículas. Outra consequência é o aumento na resistência à água das resinas reforçadas. Os agentes de acoplamento silânicos têm sido utilizados para a fabricação de plásticos reforçados utilizados na construção de barcos, tubos, tanques de armazenamento e em estruturas de construção civil [34]. Também são utilizados para o tratamento de cargas minerais e pigmentos presentes em formulações de tintas ou borrachas.

A Figura 3.11 ilustra o mecanismo de ação de um agente de acoplamento silânico típico. A adesão entre os agentes de acoplamento e as superfícies minerais é obtida pela formação de ligações oxano do tipo M-O-Si, onde M pode ser Si, Ti, Al, Fe ou outro átomo metálico.

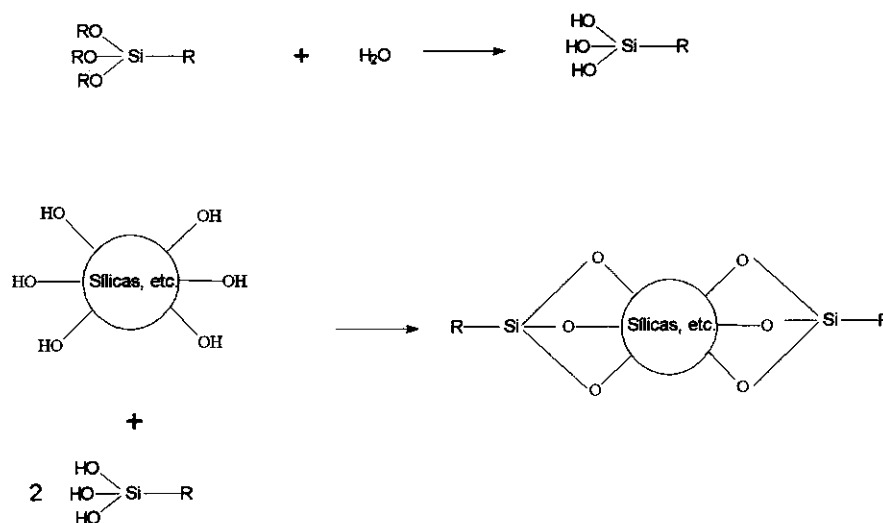


Figura 3.11 - Interação de superfícies hidroxiladas com um agente de acoplamento de silano. Reproduzido de [35].

Embora a ligação oxano seja lentamente hidrolisada quando exposta à umidade, os agentes de acoplamento são eficientes hidrofugantes. Isso ocorre porque as ligações podem ser reformadas após a secagem, havendo mesmo evidências de que há um equilíbrio durante todo o tempo, na superfície mineral.

3.5.3.2 Outros compostos promotores de adesão

Utilizados em menor volume que os compostos silânicos estão os agentes de acoplamento à base de titanatos, boratos, zircônio e metalocenos, entre outros [35].

Maik *et al.* [35] estudaram a modificação química de partículas de CaCO_3 , silicatos e caulim com diversos agentes de acoplamento do tipo titanato, comparando os resultados obtidos com a modificação por meio de um agente de acoplamento do tipo silânico.

A Figura 3.12 mostra esquematicamente a atuação de um agente de acoplamento baseado num titanato.

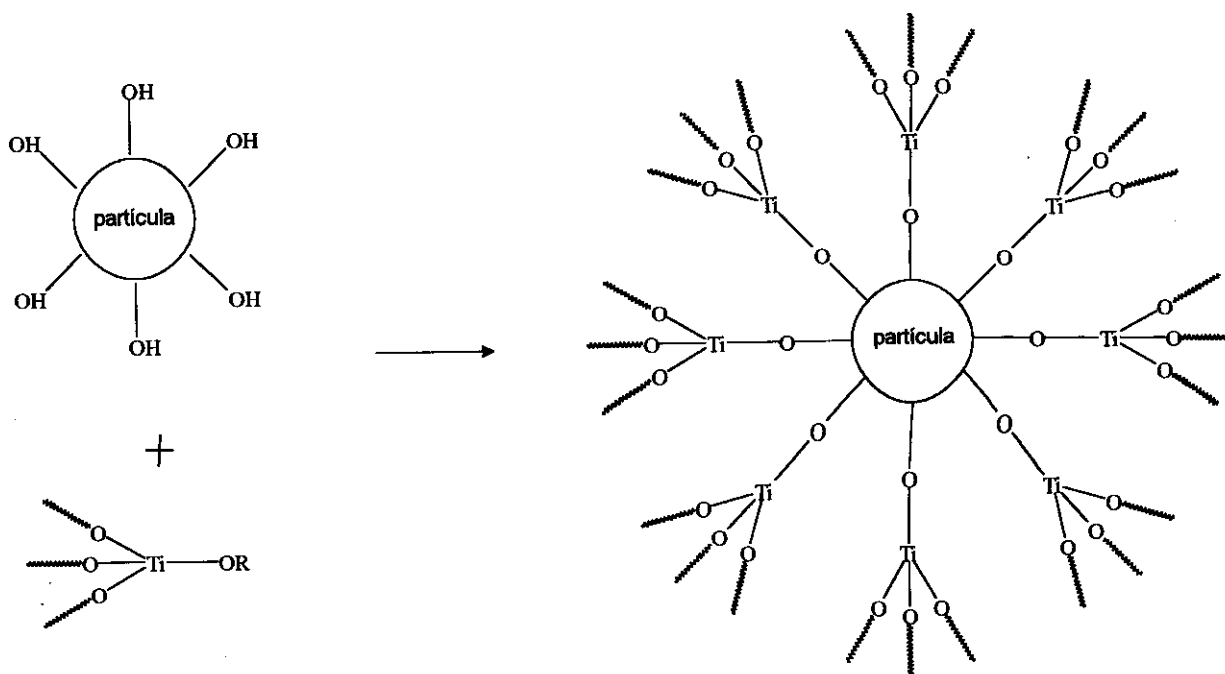


Figura 3.12 - Interação de superfícies hidroxiladas com um agente de acoplamento de titanato. Reproduzido de [35].

3.5.4 Encapsulamento com polímeros

Existem numerosos métodos que podem ser utilizados para obter partículas inorgânicas encapsuladas com uma camada de polímero. Tais métodos podem ser divididos em duas grandes classes: aqueles que acoplam cadeias poliméricas pré-existentes à superfície das partículas e aqueles que efetuam a polimerização diretamente sobre as partículas.

3.5.4.1 Métodos que utilizam cadeias poliméricas preexistentes

Dentre esses métodos, o mais trivial é a precipitação das cadeias poliméricas sobre as partículas. A precipitação pode ser feita a partir de uma solução do polímero num solvente orgânico no qual se dispersa as partículas. Uma variação desse método é a preparação de uma solução orgânica de uma resina passível de dispersão em água. Essa solução é então adicionada a uma dispersão aquosa das partículas que se deseja encapsular. A evaporação do solvente resulta na obtenção das partículas encapsuladas.

A adsorção de cadeias poliméricas sobre a superfície de pigmentos pode ser utilizada para evitar a aglomeração de pigmentos, num processo designado por estabilização estérica. Nesse caso, a espessura ideal da camada de polímero vai depender da sua massa molar e do tipo de polímero utilizado. Cadeias muito curtas não têm grande efeito estabilizante, mas cadeias muito longas podem acarretar a floculação por causa do seu possível entrelaçamento e da formação de pontes entre as partículas. A estrutura química do polímero também é importante nesse tipo de aplicação. Copolímeros bloco, por exemplo, costumam ser mais eficientes que os aleatórios [30].

A adsorção de polímero à superfície dos sólidos inorgânicos pode ser favorecida pela modificação química do polímero e/ou da superfície. Através da modificação da superfície e/ou das cadeias poliméricas é possível obter entre elas uma ligação química, mais efetiva que a simples adsorção física. Tsubokawa *et al.* [36] obtiveram partículas modificadas por anidridos de ácidos (sílica, TiO_2 e

ferrita). Em seguida, polímeros funcionalizados com grupos amino ou hidroxio foram ancorados à superfície por meio da formação de ligações do tipo amida e éster, respectivamente. As partículas assim obtidas mostraram-se estáveis em solventes orgânicos.

A Figura 3.13 mostra esquematicamente a possibilidade de modificação dos polímeros e das superfícies com o intuito de obter um ancoramento químico. Em qualquer circunstância, a adsorção é fortemente dependente da composição química da superfície, do polímero e das condições experimentais tais como o pH e a presença de eletrólitos. Eletrólitos presentes podem causar a dessorção parcial ou total de um polímero adsorvido, dependendo é claro das interações do eletrólito, do solvente, do polímero e da superfície entre si, bem como da massa molar do polímero.

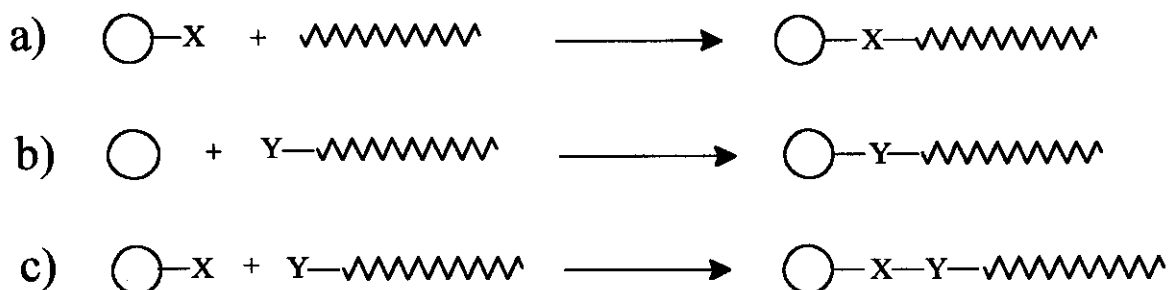


Figura 3.13 - A modificação química do polímero ou da superfície pode proporcionar o ancoramento da macromolécula à superfície. Modificação da superfície (a), do polímero (b) ou de ambos (c). Reproduzido de [30]

3.5.4.2 Métodos que utilizam a polimerização sobre a superfície

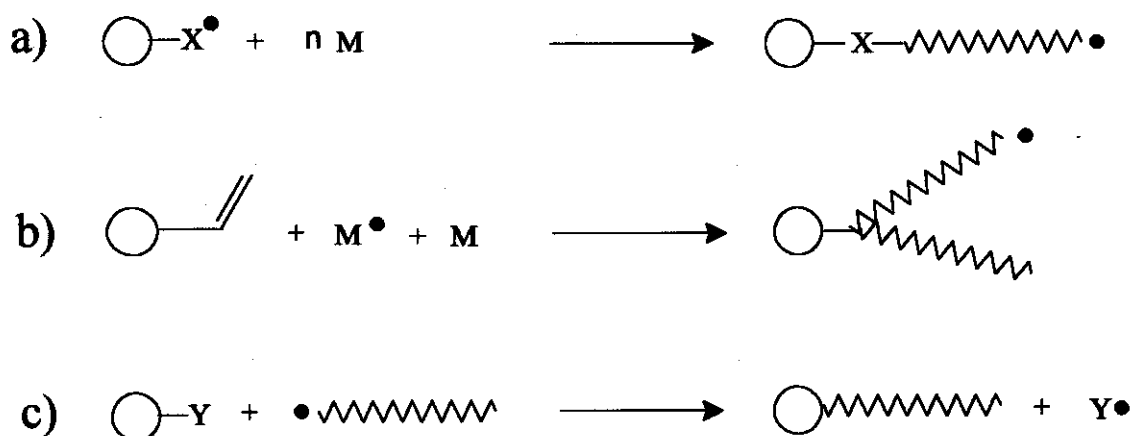
A polimerização sobre uma superfície pode ser obtida por uma grande variedade de métodos, entre elas a polimerização em emulsão e a polimerização induzida por radiação.

Fukano e Kageyama obtiveram o encapsulamento de partículas inorgânicas (sílica, alumina, zeólitas) por meio de polimerização de estireno e metacrilato induzidas por radiação [37,38]. Chambers *et al.* efetuaram o encapsulamento de

partículas de TiO_2 com polimerização iniciada por radiação γ [31]. O processo se inicia pela adsorção do monômero, seguida da iniciação da polimerização. A absorção preferencial da radiação por parte das partículas de TiO_2 , faz com que haja a formação de radicais nas vizinhanças da superfície.

A formação de radicais nas proximidades da superfície é um meio eficiente de se obter o encapsulamento de partículas. Os radicais podem ser gerados pela absorção preferencial de radiação por parte das partículas, conforme citado acima. Outro meio de geração dos radicais é através da adsorção de substâncias geradoras de radicais, seguida da adsorção do monômero.

É possível obter o encapsulamento de partículas por polímeros tanto em fase líquida (com o monômero dissolvido em uma solução) ou na gasosa (com o monômero na forma de vapor). Uma das formas de se conseguir obter uma solução contendo um monômero é utilizar um sal de amônio quaternário insaturado. Este pode então ser adsorvido na superfície das partículas negativas a serem encapsuladas.



M = monômero

Figura 3.14 - Polimerização na superfície de partículas. Iniciação na superfície das partículas (a), copolimerização na superfície (b) e terminação na superfície (c).

Adaptado de [30]

Se por outro lado o monômero não for solúvel em fase aquosa, é possível utilizar a técnica de polimerização em emulsão. Essa técnica tem sido muito utilizada para a obtenção de uma grande variedade de partículas encapsuladas, tais como óxidos, metais, vidros e sais na forma de pós [39-41]. Templeton-Knight [42] descreveu um método de encapsulamento de TiO_2 por meio da polimerização em emulsão onde, em pelo menos parte do processo, o sistema é submetido a vibrações ultra-sônicas. Tais vibrações são consideradas benéficas ao encapsulamento por evitarem a aglomeração das partículas e por provocarem a limpeza e a ativação das superfícies. A Figura 3.14 mostra esquematicamente as formas de iniciação que podem levar ao encapsulamento de partículas.

4. Parte Experimental

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho são:

- Fluidos de poli(dimetilsiloxano) com viscosidade entre 100 e 1000 cSt (Dow Corning);
- Óxido de ferro III (Bayer), cujo difratograma indicou ser uma mistura de óxido de ferro amorfo com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- Carbonato de cálcio P.A. (Merck);
- Óxido de magnésio P.A. (Carlo Erba)
- Os demais reagentes mencionados no texto foram de grau analítico.

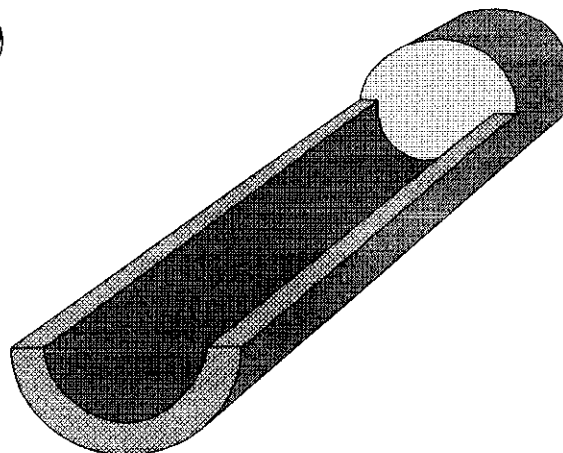
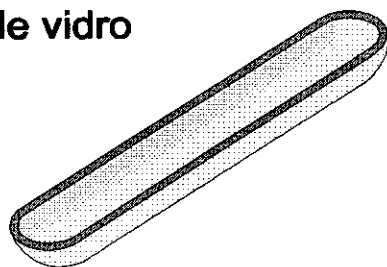
4.2 Procedimentos

4.2.1 Preparação das partículas revestidas.

O sólido a ser revestido foi submetido ao tratamento com PDMS seguindo os seguintes passos:

- impregnação do pó com óleo de silicona, na proporção 1:1. O pó foi impregnado pela mistura mecânica entre o óleo de PDMS e as partículas, até a obtenção de uma pasta homogênea. A pasta foi então deixada em repouso por 12 h;
- aquecimento do pó impregnado. Uma alíquota de 1g da pasta foi transferida para um porta-amostra de vidro e pré-aquecida a 100°C. O porta-amostras contendo a amostra pré-aquecida foi então colocado sobre um suporte de alumínio em equilíbrio térmico com o forno tubular a 280°C. A Figura 4.1 mostra esquematicamente o porta-amostra e o suporte utilizado para o aquecimento da pasta. O aquecimento foi efetuado por 60 min a contar da introdução da amostra no forno.

**Porta amostra
de vidro**



Suporte de Alumínio

Figura 4.1 - Porta-amostra e suporte utilizados para o aquecimento da amostra de PDMS com partículas

- extração do PDMS não reagido. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a pasta foi transferida para uma cápsula de celulose, e então submetida à extração com CCl_4 ou tolueno por 12 h, num aparelho Soxhlet.
- secagem do pó. Após a extração, o sólido foi seco em estufa por 1 h a 100°C .

4.2.2 Modificação de superfície do carbonato de cálcio com KOH

Em algumas das análises foi utilizado um pó de carbonato de cálcio modificado com KOH segundo o seguinte procedimento:

- pesagem de 5g de carbonato de cálcio P.A.;
- adição de 50 mL de uma solução aquosa 0,5 M de KOH;
- refluxo por 1 h;
- separação das partículas por centrifugação (3000 rpm, 20 min) seguida de sifonação;
- lavagem das partículas com duas porções de 25 mL de água destilada, seguidas

de nova precipitação e sifonação;

- secagem a 110°C por 12 h.

4.2.3 Ângulo de contato.

As medidas de ângulo de contato com água das partículas de Fe_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ foram efetuadas utilizando o método da gota [43]. Para isso as partículas foram prensadas na forma de discos com 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Com o auxílio de uma micro-seringa, foram depositadas gotas de 10 μL de água bi-destilada sobre a superfície das pastilhas prensadas. A medida do ângulo de contato foi feita por meio da projeção da gota num anteparo localizado a 1m de distância com o auxílio de um projetor de slides. O ângulo foi então medido com o auxílio de um transferidor.

4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão.

Amostras de óxido férrico e óxido férrico revestido com PDMS foram dispersas em isopropanol e suas dispersões pipetadas sobre telas de cobre revestidas com parlódio-carbono. O equipamento utilizado para a observação foi um microscópio eletrônico Zeiss CEM-902 equipado com um monocromador de elétrons e sistema de análise de imagens.

4.2.5 Análises termogravimétricas.

Foram feitas utilizando equipamento Du Pont 9900 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A atmosfera utilizada nas análises foi inerte (argônio) ou oxidante (ar sintético), de acordo com a indicação na seção de resultados. As massas das amostras utilizadas foi de 10 a 15 mg, conforme indicado na seção de resultados. Na Tabela 4.1 são listadas as composições das amostras analisadas por TGA e DSC.

Tabela 4.1 - Composição das amostras utilizadas nas análises térmicas.

Material	Sólido (%)	PDMS (%)
CaCO ₃ /PDMS (atmosfera inerte)	46,4	53,6
CaCO ₃ /KOH/PDMS (atmosfera inerte)	49,9*	50,1
CaCO ₃ /PDMS (ar sintético)	40,7	59,3
CaCO ₃ /KOH/PDMS (ar sintético)	36,0*	64,0
MgO/PDMS (atmosfera inerte)	26,8	73,2

* nas amostras contendo KOH, a porcentagem de sólido indica a porcentagem total de sólidos, incluindo o hidróxido adsorvido.

4.2.6 Espectroscopia no infravermelho.

Foi feita utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer FTIR, série 1600. As amostras para análises de refletância difusa no IV foram dispersões em KBr na proporção de 1% em peso. Tais dispersões foram preparadas pela pesagem da amostra e do KBr, seguida da trituração em almofariz até a obtenção de uma dispersão uniforme. As análises foram feitas utilizando um acessório JASCO para refletância difusa. Os espectros foram gravados em disco e convertidos para formato ASCII utilizando programa especialmente desenvolvido para esse fim [44].

4.2.7 Espectroscopia de RMN de ²⁹Si no estado sólido.

Foi feita num espectrômetro Bruker AC 300/P a 59,63 MHz. Para a obtenção dos espectros foram utilizadas as condições experimentais propostas por Hetem *et al.* [45]: as amostras foram giradas no ângulo mágico a 3,5 kHz. Foi utilizada a técnica de polarização cruzada com tempo de contato de 4 ms, tempo de aquisição de 10 ms, e intervalo entre pulsos de 1s. Cada espectro foi obtido com cerca de 68 000 aquisições.

4.2.8 Estudo da dispersibilidade de pós compósitos em solventes orgânicos.

Esse estudo foi efetuado conjuntamente com Wilson Botter Jr. em seu trabalho de doutorado.

Foram feitos testes de estabilidade de dispersões de partículas Fe_2O_3 e Fe_2O_3 revestido com PDMS em solventes polares (acetona e isopropanol) e apolares (tetracloreto de carbono e n-heptano). Os testes foram feitos com a adição dos sólidos ao solvente até a obtenção de uma dispersão de 1% m/m. Após a agitação vigorosa das dispersões por 30 min., deixou-se o sistema em repouso por 30 segundos e transferiu-se uma alíquota do sobrenadante diretamente para a cubeta onde foi feita a medida da transmitância. A leitura foi feita no comprimento de onda de 650 nm num espectrofotômetro Micronal 382 B.

4.2.9 Avaliação da resistência do revestimento à hidrólise e à extração por solventes.

Foi preparada uma pasta de carbonato de cálcio e PDMS conforme descrito anteriormente (seção 4.2.1). A seguir, essa pasta foi dividida em duas partes. Uma das partes foi aquecida a 280°C por 1 h. A seguir ambas sofreram o seguinte tratamento:

- 1 - extração com CCl_4 em aparelho Soxhlet por 24 h;
- 2 - secagem em estufa por 1h a 100°C;
- 3 - extração com água destilada em aparelho Soxhlet por 1 h;
- 4 - secagem em estufa por 6 h a 110°C.

Após a execução das etapas 2 e 4, foram separadas alíquotas com as quais foram preparadas amostras para análises espectroscópicas de refletância difusa no IV. Todas as operações (inclusive a obtenção dos espectros) foram efetuadas conforme os procedimentos descritos anteriormente.

4.2.10 Interação de partículas de sílica com borracha de PDMS sob irradiação de microondas

Foi preparada uma dispersão de sílica em isopropanol na concentração de 1% em peso. A seguir 5 gotas dessa dispersão foram depositadas sobre um filme de PDMS RTV. O solvente foi seco ao ar, e o filme contendo as partículas foi irradiado com microondas por 10 min. Após a irradiação a amostra foi imersa em tetracloreto de carbono por 1 h e submetida a vibração de ultra-som por 10 min.

A amostra foi deixada em repouso para a secagem do solvente e então imersa por 24 h numa solução 0,05 M de azul de metileno em etanol. A amostra foi então lavada com três porções de 20 ml de etanol, seca ao ar e observada por microscopia ótica.

5. Resultados e Discussão

5.1 Comportamento térmico do sistema PDMS/partículas

5.1.1 Estudos em atmosfera inerte

Resultados

Na Figura 5.1 é apresentado o termograma obtido aquecendo-se uma pasta de PDMS e CaCO_3 . Também é apresentado o termograma de uma pasta de PDMS e CaCO_3 modificado com KOH. Em ambos os termogramas podem ser vistos dois estágios de perda de massa. O primeiro deles tem início aproximadamente a 200°C. Para a amostra contendo KOH o primeiro estágio termina por volta de 320°C. Para a amostra sem KOH o primeiro estágio de perda de massa se estende até 580°C. O segundo estágio de perda de massa tem início acima de 600°C e ambas as amostras apresentam uma temperatura de máxima perda igual a 705°C.

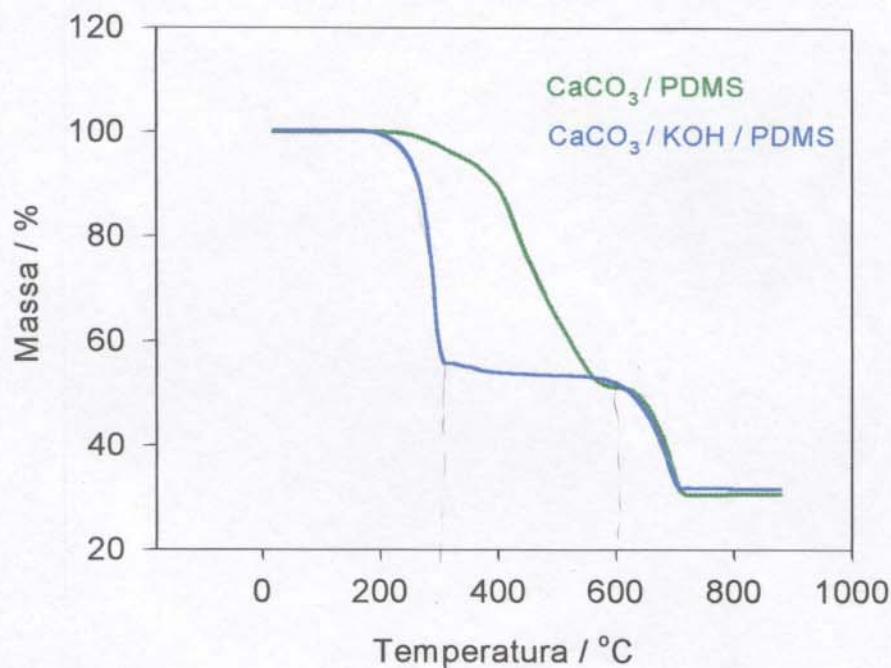


Figura 5.1 - TGA de $\text{CaCO}_3/\text{PDMS}$ e $\text{CaCO}_3/\text{KOH}/\text{PDMS}$ em atmosfera inerte. Massa das amostras: 15,3 mg para ambas as amostras. Atmosfera de análise: argônio.

Na Figura 5.2 são apresentados os resultados do DSC para as mesmas amostras. No termograma da pasta contendo KOH é possível observar que ocorre uma transição endotérmica entre 250 e 320°C. No DSC da amostra isenta de KOH não é possível verificar a mesma transição. Ao contrário, verifica-se a presença de um intenso processo exotérmico que tem início dentro da mesma faixa de temperatura. Para essa amostra, é possível observar também um segundo pico exotérmico, com máximo em 540°C.

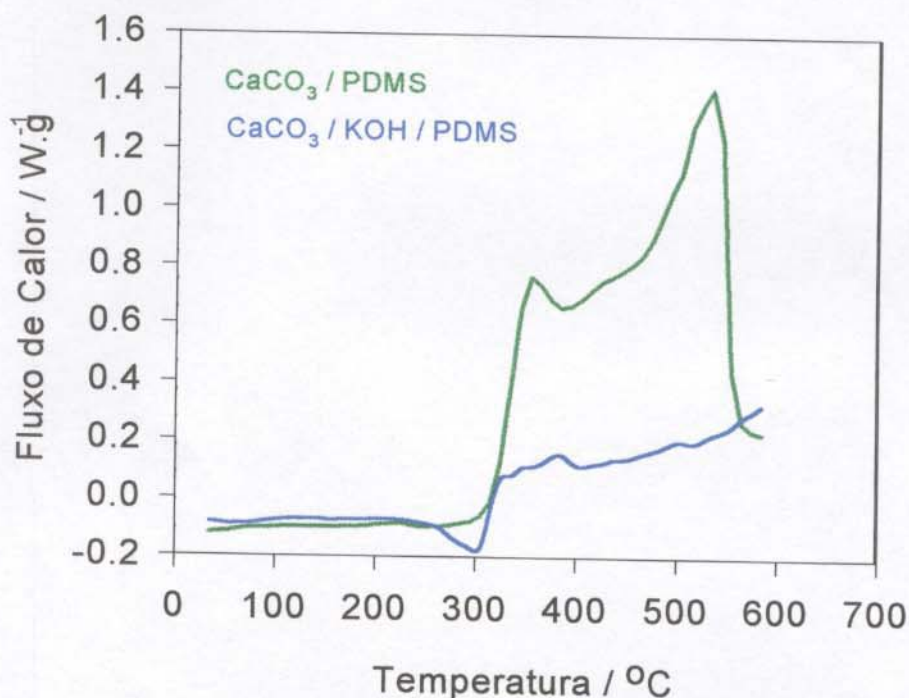


Figura 5.2 - DSC de $\text{CaCO}_3/\text{PDMS}$ e $\text{CaCO}_3/\text{KOH}/\text{PDMS}$ em atmosfera inerte. Massa das amostras: 16,2 e 18,26 mg, respectivamente. Atmosfera de análise: argônio.

Na Figura 5.3 é apresentado o termograma de uma pasta de óxido de magnésio com PDMS. Para comparação são mostrados novamente os termogramas de $\text{CaCO}_3/\text{PDMS}$ e $\text{CaCO}_3/\text{KOH}/\text{PDMS}$. Na presença de MgO , a decomposição do PDMS ocorre em temperaturas ainda mais baixas que as observadas com CaCO_3 e KOH . O processo se inicia rapidamente sofrendo uma desaceleração no final.

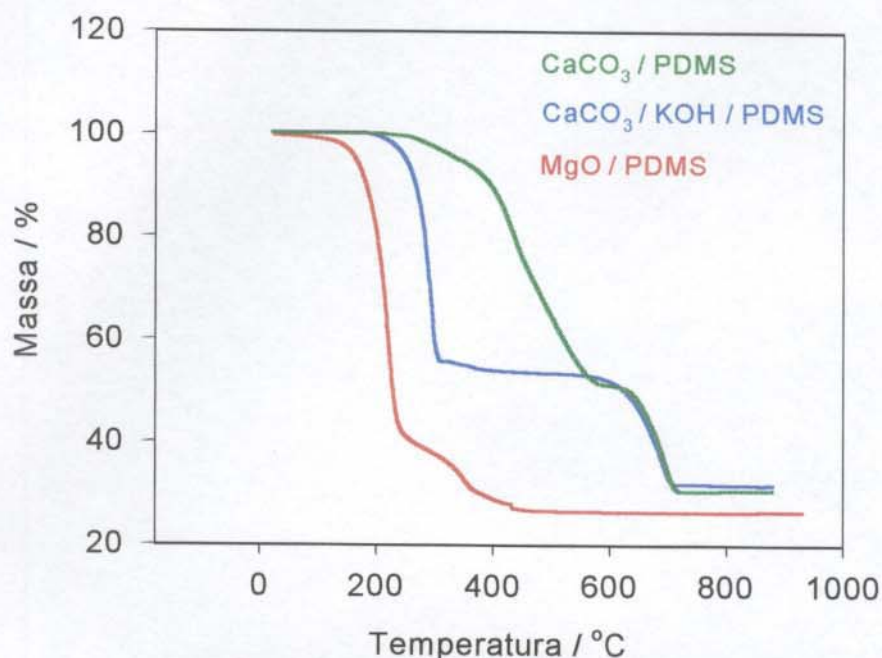


Figura 5.3 - TGA de MgO/PDMS em atmosfera inerte. Comparação com os termogramas de $\text{CaCO}_3/\text{PDMS}$ e $\text{CaCO}_3/\text{KOH}/\text{PDMS}$. Massa da amostra de MgO/PDMS : 15,3 mg. Atmosfera de análise: argônio.

Discussão

O primeiro estágio de perda de massa observado em ambos os termogramas da Figura 5.1 é atribuído à decomposição do PDMS através da sua despolimerização. A despolimerização forma oligômeros cíclicos de siloxano que são arrastados pelo argônio injetado durante a análise. O segundo estágio consiste na decomposição do carbonato de cálcio, com a formação de óxido de cálcio e CO_2 .

A presença de KOH não alterou a faixa de temperatura de decomposição do carbonato de cálcio mas teve um efeito pronunciado sobre a decomposição do polímero. Isso acontece porque a base atua como catalisador no atingimento do equilíbrio de polimerização do PDMS. A formação de oligômeros a partir do polímero se inicia em temperatura mais baixa. Além disso, todo oligômero formado é retirado do sistema pelo gás de arraste, de forma que o equilíbrio nunca é atingido. O polímero acaba sendo totalmente volatilizado.

Na ausência de KOH a energia de ativação para o processo é maior, e a despolimerização ocorre mais lentamente, se estendendo até 580°C. Isso possibilita a ocorrência de um outro processo durante o aquecimento: *a reação interfacial entre o substrato e o PDMS*.

Do ponto de vista entálpico, a reação interfacial e a despolimerização têm efeitos contrários: a despolimerização é endotérmica e a reação interfacial exotérmica. Na presença de KOH, a despolimerização ocorre rapidamente e é possível detectar uma absorção de calor no DSC correspondente. Na ausência de KOH, a despolimerização ocorre lentamente e a sua detecção fica prejudicada. Além disso, a liberação de calor da reação interfacial pode mascarar a absorção de calor da despolimerização.

Acredita-se que o segundo pico exotérmico observado no DSC da amostra aquecida sem KOH seja o resultado da formação ou cristalização de silicatos durante o aquecimento. Estudos posteriores podem testar essa hipótese.

As alterações do comportamento térmico do PDMS provocadas pela introdução de KOH no sistema evidenciam a importância da reatividade superficial sobre a interação polímero-substrato. Isso pode ser comprovado pela comparação dos resultados obtidos com a utilização de substratos inorgânicos de reatividades marcadamente distintas. A despolimerização do PDMS na presença do óxido de magnésio teve início em aproximadamente 100°C. Neste caso, a própria superfície básica do óxido pode atuar como catalisadora para a despolimerização do PDMS.

5.1.2 Estudos em atmosfera oxidante

Resultados

Na Figura 5.4 são apresentados os termogramas obtidos com atmosfera de ar sintético para $\text{CaCO}_3/\text{PDMS}$ e $\text{CaCO}_3/\text{KOH}/\text{PDMS}$. Na Figura 5.5 são apresentados os resultados de DSC das mesmas amostras.

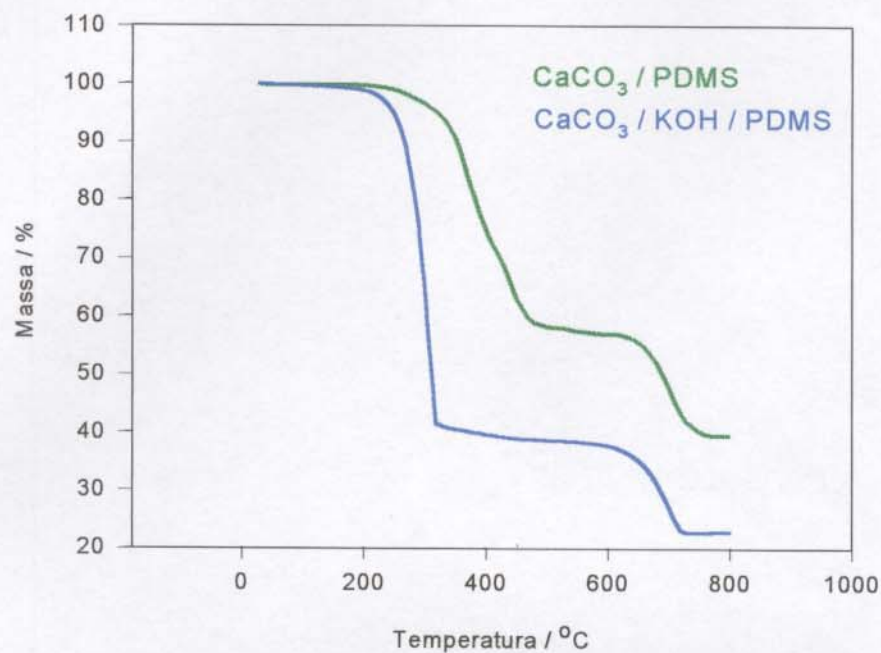


Figura 5.4 - TGA de CaCO₃/PDMS e CaCO₃/KOH/PDMS em atmosfera de ar sintético. Massa das amostras: 14,6 e 15,1 mg, respectivamente.

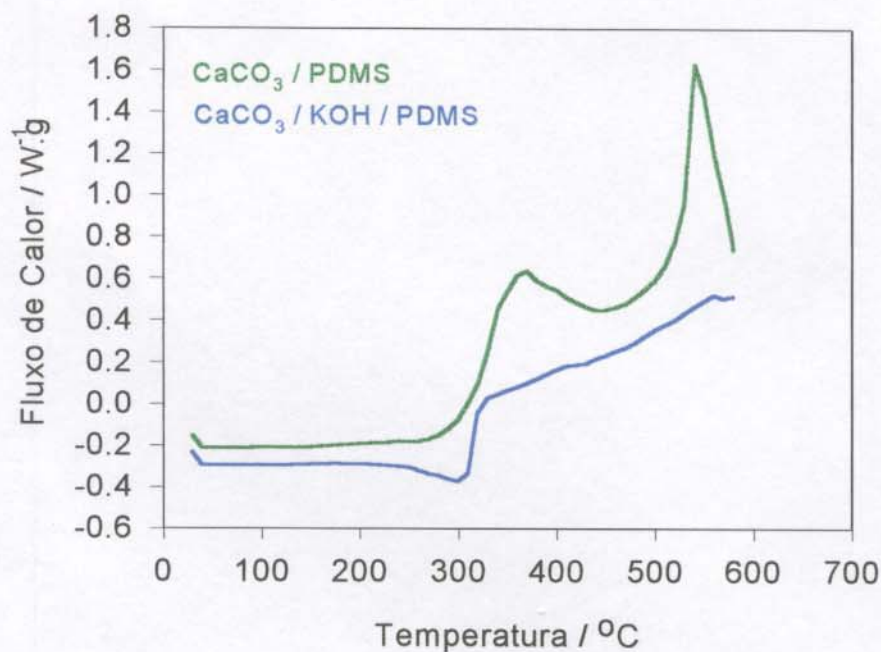


Figura 5.5 - DSC de CaCO₃/PDMS e CaCO₃/KOH/PDMS em atmosfera de ar sintético. Massa das amostras: 17,8 e 11,0 mg, respectivamente.

Qualitativamente, os resultados obtidos são semelhantes aos observados em atmosfera inerte:

- em ambos os termogramas podem ser verificados dois estágios de perda de massa;
- o primeiro estágio de perda de massa se inicia em temperatura mais baixa para a amostra contendo KOH;
- no DSC da amostra contendo KOH há um pico endotérmico;
- no DSC da amostra isenta de KOH são visíveis dois picos exotérmicos, bem resolvidos.

Na Figura 5.6 são comparados os termogramas da pasta de PDMS com CaCO_3 nas atmosferas inerte e oxidante. A Figura 5.7 mostra os termogramas das pastas de PDMS com CaCO_3 modificado com KOH também para atmosfera inerte e oxidante.

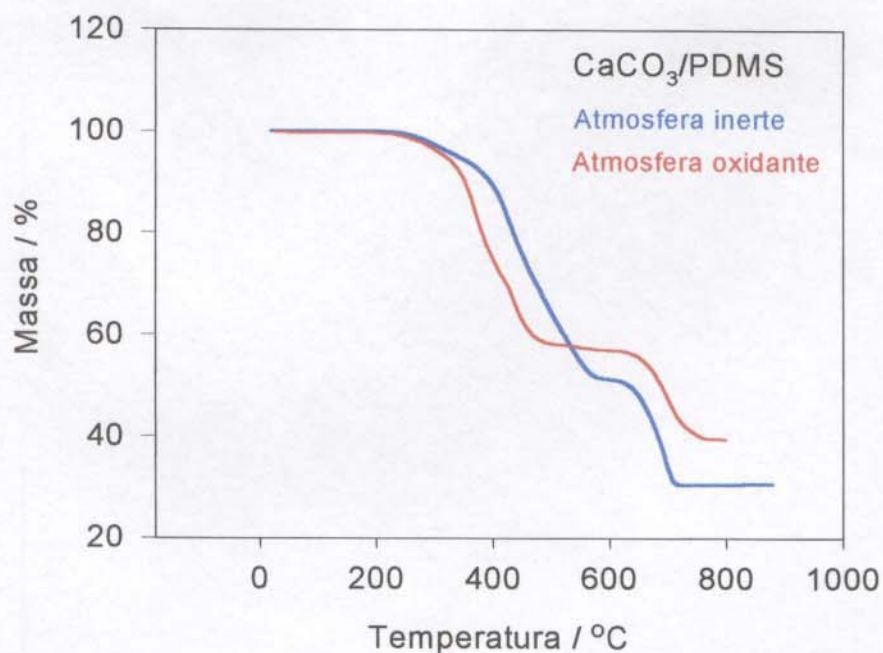


Figura 5.6 - Termogramas de CaCO_3 /PDMS em atmosfera inerte e oxidante. As diferenças entre as massas finais das amostras são resultado de diferenças iniciais na proporção sólido/polímero das amostras analisadas.

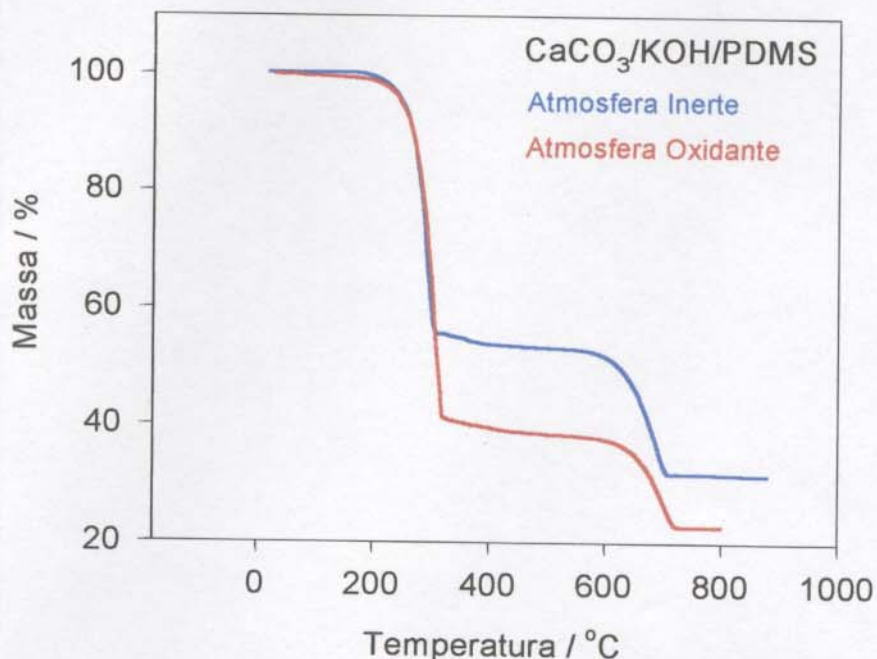


Figura 5.7 - Termogramas de CaCO₃/KOH/PDMS em atmosfera inerte e oxidante.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

- na ausência de KOH a mudança da atmosfera inerte para oxidante tem o efeito de diminuir a estabilidade térmica do polímero;
- na presença de KOH a mudança de atmosfera não teve efeito sobre a estabilidade térmica do polímero.

Discussão

A introdução do oxigênio na atmosfera de análise permite a ocorrência de mais um processo durante o aquecimento: a oxidação dos grupos CH₃ do PDMS. Essa oxidação causa a perda de massa orgânica do polímero e aumenta o seu grau de reticulação. Assim, na presença de oxigênio, o polímero começa a perder massa em temperaturas inferiores.

Entretanto, na presença do KOH a introdução do oxigênio não teve efeito sobre a estabilidade térmica do polímero porque a despolimerização ocorre em temperaturas muito baixas, antecipando-se à oxidação.

Os resultados das análises térmicas indicam que o aquecimento de PDMS na presença de substratos inorgânicos pode conduzir à reação interfacial entre o polímero e a superfície. Entretanto esse processo é desfavorecido se a despolimerização do PDMS ocorrer em temperaturas baixas, precedendo a reação superficial. O processo de despolimerização é acelerado pela presença de catalisadores básicos (como KOH) ou pela própria superfície do substrato, como no caso do MgO.

5.2 Discussão do método experimental utilizado para a obtenção das partículas inorgânicas encapsuladas

Embora o método utilizado para impregnar as partículas com PDMS resulte num excesso de polímero, é possível impregnar o sólido com quantidades menores de PDMS. Para isso, pode-se preparar uma solução de PDMS num solvente orgânico (CCl_4 ou tolueno) e, em seguida adicionar a essa solução as partículas a serem revestidas. Após a evaporação do solvente é obtido um pó com o polímero depositado em sua superfície. Esse método permite a incorporação de pequenas quantidades de polímero ao sólido, embora apresente o inconveniente de introduzir no processo uma etapa de evaporação do solvente orgânico.

Após a preparação, a pasta foi deixada em repouso durante 12 horas para permitir a difusão superficial do polímero sobre a superfície das partículas, com a penetração nos poros e reentrâncias das partículas. No caso da sílica, a difusão superficial é especialmente rápida por causa da alta mobilidade das cadeias do polímero.

O aquecimento foi feito com a introdução da amostra pré-aquecida num forno tubular estabilizado na temperatura de interesse. O pré-aquecimento foi feito a 100°C e teve o objetivo de minimizar a flutuação na temperatura do forno após a introdução da amostra. A temperatura de 100°C não é suficiente para provocar o início da reação interfacial do polímero com o substrato. A utilização

de um suporte de alumínio para o aquecimento da amostra também teve a finalidade de acelerar a obtenção do equilíbrio térmico na temperatura desejada.

A Figura 5.8 mostra a evolução da temperatura do forno pré-equilibrado a 280°C após a introdução da amostra. A temperatura mínima obtida após a introdução da amostra foi de 275°C e a máxima 290°C⁹.

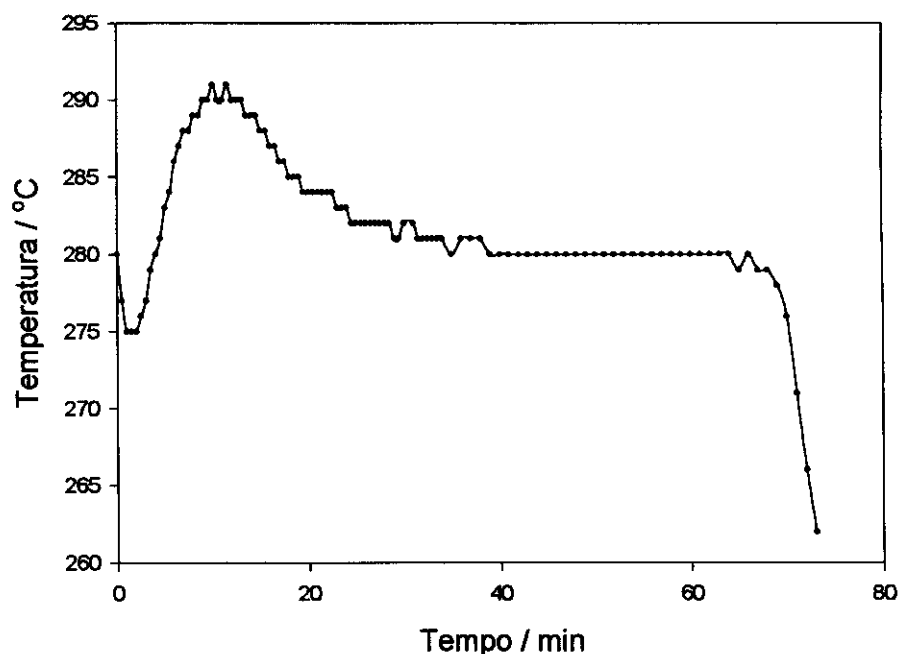


Figura 5.8 - Temperatura do forno tubular após a introdução da amostra de CaCO₃/PDMS.

5.3 Propriedades superficiais dos sólidos revestidos

Resultados

Após o tratamento térmico das partículas com PDMS, obtém-se um pó de aparência visual semelhante ao de partida. Entretanto, as propriedades de

⁹ A introdução da amostra sem pré-aquecimento provocou uma flutuação maior na temperatura com um mínimo de 240°C e um máximo de 300°C. Além disso foi maior o tempo necessário para a estabilização térmica em 280°C.

superfície das partículas tratadas são radicalmente diferentes das do material de partida.

Todas as partículas inorgânicas utilizadas nesse trabalho possuíam superfícies hidrofílicas antes do tratamento. Após o tratamento, todas tiveram suas superfícies tornadas hidrofóbicas. Durante as medidas de ângulo de contato, as gotas de água depositadas sobre as pastilhas de Fe_2O_3 foram completamente absorvidas, não havendo projeção para a medida do ângulo. Quando as gotas de água foram depositadas sobre a superfície de Fe_2O_3 revestido, não houve absorção e foi possível medir o ângulo de contato (106°).

A estabilidade coloidal em solventes apolares aumenta após o tratamento com PDMS. As dispersões das partículas em solventes polares são menos estáveis após o tratamento e as partículas sedimentam rapidamente. Na Figura 5.9 e Figura 5.10 são apresentadas as transmitâncias das dispersões das partículas em CCl_4 e acetona, respectivamente.

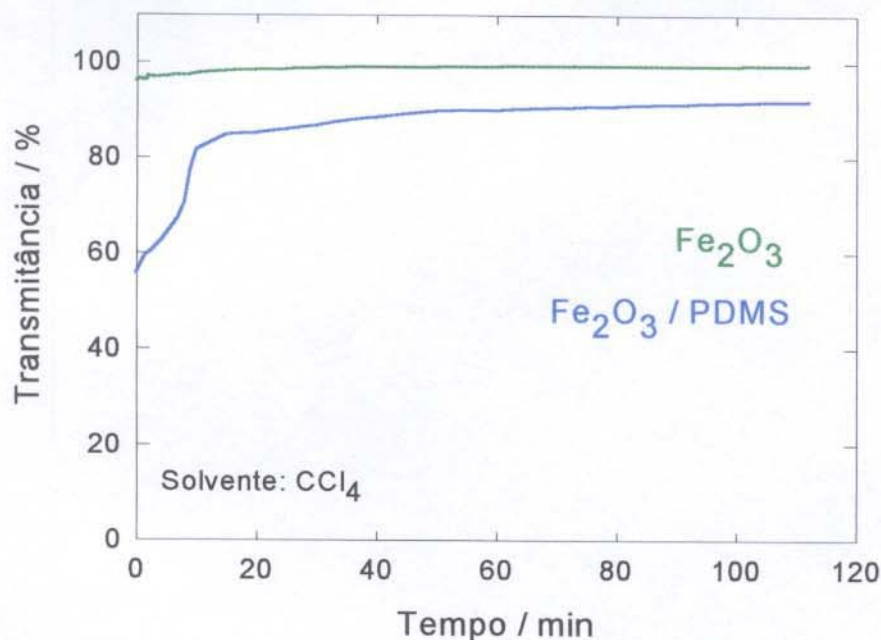


Figura 5.9 - Transmitância de dispersões em CCl_4 de óxido férrico e óxido férrico revestido com PDMS.

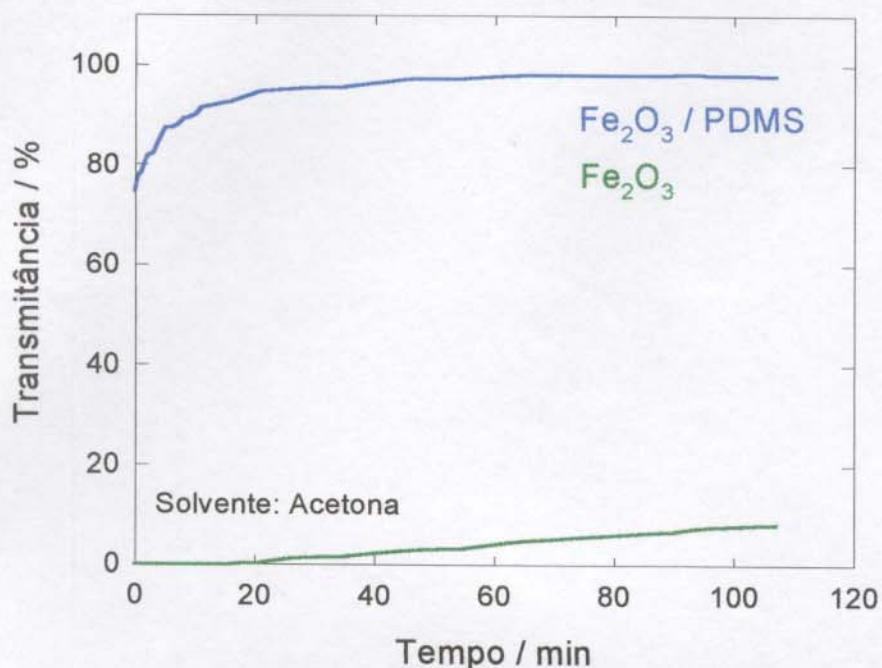


Figura 5.10 - Transmitância de dispersões em acetona de óxido férrico e óxido férrico revestido com PDMS.

Nesse experimento a diminuição da transmitância está associada com o aumento da turbidez. Portanto, quanto menor a transmitância, maior o número de partículas em suspensão e portanto, maior a estabilidade coloidal da dispersão.

A capacidade de adsorção de azul de metileno por parte do carbonato de cálcio revestido foi medida e comparada à do carbonato de cálcio original. O sólido foi adicionado à solução de azul de metileno, a amostra contendo CaCO_3 foi separada, gerando um precipitado de coloração azulada e um sobrenadante incolor. A amostra contendo CaCO_3 revestido gerou um precipitado branco e um sobrenadante de coloração azulada.

Os espectros de refletância difusa na região do visível dos sólidos após a separação por centrifugação são apresentados na Figura 5.11. O CaCO_3 revestido apresenta uma refletância próxima de 100% em toda a região do visível. O espectro do CaCO_3 não revestido apresenta um mínimo na refletância no mesmo comprimento de onda de máxima absorção para o azul de metileno em

fase aquosa (661 nm) [46].

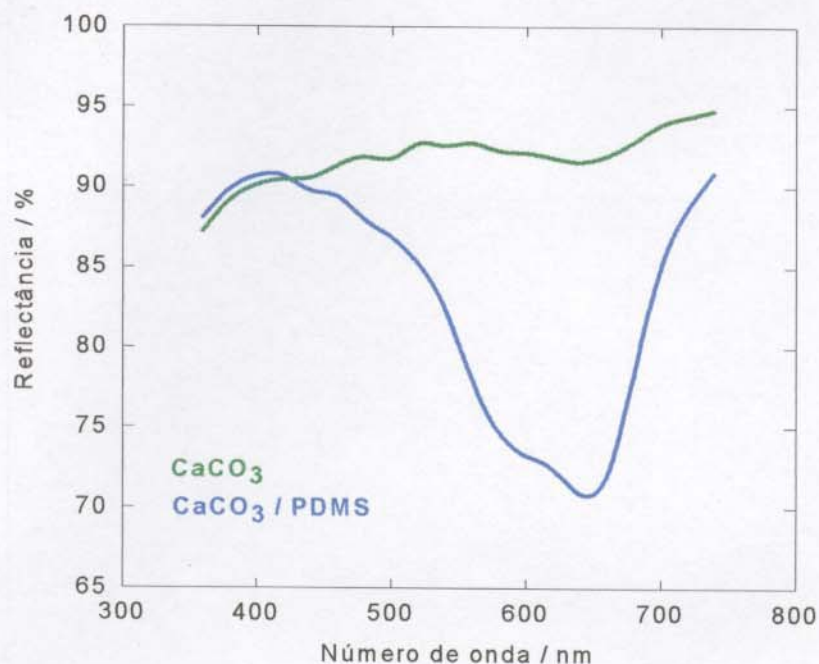


Figura 5.11 - Espectro de refletância difusa na região do visível de CaCO_3 e CaCO_3 revestido com PDMS, ambos após imersão em solução de azul de metileno.

Uma vez que eram conhecidas as massas dos sólidos adicionados e as concentrações das soluções de azul de metileno, foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido por grama de sólido. Para o CaCO_3 puro calculou-se uma adsorção de 4×10^{-7} moles de corante por grama de sólido. No CaCO_3 revestido, foram adsorvidos apenas 5×10^{-9} moles de corante por grama do sólido.

Discussão

Conforme mencionado anteriormente (seção 5.1), o aquecimento de PDMS em presença de partículas inorgânicas pode levar à formação de ligações químicas entre as cadeias poliméricas e o substrato. Tais ligações causam o encapsulamento das partículas, mudando suas propriedades superficiais. O polímero permanece quimicamente ligado ao substrato, não tem liberdade de

difusão superficial e não pode ser extraído por solventes orgânicos. O encapsulamento das partículas pode ocorrer também pela sua oclusão durante a reticulação oxidativa do polímero. Há evidências morfológicas de que ambos os processos foram observados durante esse trabalho. Essas evidências serão discutidas na seção 5.4.

A diferença de comportamento durante as medidas de ângulo de contato é uma evidência marcante da alteração superficial provocada pelo revestimento do óxido com PDMS. Quando um ângulo de contato entre um líquido e um sólido excede o valor de 90° , diz-se que o líquido não molha o sólido.

A capacidade de tornar hidrofóbicas as superfícies nas quais são aplicadas tornam as siliconas muito úteis como aqua-repelentes [47]. Quando um filme de PDMS é depositado sobre uma interface água/ar, as cadeias permanecem totalmente estendidas, com cada grupo Si-O em contato com a água, enquanto que os grupos CH_3 ficam voltados para o ar [11]. Fenômeno semelhante pode ocorrer quando PDMS é adsorvido numa superfície inorgânica. Neste caso, os grupos CH_3 , de baixa energia superficial, conferem à superfície revestida características semelhantes às de uma verdadeira superfície de hidrocarboneto. Isso explica o aumento da estabilidade coloidal em solventes apolares, que é obtida após o encapsulamento das partículas com PDMS.

O PDMS não adsorve azul de metileno a partir de soluções aquosas. Por isso o revestimento das partículas de carbonato de cálcio com o PDMS provocaram a diminuição na quantidade de corante adsorvido.

5.4 Morfologia do revestimento obtido

Resultados

A morfologia da camada polimérica ligada à superfície das partículas foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Figura 5.12 é uma micrografia do óxido férrico antes do tratamento com o polímero, enquanto que a Figura 5.13 é uma micrografia do mesmo sólido após o encapsulamento com PDMS. Na micrografia do óxido revestido (Figura 5.13) é visível uma película de baixa densidade envolvendo as partículas. Essa película, de espessura uniforme não foi observada no material de partida.

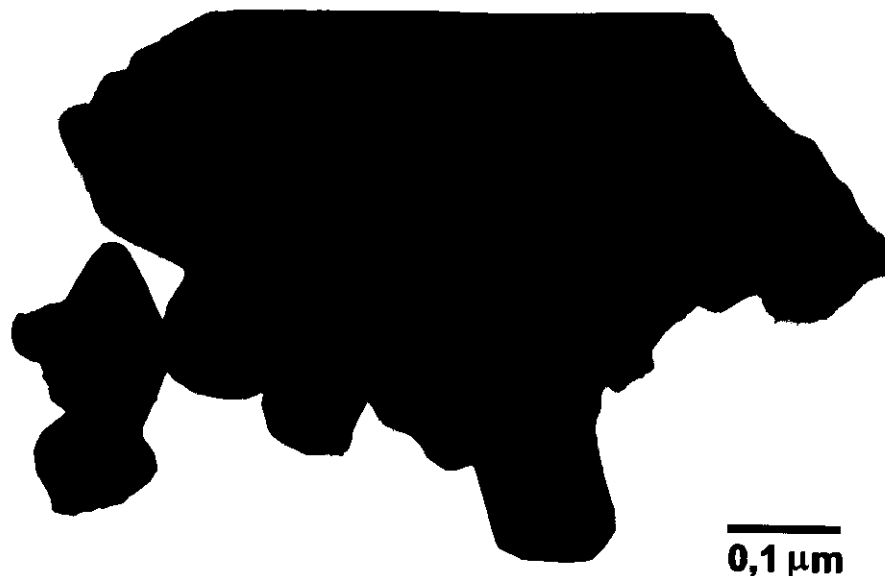


Figura 5.12- Micrografia eletrônica de transmissão de óxido de ferro.

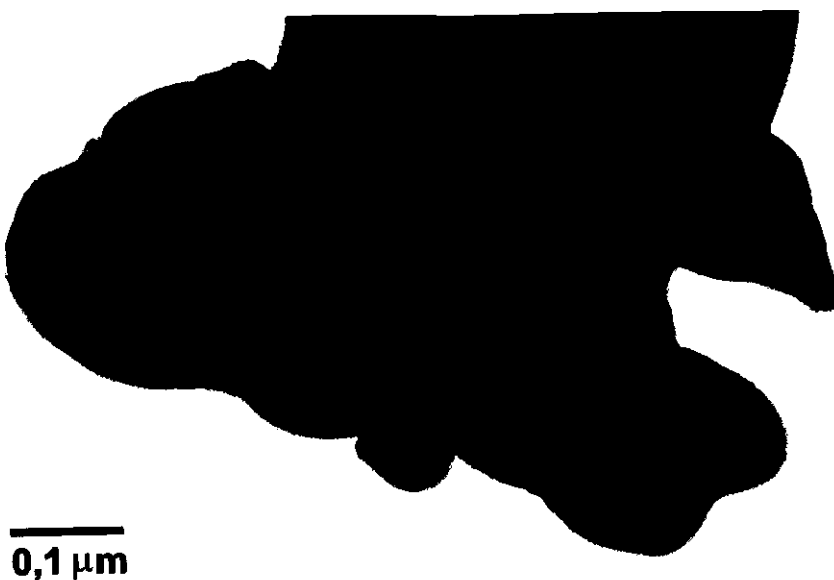


Figura 5.13 - Micrografia eletrônica de transmissão de óxido de ferro revestido com PDMS.

A Figura 5.14 mostra um outro campo da amostra de óxido férrico tratado com PDMS. Nessa micrografia é visível uma massa disforme de baixa densidade contendo partículas densas no seu interior. Embora sejam observadas em uma mesma amostra, os campos vistos na Figura 5.13 e Figura 5.14 apresentam morfologias bastante diferentes.



Figura 5.14 - Micrografia eletrônica de transmissão de óxido de ferro revestido com PDMS.

Discussão

A película observada nas amostras tratadas com PDMS foi interpretada como sendo um filme do polímero parcialmente oxidado e ligado à superfície das partículas. A formação de um filme de espessura uniforme conforme mostrado na Figura 5.13 sugere uma reação interfacial entre o polímero com a superfície, seguida do espessamento da camada (que pode ocorrer pela ligação de sucessivas camadas de polímero sobre a camada de origem). Por outro lado, a formação de aglomerados como aquele observado na Figura 5.14 parece resultado da oxidação do polímero com a oclusão de partículas no interior da massa formada.

As diferenças morfológicas entre os campos das Figura 5.13 e Figura 5.14 podem ser resultado de diferentes velocidades relativas entre os processos de reação superficial e oxidação. Flutuações locais na temperatura e nas condições de aeração durante o aquecimento da amostra podem ser responsáveis pela obtenção de um maior grau de oxidação em algumas regiões da amostra.

5.5 Estrutura química do polímero no compósito

Resultados

Após o aquecimento das partículas inorgânicas com óleo de PDMS foi obtido um filme polimérico não extraível ligado às partículas. A constituição química desse filme foi estudada por meio das técnicas de espectroscopia no IV e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si .

A espectroscopia no IV foi escolhida por ser uma técnica simples, mas muito informativa na caracterização de sistemas adesivos [48] e no estudo de siliconas de uma forma geral [49-51]. Uma vez que o sistema estudado é um sistema de reação interfacial, foi utilizada a técnica de análise de refletância difusa (RD) que é especialmente sensível a componentes superficiais em baixas concentrações [49,52,53]. Técnicas de obtenção de espectros IV como a de RD e a técnica de refletância total atenuada (ATR) [54,55], tornam a espectroscopia no IV uma poderosa ferramenta para o estudo de superfícies e fenômenos superficiais.

Na Figura 5.15 é apresentado o espectro de transmissão no IV do óleo de silicona utilizado.

A Figura 5.16 apresenta os espectros IV do óxido férrico utilizado, bem como o espectro do óxido férrico submetido ao tratamento térmico com PDMS.

Na Figura 5.17 é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si do carbonato de cálcio revestido com PDMS. Neste espectro é possível perceber que há dois sinais: um deles associado aos átomos de silício D, e outro associado aos átomos de silício T.

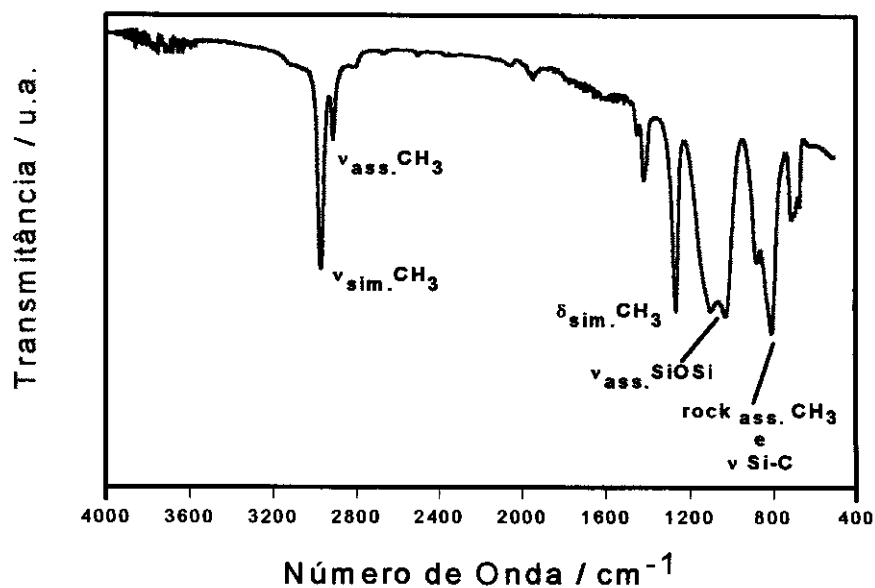


Figura 5.15 - Espectro de transmissão IV de óleo de PDMS 1000 cSt. Espectro obtido a partir de um filme depositado sobre um cristal de KBr. Atribuições conforme ref. [50].

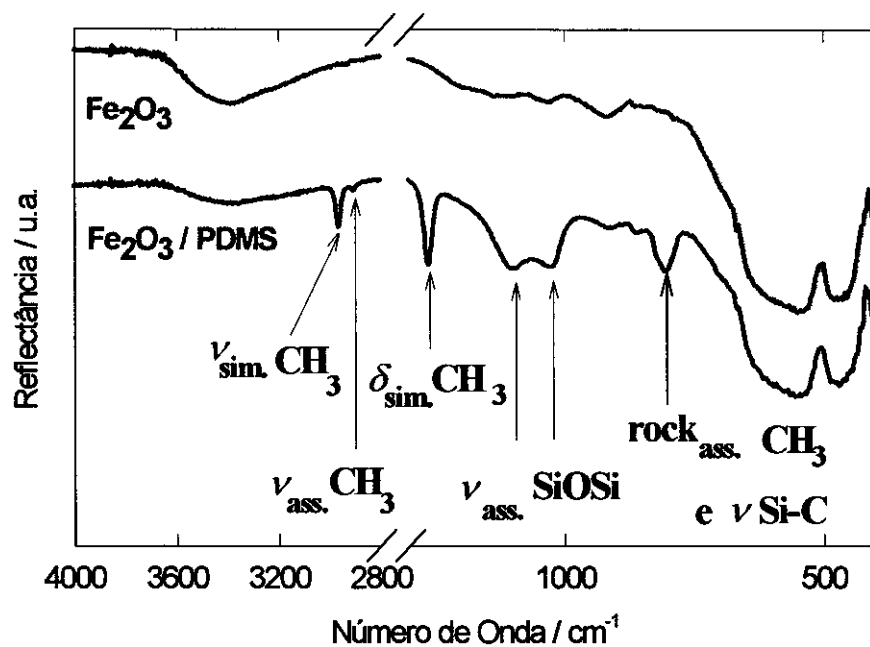


Figura 5.16 - Espectros de refletância difusa de Fe_2O_3 comercial e Fe_2O_3 revestido com PMDS.

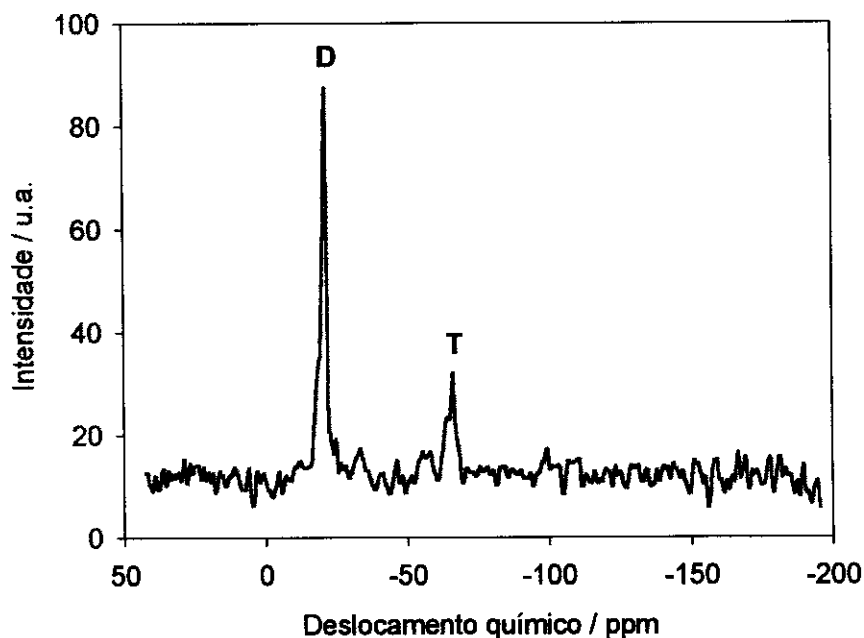


Figura 5.17 - Espectro de RMN de ^{29}Si de CaCO_3 revestido com PDMS.

Discussão

O espectro no IV do óxido após o tratamento difere do espectro do óxido de partida em dois pontos fundamentais:

- possui uma absorção menos intensa entre 3200 e 3600 cm^{-1} ;
- além das absorções características do óxido, apresenta as bandas de absorção características do PDMS.

A diminuição na absorbância na região de 3200 a 3600 cm^{-1} é explicada pela diminuição da concentração de grupos hidroxila na superfície, em parte por causa do aquecimento da amostra, em parte por causa de reação interfacial desses grupos com as cadeias poliméricas.

O espectro mostrado na Figura 5.16 sugere que o filme polimérico obtido sobre as partículas constitui-se essencialmente de PDMS. Por essa técnica não é possível perceber se houve a reticulação do polímero durante o aquecimento. Também não há evidência direta da existência de estruturas do tipo Fe-O-Si.

Esses grupos se formariam pela condensação de Fe-OH da superfície com grupos Si-OH do polímero. Sua absorção característica se situa entre 900 e 950 cm^{-1} [56]. Entretanto, a dificuldade de detecção de grupos Fe-O-Si por IV não é uma prova de que eles não existem.

Grundmeier et al. [56] obtiveram camadas ultra-finas de poli(siloxano)s sobre a superfície de ferro por meio da hidrólise de compostos silânicos do tipo $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. A análise por espectroscopia IV das superfícies modificadas também não foi capaz de indicar a presença de ligações Fe-O-Si, embora esses autores considerem que sua presença é muito provável. A principal dificuldade na sua detecção é resultado da falta de sensibilidade da técnica para uma quantidade tão pequena desses sítios (que se encontram somente na interface substrato-polímero).

Embora, a oxidação do polímero não seja percebida por espectroscopia no IV, sabe-se que o aquecimento prolongado do PDMS pode levar a obtenção de um material progressivamente oxidado (podendo acarretar a gelificação de um óleo de PDMS). A oxidação parcial do filme de PDMS pode ser utilizada como método de obtenção de compósitos de partículas de óxidos consolidados em que o PDMS é o agente aglutinante [57].

A extensão do aquecimento pode até mesmo levar à degradação total do polímero deixando uma rede de sílica entre as partículas. Se for possível obter uma camada de sílica fortemente aderida às partículas, é obtido um compósito inorgânico de óxido revestido por sílica. Esse possível método de obtenção de compósitos de óxidos revestidos com sílica poderia então ser utilizado como alternativa ao método proposto por Matijevic [58].

A outra técnica espectroscópica utilizada para a caracterização do filme polimérico obtido sobre as partículas foi o RMN de ^{29}Si . Essa técnica foi utilizada porque o átomo de silício é determinante na estrutura de siliconas, tornando-a uma das técnicas mais úteis no seu estudo [59-66]. A utilização do RMN de ^{29}Si tem aumentado progressivamente nas últimas décadas. Vários fatores

contribuíram para isso:

- o desenvolvimento de técnicas como a de polarização cruzada (CP) permitiu a obtenção de espectros com boa intensidade de sinal, mesmo para núcleos raros tais como ^{13}C e ^{29}Si . Além disso a combinação dessa técnica com rotação em ângulo mágico permitiu a obtenção de espectros bem resolvidos, mesmo no estado sólido, onde normalmente eram obtidos picos largos pouco resolvidos [61].
- o desenvolvimento tecnológico na área de microcomputação permitiu o acoplamento de microcomputadores diretamente ao espectrômetro, permitindo a obtenção de espectros resultantes de multivarreduras, bem como a utilização de ferramentas matemáticas complexas (entre elas a transformada de Fourier);

Além do desenvolvimento tecnológico, fatores intrínsecos do sistema contribuem para a utilidade da técnica de RMN de ^{29}Si na análise de materiais:

- o átomo de ^{29}Si tem uma abundância relativa pequena o que torna estatisticamente pouco provável a ocorrência de núcleos vizinhos e conseqüentemente, dos efeitos de acoplamento de spins¹⁰.
- os deslocamentos químicos associados ao núcleo de ^{29}Si cobrem uma ampla faixa espectral, facilitando a interpretação do espectro e a caracterização do material (ver Tabela 5.1).

O material de partida é constituído unicamente por unidades de silício D, e o seu espectro apresenta apenas um sinal, centrado em -22 ppm. O surgimento de um novo sinal atribuível ao silício T é uma evidência da reticulação do polímero. É possível também que novas ligações do tipo Ca-O-Si tenham contribuído para o sinal de silício T. À esquerda do pico de silício D, é possível perceber um ombro que é atribuído a oligômeros cíclicos de PDMS, que podem se formar durante o

¹⁰ Esse fator, que foi durante muito tempo um obstáculo para obtenção do espectro por causa da escassez de sinal, se transformou num ponto favorável após o desenvolvimento da técnica de polarização cruzada.

aquecimento do polímero [45].

Tabela 5.1 - Deslocamentos químicos característicos para núcleos ^{29}Si em diferentes ambientes químicos. Conforme [61]

Ambiente químico do átomo de silício	Deslocamento químico característico / ppm
N (nenhum oxigênio ligado)	3 até 0
M (um oxigênio ligado)	-7 a -9
D (dois oxigênios ligados)	-19 até -23
T (três oxigênios ligados)	-55 até -66
Q (quatro oxigênios ligados)	-99 até -100

5.6 Estabilidade do revestimento superficial

Resultados

A estabilidade térmica do revestimento obtido sobre partículas de óxido de alumínio foi estudada por análise termogravimétrica. A resistência do revestimento à hidrólise e extração com solventes foi acompanhada por espectroscopia no IV. Na Figura 5.21 é apresentado o espectro de carbonato de cálcio impregnado com PDMS, após extração com tetracloreto de carbono por 24 h. No espectro não é possível perceber as bandas associadas a PDMS.

O espectro da mesma amostra após a exposição à água não mostrou alterações perceptíveis.

Na Figura 5.19 é apresentado o espectro do carbonato de cálcio impregnado com PDMS após o aquecimento a 280°C por 1h e extração com tetracloreto de carbono por 24 h. Nesse espectro são visíveis as absorções características do PDMS.

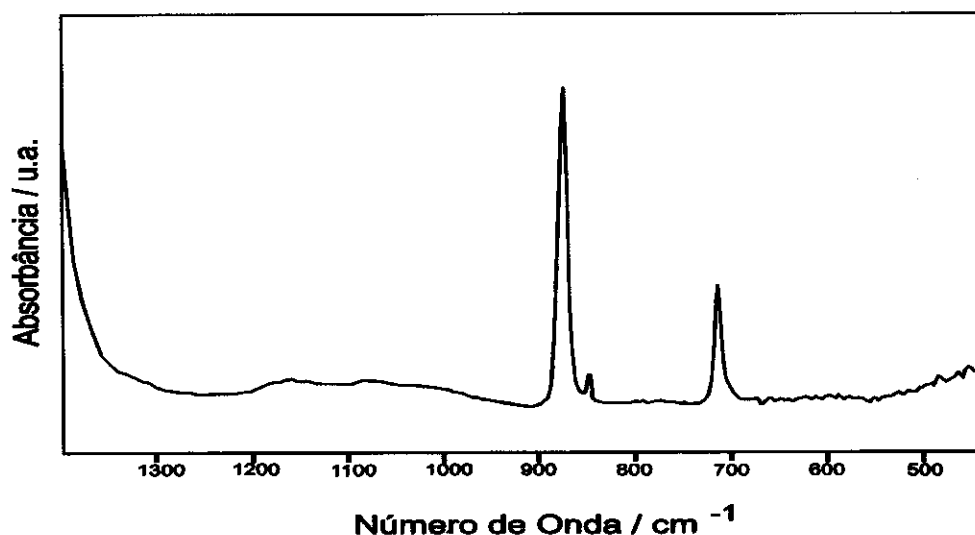


Figura 5.18 - Espectro de refletância difusa no IV de carbonato de cálcio após adsorção de PDMS e extração com CCl_4 .

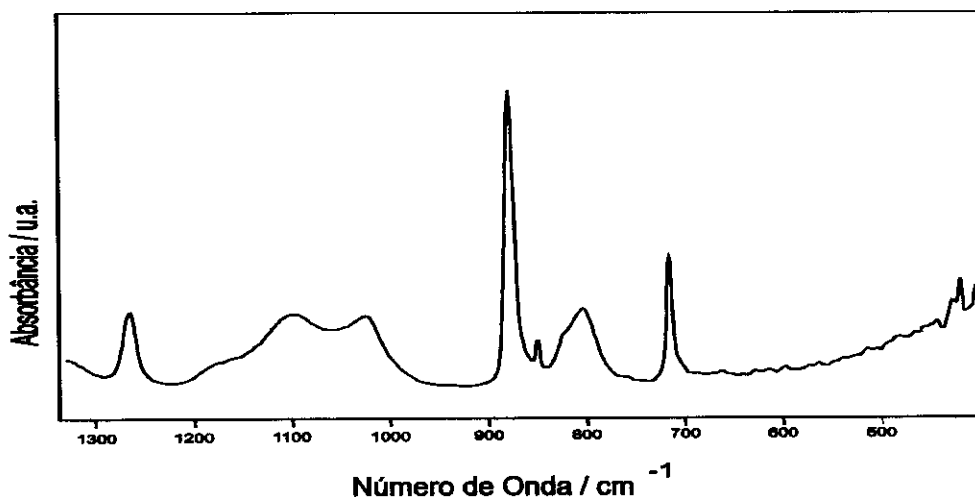


Figura 5.19 - Espectro de refletância difusa no IV de carbonato de cálcio após adsorção de PDMS, aquecimento a 280°C , extração com CCl_4 .

O espectro da mesma amostra após a extração com água em aparelho Soxhlet por 1 h é mostrado na Figura 5.20. Nesse espectro ainda estão presentes as bandas de absorção do PDMS. Pode-se perceber que, após a exposição à água, não houve diminuição na intensidade das bandas de absorção do PDMS (relativa às bandas de absorção do carbonato).

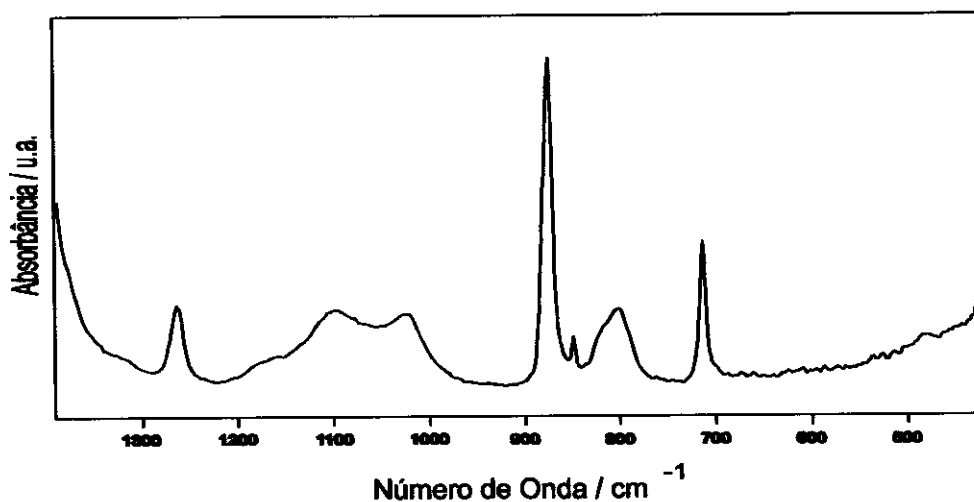


Figura 5.20 - Espectro de refletância difusa no IV de carbonato de cálcio após adsorção de PDMS, aquecimento a 280°C, extração com CCl₄ e extração com água.

O estudo da estabilidade térmica do polímero ancorado à superfície de óxido de alumínio foi acompanhado por termogravimetria. A Figura 5.21 apresenta o termograma do Al₂O₃ revestido.

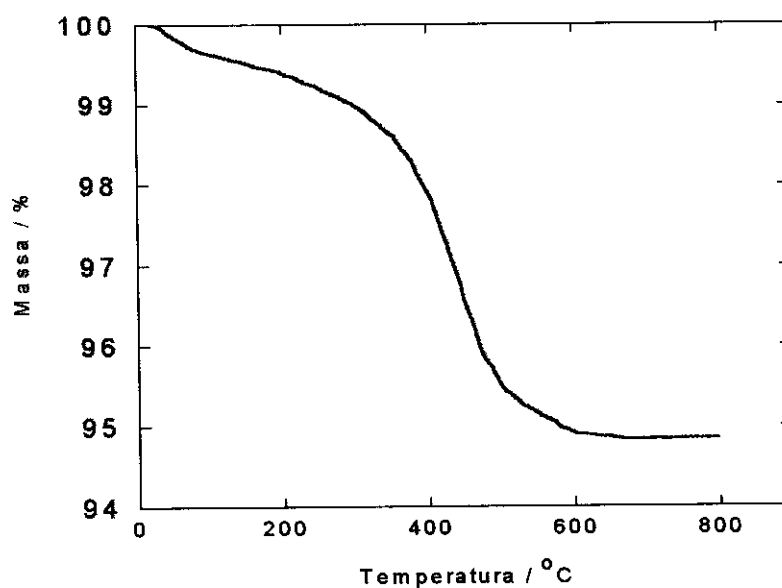


Figura 5.21 - Termograma de óxido de alumínio revestido com PDMS.

A temperatura de máxima taxa de perda de massa, calculada a partir desse termograma foi de 440°C.

Discussão

O tetracloreto de carbono é um bom solvente para siliconas. A extração da amostra por 24h com o solvente a quente é capaz de remover todo o polímero não ligado. Permaneceu apenas o filme reticulado ancorado à superfície. Com isso percebe-se que o filme polimérico obtido pelo método desenvolvido é estável e o PDMS não tem liberdade para difundir. Essa é uma propriedade muito relevante, na perspectiva da aplicação das partículas revestidas como hidrofugantes. Se partículas revestidas forem incorporadas numa formulação onde se deseja obter o efeito hidrofugante, a proteção contra umidade deve ser duradoura. Isso não acontece com algumas formulações comerciais utilizadas para proteção de alvenarias: baseadas em siliconas que permanecem adsorvidas após a aplicação, necessitam de reaplicações periódicas (de 6 meses a 24 meses, dependendo da formulação), uma vez que o polímero pode difundir migrando para fora da área que se deseja proteger.

A resistência à hidrólise demonstrada pelo filme polimérico é também uma propriedade muito importante no que diz respeito a aplicabilidade das partículas encapsuladas. Sabe-se que em presença de água ligações M-O-Si (onde M é um metal) podem ser reversivelmente hidrolisadas. Se o filme polimérico fosse composto por uma monocamada de polímero ligada à superfície, a exposição prolongada à água ou umidade poderia resultar na remoção do PDMS tornando a superfície novamente hidrofílica. Em se tratando de uma camada composta por um filme polimérico reticulado a situação muda por dois motivos:

- o acesso à interface filme-superfície é dificultado devido à natureza densa do filme polimérico.
- mesmo em caso de hidrólise de algumas ligações M-O-Si, a estrutura reticulada do filme impede a perda de massa do hidrofugante, que permanece fixo à

superfície por outras ligações. Após o término da exposição à umidade ligações M-O-Si podem ser regeneradas por meio da condensação entre grupos M-OH e Si-OH.

A estabilidade térmica do revestimento obtido se mostrou bastante razoável se comparado com a estabilidade térmica da maioria dos polímeros de carbono. A temperatura de máxima taxa de perda de massa (440°C) é inferior a obtida num ensaio semelhante de borracha de sílica RTV (490°C) [21]. Entretanto, a maior estabilidade da borracha reticulada pode ser explicada por um maior grau de reticulação do polímero, além da presença da carga de sílica. A carga pode atuar como ponto de reticulação, reagindo com grupos ativos formados na despolimerização, evitando a perda de massa.

5.7 Interação de partículas de sílica com borracha de PDMS. Ativação por radiação de microondas

Resultados

Quando partículas de sílica foram depositadas sobre um filme de PDMS RTV e o sistema é irradiado com microondas, as partículas permanecem aderidas ao filme. As partículas permanecem aderidas mesmo quando o filme é intumescido com tetracloreto de carbono e submetido a vibração ultra-sônica.

Na Figura 5.22 é mostrada uma micrografia ótica de partículas de sílica (coradas com azul de metileno) sobre um filme de PDMS.

No controle (um filme com partículas depositadas sem exposição à radiação de microondas), não é visível nenhuma partícula aderida após o intumescimento e a vibração ultra-sônica.

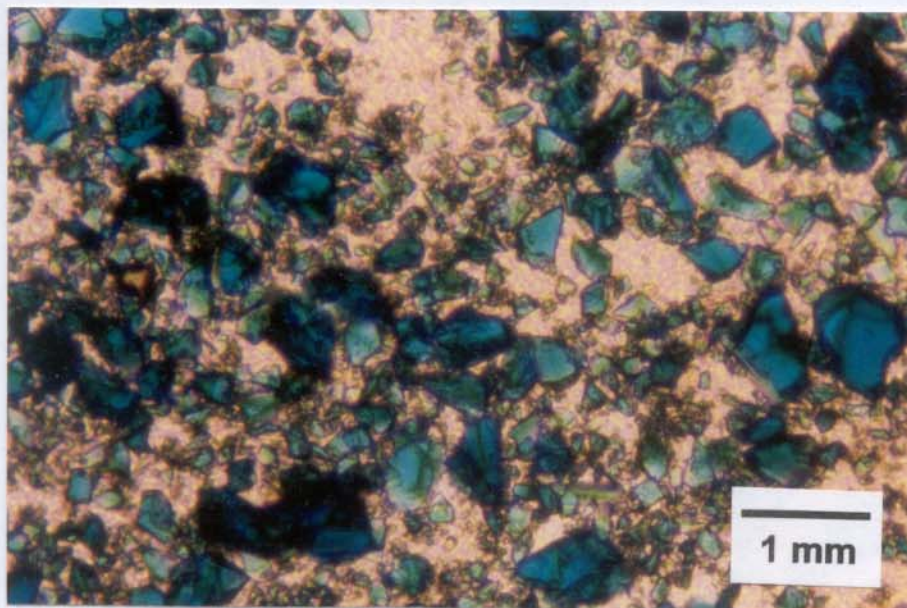


Figura 5.22 - Micrografia ótica de um filme de PDMS com partículas de sílica aderidas em sua superfície. A sílica foi corada com azul de metileno.

Discussão

O fato de que partículas permaneceram aderidas ao filme mesmo após o intumescimento e a vibração com ultra-som sugerem que a radiação de microondas é capaz de provocar uma forte ligação entre a borracha e o substrato. Acredita-se que isso aconteça por indução de um aquecimento localizado das partículas, capaz de induzir a reação interfacial entre as partículas e o filme.

Essa hipótese não foi estudada em detalhe mas parece indicar a possibilidade de utilização de irradiação de microondas como método alternativo ao aquecimento térmico. Essa forma de tratamento teria como vantagem a possibilidade de se obter um aquecimento local muito útil na obtenção de um revestimento polimérico ultra-fino sobre as partículas inorgânicas.

6. Conclusões

- foi desenvolvido um método de encapsulamento de partículas inorgânicas por meio do seu aquecimento em presença de óleo de PDMS. Usando esse método foram obtidos compósitos de partículas inorgânicas de carbonato de cálcio, óxido de alumínio e óxido férrico revestidas com PDMS;
- quando o polímero é aquecido na presença das partículas ocorrem três processos: i) a oxidação dos grupos metila do PDMS; ii) a sua despolimerização e iii) a condensação de grupos Si-OH com grupos hidroxila da superfície inorgânica;
- a interação entre o polímero e a partícula é grandemente influenciada pela reatividade da superfície inorgânica. Superfícies muito básicas catalisam a despolimerização do PDMS e impedem a obtenção do filme. Partículas com a superfície neutra ou anfótera são adequadas para a obtenção do filme;
- o filme de PDMS obtido é estável à extração com solventes e à hidrólise aquosa;
- a camada de polímero ligada à superfície é constituída de um filme denso de PDMS reticulado. Com as técnicas de análise utilizadas, não foi possível detectar ligações químicas do tipo M-O-Si, embora existam evidências consideráveis de que essa ligações devam estar presentes;
- há evidências de que a radiação de microondas possa ser utilizada para provocar um aquecimento localizado em superfícies inorgânicas e, com isso, promover a reação interfacial entre o PDMS e o substrato inorgânico.

7. Referências

- [1] B. Hardman, **Silicones**. *In*: Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 15, John Wiley & Sons, Nova York, 1983
- [2] M. J. Owen, **Siloxane surface activity**, *In*: Silicon-Based Polymer Science: A comprehensive resource, Am. Chem. Soc., Nova York, 1990
- [3] C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths Publ., Londres, 90 (1960)
- [4] A. R. Bassindale e P. G. Taylor, **Acidity, basicity and complex formation of organosilicon compounds**, *In*: The Chemistry of Organic Silicon Compounds, S. Patai e Zvi Rappoport (Ed.), Wiley, Nova York, 1289 (1989)
- [5] W. T. Grubb e Robert C. Osthoff, Kinetics of the polymerization of a cyclic dimethylsiloxane, *Journal of American Chemical Society*, **77**, 1405-1411 (1955)
- [6] W. Patnode e D. F. Wilcock, Methylpolysiloxanes, *Journal of American Chemical Society*, **68**, 358-363 (1946)
- [7] T. H. Thomas e T. C. Kendrick, Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres, *Journal of Polymer Science: Part A-2*, **7**, 537-549 (1969)
- [8] C. W. Lewis, The pyrolysis of dimethylpolysiloxanes, *Journal of Polymer Science*, **33**, 153-159 (1958)
- [9] C. W. Lewis, The pyrolysis of dimethylpolysiloxanes. II., *Journal of Polymer Science*, **37**, 425-429 (1959)
- [10] A. Larena, M. C. Matías e J. M. Urreaga, Thermal degradation of polysiloxane coatings on e-glass fiber. A FTIR study, *Spectroscopy letters*, **25**, 1121-1129 (1992)
- [11] T. C. Kendrick, B. Parbhoo e J. White, **Siloxane polymers and copolymers**, *In*: The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2, S. Patai e Zvi Rappoport (Ed.), Wiley, Nova York, 1289 (1989)

- [12] J. A. Brydson, **Silicone Rubbers**, Rubbery Materials and Their Compounds, Elsevier Applied Science, Nova York, 1988
- [13] M. Blazsó, G. Garzó e T. Székely, Pyrolysis-gas chromatographic studies on poly-dimethyl-siloxanes and poly-dimethyl-sil-alkylene-siloxanes, *Chromatographia*, **5**, 485-492 (1972)
- [14] T. Welsch e U. Teichmann, The thermal immobilization of hydroxy-terminated silicone phases in high-temperature-silylated glass capillaries. A study of reaction mechanisms, *Journal of High Resolution Chromatography*, **32**, 153-159 (1991)
- [15] M. Kucera, J. Lanikova e M. Jelinek, Neutralization of residual catalyst in polydimethylsiloxane. Effect of neutralization on the thermal stability of the polymer, *Journal of Polymer Science*, **53**, 301-310 (1961)
- [16] G. Schomburg, H. Husmann, S. Ruthe e M. Herraiz, Crosslinking of alkylpolysiloxane on various types of glass surfaces including fused silica using γ -radiation of a ^{60}Co source. Comparison to crosslinking by thermal peroxid treatment, *Chromatographia*, **15**, 599 (1982)
- [17] J. M. Nielsen, **Oxidative stabilization of silicone fluids**, *In*: Stabilization of Polymers and Stabilizer Process, Advances in Chemistry Series 85, American Chemical Society Pub., Washington, 1968
- [18] P. P. Klemchuk, **Antioxidants**, *In*: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 3, 91 (1990)
- [19] W. Botter Jr, R. F. Soares e F. Galembeck, Interfacial reactions and self-adhesion of polydimethylsiloxanes, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **6**, 781 (1992) *215*
- [20] C. A. P. Leite, R. F. Soares, M. C. Gonçalves e F. Galembeck, Surface dynamics of polydimethylsiloxane rubber, *Polymer*, **35**, 3173-3177 (1994)
- [21] C. A. P. Leite, Dinâmica e Reatividade de Superfície de Poli(dimetilsiloxano)s, Tese de Doutorado, UNICAMP (1994)

- [22] R. F. Soares, C. A. P. Leite, W. Botter Jr e F. Galembeck, Inorganic particle coating with polydimethylsiloxane, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 2001 (1996)
- [23] F. P. Gerstle Jr, *In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 3, Wiley-Interscience, Nova York (1985)
- [24] H. G. Elias, *Macromolecules*, Vol 2, Plenum, Nova York, 1173 (1974)
- [25] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, K. Itadani e S. Yamashita, Topochemical reaction of calcium carbonate and alkyl dihydrogen phosphate, *Journal of Colloid and Interface Science*, **82**, 276-296 (1981).
- [26] J. G. Blumberg, J. S. Falcone Jr., L. H. Smiley e D. I. Netting, **Fillers**, *In: Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 10, John Wiley & Sons, Nova York, 1978
- [27] J. B. Griffiths, Mineral as fillers - modification to serve modern markets, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **13**, 3-8 (1990)
- [28] L. Domka, Modification of Kornica chalk with various proadhesion compounds, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **10**, 407-420 (1996)
- [29] R. H. Lepley, **Calcium Carbonate**, *In: Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 4, John Wiley & Sons, Nova York, 1978
- [30] C. H. M. Hofman-Caris, Polymers at the surface of oxide nanoparticles, *New Journal of Chemistry*, **18**, 1087-1096 (1994)
- [31] R. Chambers, Z. Chvatal e R. L. Templeton-Knigh, Effective method for encapsulation of titanium dioxide and other solids by gamma-ray-induced polymerisation, *Journal of Material Science*, **1**, 59 (1991)
- [32] R. C. Schiek, **Pigments**. *In: Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 17, John Wiley & Sons, Nova York, 1982
- [33] R. E. Day, The role of titanium dioxide pigments in the degradation and

stabilisation of polymers in the plastics industry, *Polymer Degradation and Stability*, **29**, 73-92 (1990)

[34] E. P. Plueddemann, **Silylating Agents** . *In*: Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 20, John Wiley & Sons, Nova York, 1982

[35] A. Krystafkiewicz, B. Rager e M. Maik, Surface modification of highly dispersed rubber fillers and pigments by titanate proadhesive and hydrophobic compounds, *Colloid & Polymer Science*, **272**, 1547-1559 (1994)

[36] N. Tsubokawa e A. Kogure, Surface grafting of polymers onto inorganic ultrafine particles: reaction of funcional polymers with acid anhydride groups introduced onto inorganic ultrafine particles, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **29**, 697-702 (1991)

[37] K. Fukano e E. Kageyama, Study on radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substrates. I. Radiation-induced polymerization of styrene adsorbed on several inorganic substrates, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **13**, 1309-1324 (1975)

[38] K. Fukano e E. Kageyama, Study on radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substrates. II. Radiation-induced polymerization of methyl methacrylate adsorbed on several inorganic substrates, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **13**, 1325-1338 (1975)

[39] M. Hasegawa, K. Arai e S. Saito, Uniform encapsulation of fine inorganic powder with soapless emulsion polimerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **25**, 3117-3125 (1987)

[40] M. Hasegawa, K. Arai e S. Saito, Effect of surfactant adsorbed on encapsulation of fine inorganic powder with soapless emulsion polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **25**, 3231-3239 (1987)

[41] M. Hasegawa, K. Arai e S. Saito, The rate of heterogeneous polymerization in water for encapsulation of inorganic powder with polymers, *Journal of Chemical*

Engineering of Japan, **21**, 30-35 (1988)

[42] R. L. Templeton-Knight, A process for encapsulating inorganic pigment with polymeric materials, *JOCCA*, 459-464 (1990)

[43] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, Nova York, 389 (1990)

[44] C. Pasquini e C. U. Davanzo, Program for expanding infra-red data files from a Perkin-Elmer FT-IR 1600, *Laboratory Microcomputer*, **10**, 154-155 (1991)

[45] M. Hetem, G. Rutten, L. van de Ven, J. de Haan e C. Cramers, Deactivation by polysiloxane and phenyl containing disilazane: A ^{29}Si CP-MAS NMR study after the formation of polysiloxane chains at the surface, *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, **11**, 510-516 (1988)

[46] V. N. Alexéiev, *Análisis Cuantitativo*, Ed. Mir, Moscou (1976)

[47] M. Hayek, **Waterproofing and water/oil repellency**, *In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 24, John Wiley & Sons, Nova York, 1986

[48] M. W. Urban, Surface and interface vibrational spectroscopy: relevance to adhesion, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **7**, 1-47 (1993)

[49] T. J. Porro e S. C. Pattacini, The use of diffuse reflection FT-IR spectroscopy for quantitative analysis of a number of silanized kaolin clays, *Applied Spectroscopy*, **44**, 1170-1175 (1990)

[50] A. L. Smith, *Analysis of Silicones*, Wiley, Nova York, 248 (1974)

[51] A. L. Smith, Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds, *Spectrochimica Acta*, **16**, 87-105 (1960)

[52] F. Boroumand, J. E. Moser e H. van den Bergh, Quantitative diffuse reflectance and transmittance infrared spectroscopy of nondiluted powders, *Applied Spectroscopy*, **46**, 1874-1886 (1992)

[53] H. M. Klimisch e G. S. Kohl, A quantitative diffuse reflectance method using

- Fourier transform infrared spectroscopy for determining siloxane deposition on keratin surfaces, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **38**, 247-262 (1987)
- [54] S. R. Gaboury e M. W. Urban, Quantitative analysis of the Si-H groups formed on poly(dimethylsiloxane) surfaces: an ATR FT i.r. approach, *Polymer*, **33**, 5085-5089 (1992)
- [55] S. R. Gaboury e M. W. Urban, Quantitative attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of microwave plasma reacted silicone elastomer surface, *Langmuir*, **10**, 2289-2293 (1993)
- [56] G. Grundmeier, E. Matheisen e M. Stratmann, Formation and stability of ultrathin organosilane polymers on iron, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **10**, 573-588 (1996)
- [57] F. M. Vichi, Partículas Inorgânicas Revestidas com PDMS - Obtenção, Caracterização e Consolidação - Tese de Doutorado, UNICAMP (em andamento)
- [58] M. Ohmori e E. Matijevic, Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles. 8 Silica on Iron, *Journal of Colloid and Interface Science*, **160**, 288-292 (1993)
- [59] H. Kusumoto, I. J. Lawrenson e H. S. Gutoswky, Proton magnetic resonance studies of some silicones, *The Journal of Chemical Physics*, **32**, 724-728 (1960)
- [60] R. K. Harris e B. J. Kimber, ^{29}Si nuclear magnetic resonance studies of some oligo- and polymeric siloxanes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **70**, 43-49 (1974)
- [61] K. Beshah, J. E. Mark e 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**, 1207-1225 (1986)
- [62] R. Folland e A. Charlesby, Pulsed N. M. R. studies of radiation-induced crosslinking and gel formation in linear polydimethylsiloxane, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 555-562 (1976)

- [63] K. Harris e B. J. Kimber, End-groups and tacticity in polymeric silicones detected by ^{29}Si nuclear magnetic resonance, *J.C.S. Chem. Comm.*, 559 (1974)
- [64] G. Engelhardt, H. Jancke, E. Lippmaa e A. Samoson, Structure investigations of solid organosilicon polymers by high resolution solid state ^{29}Si NMR, *Journal of Organometallic Chemistry*, **210**, 295-301 (1981)
- [65] S. Hayashi e K. Hayamizu, Spinning effect on magic-angle-spinning NMR spectra of silicone rubber, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **64**, 1386-1388 (1991)
- [66] R. K. Harris e B. J. Kimber, ^{29}Si NMR as a tool for studying silicones, *Applied Spectroscopy Reviews*, **10**, 117-137 (1975)