

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
RAFAELLE FRANCISCONI ALVES

Efeitos da adição de cargas minerais em resinas de silicone

SÃO PAULO
2006

RAFAELLE FRANCISCONI ALVES

Efeitos da adição de cargas minerais em resinas de silicone

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck

SÃO PAULO
2006

RAFAELLE FRANCISCONI ALVES

Efeitos da adição de cargas minerais em resinas de silicone

Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck

SÃO PAULO
2006

DEDICATÓRIA

Dedicado a todos meus colegas de faculdade
e futuros estudantes da unidade.

- "Atenção!... Aqui e agora!"...

... "Aqui e agora é a verdade."

Aldous Huxley

A Ilha

RESUMO

O silicone é muito utilizado nos dias de hoje por suas características inertes, de resistência a intempéries, compatibilidade biológica, baixa tensão superficial e de bom isolamento. Porém, para maior utilização ainda em muitas aplicações inexploradas ou melhorar utilização em outras, outras características devem ser incluídas na resina final. Um método de se obter estas mudanças é a adição de cargas minerais, como sílica que, quando adicionadas a resinas de silicone, interagem com a mesma e criam uma nova estrutura interna. Essa nova estrutura leva a resina final a ter outras propriedades e características diferenciadas das iniciais. Neste estudo, propriedades do produto são analisadas, assim como os processos internos que ocorrem na interação da resina com a carga mineral, como ligações entre partículas, interações das superfícies, dispersão de aglomerados e interação entre as partículas de carga.

Palavras Chave: resina, sílica, polímeros.

ABSTRACT

Silicone is used in large scale nowadays due to its inert, adverse conditions resistance, biological compatibility, low superficial tension and good isolation characteristics. In spite of that, to wider usage areas unexplored or better performance in current uses, other characteristics should be added to the final resin. A method to obtain these changes is the addition of mineral fillers, like silica that, when added to silicone resins, interacts with them and creates a new internal structure. This new structure gives the final resin new properties and characteristics different from the starting ones. In this study, product properties are analyzed, as so as particles interaction, superficial interaction, agglomerates dispersion and the fillers inter-particles interaction.

Keywords: resin, sílica, polymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparativo de energia de ativação de fluxo viscoso entre polímeros ⁸	12
Figura 2 – Exemplo de estrutura química do silicone ⁹	13
Figura 3 – Esquema da dispersão de partículas e aglomerados ¹	24
Figura 4 – Exemplos de ligações múltiplas ocorrendo entre moléculas ¹⁰	25
Figura 5 – Cadeia de polímero na superfície da carga ¹⁰	25
Figura 6 – Reação de cura de RTV2 ⁹	30
Figura 7 – Medidor de Dureza utilizado	31
Figura 8 – Amostras curadas	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Linha do tempo do silicone no Brasil e divisão de mercado ⁷	15
Tabela 2 – Linha do tempo do silicone no Brasil e divisão de mercado ⁷	15
Tabela 3 – Amostras estudadas e porcentagens adicionadas	31
Tabela 4 – Resultados de dureza obtidos	33

LISTA DE ABREVIATURAS

PE	poli(etileno)
PIB	poli(isobutileno)
PB	poli(buteno)
PP	poli(propileno)
PVA	poli(acetato de vinila)
PVC	poli(cloreto de vinila)
PET	poli(teraftalato de etileno)
PS	poli(estireno)
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
GE	General Electric
RTV	room temperature vulcanized
p.e.	por exemplo

LISTA DE SÍMBOLOS

nm nanômetros

cps centi-poise

°C grau Celsius

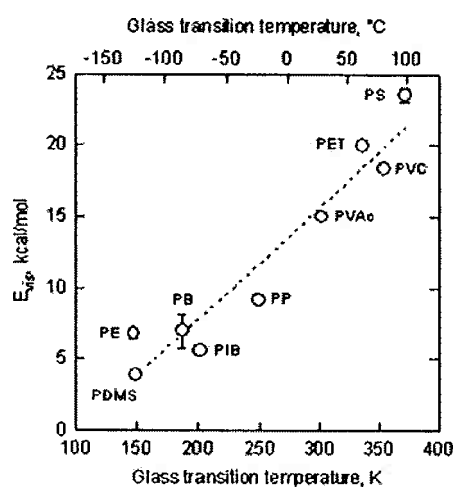
SUMÁRIO

RESUMO	05
ABSTRACT	06
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	07
LISTA DE TABELAS	08
LISTA DE ABREVIATURAS	09
LISTA DE SÍMBOLOS	10
SUMÁRIO	11
1.INTRODUÇÃO	12
2.REVISÃO DA LITERATURA	21
3.TESTES EFETUDADOS	29
4.ANÁLISE DE RESULTADOS	33
5.CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS	37

1.INTRODUÇÃO

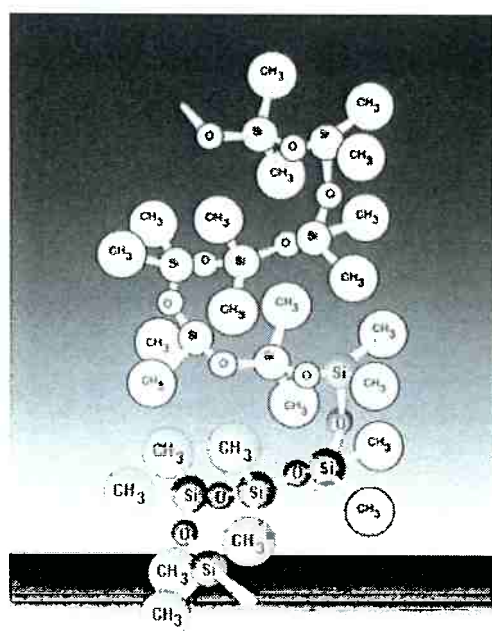
O silicone é um produto versátil e moderno. Dadas suas características inertes, de resistência a intempéries, compatibilidade biológica, baixa tensão superficial e de bom isolamento, tem sido cada vez mais usado em variadas aplicações do dia-a-dia, e hoje está presente em mais de 5000 tipos⁷ e aplicações e no dia-a-dia de milhões de consumidores. Hoje é considerado um produto nobre, de aplicações de valor agregado e específico, porém tem sido popularizado por estudos de diminuição de seu custo e maior volume de produção. São muito usados atualmente, por exemplo, como agentes de polimento, vedação e proteção. São também impermeabilizantes, lubrificantes, e, na medicina, são empregados como material básico de próteses, além de serem recicláveis para muitas delas⁷. Outra especificidade do silicone é sua característica de necessitar de pouca energia para ter um fluxo viscoso, se comparado a outros polímeros⁸ como PE, PIB, PB, PP, PVA, PVC, PET e PS, muito utilizados e conhecidos no mercado.

Figura 1: Comparativo de energia de ativação de fluxo viscoso, entre polímeros como PDMS, PE, PIB, PB, PP, PVA, PVC, PET e PS.⁹



O nome silicone tem origem na denominação dada por F.S.Kipping⁶, considerado o pai do silicone⁸, que achava que a formulação final encontrada em 1824⁸, e descrita adiante (figura1), se tratava de várias cetonas dos compostos silícicos, assim, do inglês, *silicon+ketone*⁶. São produtos sintéticos formados por elementos encontrados na natureza. Quimicamente, o silicone consiste em um composto organometálico com silício em sua cadeia principal, ligado principalmente com o oxigênio, e se constitui de cadeias lineares destes átomos alternadas (chamadas siloxanas), com radicais metila ligados ao silício (figura 2)⁶. Atualmente, os polímeros de silicone podem ser obtidos a partir de areia de sílica e cloretos de metila, em geral por processos conhecidos como reações diretas⁸. O produto da reação é destilado e o elemento final, dimetilclorosilano, é hidrolisado para a obtenção de seu polímero (PDMS). São polímeros com radicais orgânicos ligados às siloxanas variando entre metil, fenil, vinil, fluoropropil, hidroxila e halogênios, entre outros⁶.

Figura 2: Exemplo de estrutura química do silicone⁹.

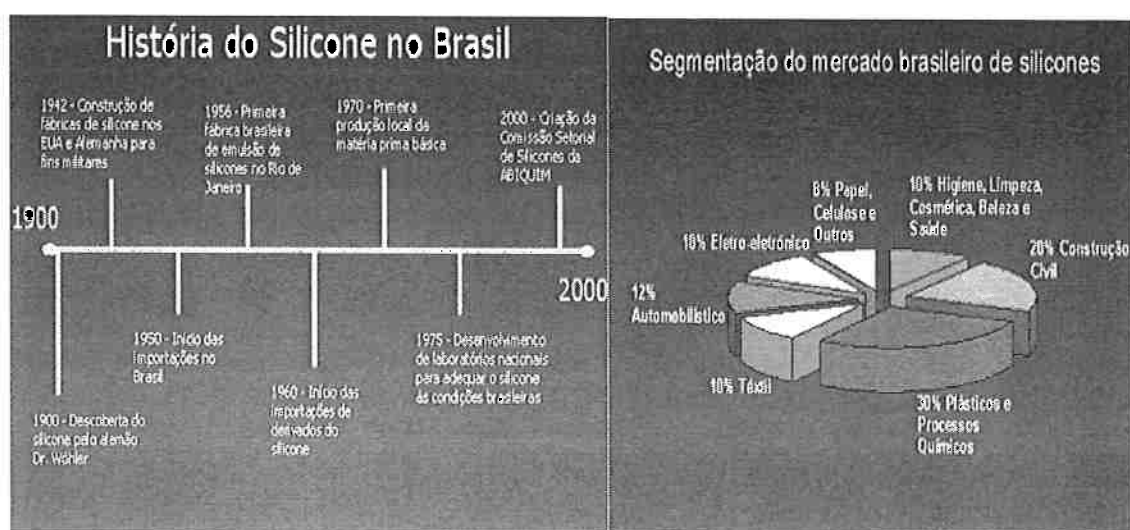


A primeira sintetização de silicone foi feita por F.S. Kipping em 1824⁹ por meio de redução de tetrafluoreto de silício por potássio, e depois pelo cientista alemão Whöler⁷ por volta de 1900, a partir do silício metálico e metilas. Permaneceu como sendo uma mera curiosidade científica até meados dos anos 40, quando começou a ser mais bem explorado.

Sua exploração comercial teve início na segunda guerra mundial, para fins militares, com a construção das primeiras fábricas do produto na Alemanha e nos Estados Unidos e para produção de produtos específicos ainda para o uso militar. No Brasil, a primeira fábrica foi instituída nos anos 60⁷, porém seu uso nacionalmente teve início em meados dos anos 50 através de matérias-primas e produtos importados e caros para aplicações definidas. Após anos de desenvolvimento, o silicone se tornou matéria-prima indispensável de vários produtos e em diferentes áreas da indústria. O mercado brasileiro deste produto é estimado em cerca de US\$ 200 milhões por ano atualmente⁷, e a produção segundo os representantes deste mercado no setor gira em torno de 1,5 milhões de toneladas⁷ por ano em vários mercados.

Vários tipos de aplicações do silicone no mercado mundial e nacional. As implicações de seu desenvolvimento desde a sua descoberta são denotadas pela modificação de projetos e a criação de novos métodos de funcionamento e novas tecnologias de produtos já conhecidos no mercado.

Na indústria eletroeletrônica, são consumidos 10%⁷ de todo o silicone produzido no Brasil. Com o desenvolvimento da tecnologia, peças e componentes eletrônicos tornaram-se cada vez menores e mais delicados. O silicone veio para ser

Tabela 1 e 2: Linha do tempo do silicone no Brasil e divisão de mercado⁷.

um grande aliado da indústria quando o assunto é a proteção destes componentes.

Através de encapsulamento transparente e preenchimento, utilizando resinas, géis e elastômeros de silicone, podem-se evitar o desgaste e o atrito das peças, circuitos e conexões, aumentando a vida útil do equipamento. Os silicones desempenham um papel importante na proteção e no isolamento de equipamentos eletrotécnicos, como, por exemplo, no uso de óleos de silicone como fluidos dielétricos para dissipar o calor produzido dentro de transformadores e para isolá-los. Pastas de silicone protegem os isoladores das linhas de transmissão de alta tensão contra incrustações e capas de silicone revestem os cabos de força e os chicotes de sistemas de ignição.

São também usados para produzir conectores de alto desempenho e autolubrificantes para terminais de cabos de transmissão eletrônica na indústria automobilística. Malhas de vidro e placas impregnadas com resinas de silicone são

bons materiais isolantes. Podemos, ainda, usar resinas como verniz protetor. Os conectores de cabos de alta tensão precisam ter uma voltagem de ruptura elevada para evitar curtos-circuitos, como também tem elastômeros curados a quente e os curados a temperatura ambiente, com alta capacidade dielétrica, que são materiais ideais para produzir estas conexões. Quanto aos isoladores de linhas de alta tensão, devem ter alta resistividade superficial em qualquer circunstância, para evitar correntes de fuga superficiais.

Mudando de mercado, a indústria têxtil brasileira consome cerca de 1.700⁷ toneladas/ano de silicone, equivalentes a outros 10%⁷ da produção nacional. O produto, que não provoca alergias na pele humana, é amplamente utilizado na fabricação de meias femininas e lingerie. Os elastômeros de silicone são usados como revestimento de certos tecidos técnicos usados em aplicações de alta tecnologia. O melhor exemplo disso é o air-bag, projetado para inflar e proteger motoristas e passageiros em caso de colisão, e que deve ser resistente para agüentar a reação de expansão do gás de seu funcionamento e ser impermeável para que o gás não entre em contato em pressão com o passageiro.

O silicone reveste tanto tecidos para esteiras transportadoras de produtos industriais, ou gêneros alimentícios durante a produção, como malhas de vidro para revestimento de cabos. Tecidos resistentes ao fogo também são revestidos com silicone, para assegurar proteção eficaz a equipamentos e pessoas expostas aos riscos do fogo, por exemplo, as forças armadas, bombeiros, etc. Elastômeros de silicone, para contato com a pele, são usados para revestir peças femininas como fechos de soutiens, cintas-liga, etc. Pelo tratamento de tecidos com óleo ou emulsão de óleos de silicone, podemos modular suas características quando utilizados para

fins têxteis: roupas e barracas podem ser impermeabilizadas, tecidos podem tornar-se mais macios e sedosos, ideais para forração de casacos, trajes de neve, edredons, etc., que não perdem seu volume e permanecem confortáveis e quentes.

Suas propriedades de repelência à água, de antiespumante, de proporcionar toque suave e macio a tecidos os mais variados, de ser resistente a álcalis, estável sob altas temperaturas e alta lubricidade são ideais para a fabricação de produtos que geram conforto e segurança às pessoas e elevada vida útil para máquinas e equipamentos. Na indústria de linhas e fios suas características de resistência a elevadas temperaturas e alto poder lubrificante são fundamentais para a formulação de uma série de produtos que garantem maior produtividade e menor filamentação do produto nos contatos diretos, permitindo rodar os equipamentos industriais à alta velocidade com o menor atrito possível.

Em se tratando de produtos destinados à saúde ou à correção de anomalias no ser humano, o silicone é bastante disseminado na fabricação de antiflatulentos, próteses internas e externas e moldes dentários, por ser um produto seguro que, em condições indicadas de uso, não provoca efeitos colaterais. Reproduzir um formato através de uma impressão é um procedimento rotineiro para dentistas e protéticos. A impressão precisa dos dentes do paciente, tirada em apenas alguns minutos, usando um elastômero de dois componentes, o que permite ao protético produzir uma prótese perfeitamente ajustada à boca do paciente. Cateteres, sistemas de perfusão e transfusão, tubos, mangueiras de circulação extracorpórea, peças de certos tipos de bombas, etc., tem as qualidades essenciais de segurança e confiabilidade: são transparentes, resistentes, atóxicas e biocompatíveis⁷.

Com desempenho multiuso, o silicone é muito utilizado também pela indústria de produtos de beleza, saúde, higiene e limpeza, pois apresenta baixíssimo odor e toxicidade e resiste a grandes variações de temperatura sem apresentar alterações em suas características⁶. Na área de produtos para beleza, ele é largamente usado na fabricação de xampus, hidratantes, protetores solares e maquiagem. A indústria de xampus e condicionadores de cabelo, por exemplo, utiliza muito o silicone para melhorar a “penteabilidade”, percepção sensorial e brilho final, proporcionando assim aparência natural e saudável dos cabelos.

Os elastômeros de silicone e as resinas de silicone formam o revestimento ideal para formas de pão e outros moldes usados por padeiros e confeitadores. Eles aliam uma excelente resistência às altas temperaturas dos fornos às propriedades antiaderentes, que garantem a retirada perfeita do produto da forma, várias vezes seguidas, ao longo de vários anos. Na cozinha, potes, panelas e outros artigos afins se tornam antiaderentes pelo revestimento com silicone (resinas de silicone) de grau alimentício⁷. Rolhas de garrafas de vinho ou champanhe também são tratadas com silicones em dispersão. Conferem propriedades antiaderentes modulares⁷, que resultam em boas velocidades de engarrafamento, mas assegurando que as rolhas não afundem para o interior da garrafa. Máquinas automáticas de servir bebidas, moldes de confeitaria, bandejas de gelo e bicos de mamadeira são apenas algumas das inúmeras peças feitas de elastômeros de silicones para aplicações de contato com alimentos. Algumas características são essenciais, tais como ser inerte, atóxica, resistente, transparente e incapaz de alterar o sabor de qualquer alimento com o qual entrar em contato⁷.

A capacidade antiaderente do silicone assume características ecológicas quando pensamos em proteção de cascos de barcos contra incrustações de organismos vegetais e animais que vivem na água. Para resolver esse problema, o silicone alia suas características atóxicas às suas propriedades de antiaderência e de resistência em ambientes úmidos. Assim, impede os organismos aquáticos de aderirem ao casco sem envenená-los e apresenta grande durabilidade, além de ser fácil de limpar. Nos Estados Unidos, a indústria de pneus já utiliza silicone para fabricar os chamados pneus ecológicos ("green tire"), que são mais resistentes e provocam menos atrito com o solo sem prejudicar a segurança dos veículos. Na indústria aeronáutica e aeroespacial, é importante composto na fabricação de fios e cabos. Enquanto a borracha comum resiste a temperaturas de até 200°C, o silicone pode suportar até 400°C⁷ sem perder suas propriedades.

Por fim, no segmento da construção civil, o silicone pode ser aplicado em três linhas: selantes, hidrofugantes e aditivos. O selante de silicone é utilizado em vedações: de caixilhos, da linha sanitária - rejunte de pias, de box e de banheiras, de azulejo, de piso, de pias de cozinha - e de juntas de dilatação. Quanto à função hidrofugante, ou seja, de repelência à água, o silicone é usado na proteção de tijolos, concreto, telhas, rejuntas e pedras naturais, impedindo a absorção de água e permitindo a saída de vapores. Como aditivo de tintas, o silicone funciona como ligante, reforçando a estrutura molecular, aumentando a aderência da tinta e agindo como antiespumante, evitando a formação de "bolhas" durante a aplicação.

Em todas essas áreas, encontramos muitas vezes a necessidade de modificação, melhora e adaptação das características dos silicones às condições a que são aplicados. Por exemplo, em altas temperaturas o silicone puro não

agüentaria tão bem as intempéries se não estivesse com alguma modificação interna, sintética ou natural. Até em relação à sua resistência mecânica, em caso de usos onde pode ocorrer desgaste por atrito. Muitos aditivos conhecidos no mercado podem ser utilizados para mudar alguma característica final que se deseje. Em especial, iremos neste trabalho mostrar com mais clareza uma destas várias modificações em particular: a adição de cargas minerais às resinas de silicone.

É um assunto complexo, pois envolve fatores de vários tipos e pode se ter influência em alguns detalhes, como o tratamento ou estado da superfície da carga adicionada, a dispersão da mesma no meio viscoso do silicone, e a interação química e física que ocorre nessa mistura, que pode definir o método e as modificações necessárias para o processo de fabricação que irá se utilizar.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Cargas particuladas de sílica são adicionadas às resinas de silicone para mudarmos algumas características desses polímeros, como resistência térmica e mecânica, e com isso o silicone é adsorvido na superfície das partículas, ao mesmo tempo em que as mesmas sofrem erosão, mudando o tamanho de partícula médio e sua distribuição no meio através de dispersão².

A linha de busca de fontes e dados na literatura foi estipulada pela presença de estudos sobre a interferência e influência da adição de cargas minerais, como sílica, nas aplicações finais do silicone. Também se levou em consideração a interação das moléculas adicionadas no meio viscoso inicial, desde molhabilidade e ligações entre moléculas, até como as mesmas se dispersam no meio. O estudo microscópico dos efeitos desta adição pode nos mostrar, em resultados macroscópicos, como a resina final poderá se comportar no uso final. Porém, um estudo apenas em um dos casos não será suficiente para nos dar uma concreta visão do meio como se comportam as moléculas após serem misturadas.

A dispersão de particulados existe em vários processamentos químicos e de materiais. Vários fatores interrelacionados determinam a obtenção de dispersões em misturas. Isso inclui o tamanho, estrutura e coesividade das partículas, além de intensidade, fluxo e histórico do esforço aplicado na mistura. Os resultados dos processos de mistura são distintos no modo como as partículas aglomeradas se dispersam, a iniciação da quebra dos mesmos, a cinética de dispersão e a distribuição final do tamanho de partículas, inclusive no caso de misturas com pouca porosidade e alta concentração de sólidos, o que acarreta interação e possível coordenação entre essas partículas³. A dispersão ocorre no momento em que o

esforço aplicado é o suficiente para quebrar as ligações presentes entre as fases. Além disso, a orientação do esforço deve ser tal que não influencie estericamente as ligações da cadeia do polímero com o aglomerado a que estão ligados.

Com a presença de porosidade nas partículas de cargas, o que se espera é que o comportamento na mistura será diferente no momento em que não haverá tantas ligações quanto em modelos pouco porosos. Assim, a dispersão estará ligada diretamente com o número de ligações que podem se formar e a força que será envolvida nessas ligações. O que se mostra é que para quantidades de carga diferentes a dispersão cineticamente será diferente para cada caso³. Então, o que se identifica é que os aglomerados irão se dispersar por ruptura e erosão. Além disso, superfícies mais molhadas por resina se mostraram mais resistentes a dispersão que em partículas com menos resina interagindo em sua superfície.

A adição de partículas finas em líquidos viscosos pode ser dividida em cinco estágios distintos e não exclusivos, como um meio de facilitar seus estudos, segundo Schaer, Guizani e Choplin (2006)^{1,2}. Nada mais é que um meio de se separar os efeitos e conseqüências observados pela adição, e um meio também de se separar o estudo em partes definidas para facilitar as conclusões. Estes foram listados como:

- *incorporação do líquido no sólido*: o pó é encontrado no líquido em partículas de 10nm a 100nm², e em aglomerações de alguns micron. Estes aglomerados têm internamente pontos com ar encapsulado, o que diminui a densidade geral da resina e a mistura homogênea depende de certa energia aplicada.

- *penetração do polímero nas partículas*: quando todo o ar interno e quando todas as superfícies internas e externas ao aglomerado são envolvidas por polímero. Assim, a viscosidade do meio, porosidade do mineral e tensões superficiais limitam este processo.

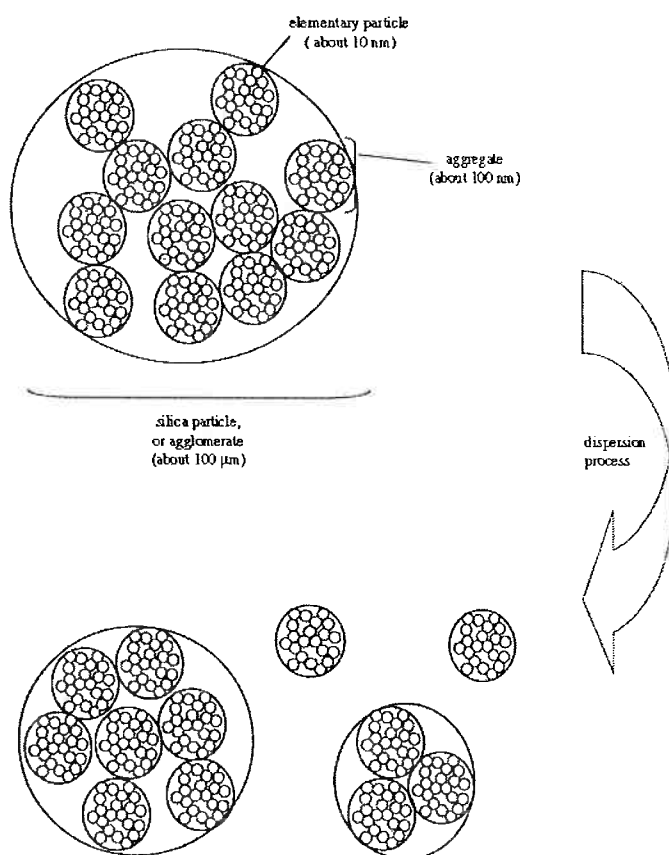
- *quebra de aglomerados*: considerado o fator limitante do tempo de processo, é definido como a quebra dos aglomerados em menores partículas. Ocorrem aqui a ruptura dos aglomerados e a erosão, onde pequenos fragmentos se soltam da superfície do aglomerado.

- *formação de ligações entre sólido e líquido*: a reação entre sólido e líquido ocorre desde a primeira etapa citada, mas aqui inicia a reforçar a estrutura do composto. As cadeias poliméricas se relacionam com a estrutura da superfície da carga mineral e tendem a criar ligações entre essas duas fases e entre as partículas de aglomerado.

- *floculação de partículas e aglomerados dispersados*: a partir do momento em que a carga está dispersa e uniformemente distribuída, a contínua mistura pode reverter o processo e criar aglomerados que desestabilizam a mistura.

Vários modelos já foram descritos para tentar prever as fases onde o polímero molha a superfície¹, como também a cinética do processo de quebra³ das partículas aglomeradas, porém foram feitas para casos de fluxo e aglomerados limitados ou individuais, como por Bohin, F. (1996)³. Schaer, Guizani e Choplin (2006)^{1,2} mostram uma visão mais ampla dos estudos feitos anteriormente por Girard e Cohen-Addad (1990)¹⁰⁻¹⁸, que levam em conta muito mais a condição de pouquíssimas moléculas e se esquecem da quantidade mais industrialmente utilizada, aumentando a abrangência dos fatores estudados.

Figura 3: Esquema da dispersão de partículas e aglomerados¹.



Mas o porquê de se ter mais resistência em silicones com cargas? Silicone em resina pura, sem nenhum aditivo, tem resistência às tensões muito baixas. Porém, estudos ainda são feitos para se entender o modo como a resistência aumenta pela adição de cargas a nível molecular. Então, foi estudado, por Cohen-Addad (1986)¹⁰, a interação entre a resina de PDMS e sílica através da análise das ligações entre o silício da resina e a sílica restante depois da extração do polímero por solventes. Avaliou-se para tanto o peso molecular da estrutura final encontrada.

Com a suposição de que qualquer ligação entre as moléculas se dá por uma ligação múltipla, como mostrado na figura (4)¹⁰, e a área da molécula final mostra que há uma interação de pontes de hidrogênio no esqueleto do polímero¹⁰.

Apesar de as ligações se mostrarem não muito firmes, não podem ser tomadas como fixas, e sim como várias ligações que se formam e se dissociam continuamente, o que as torna, dada a quantidade, mais firmes e presentes (vide figura 5)¹⁰. Assim, as interações destas moléculas podem explicar com alguma clareza como interagem com a resina, principalmente após misturadas¹⁰.

Figura 4: Exemplos de ligações múltiplas ocorrendo entre moléculas¹⁰.

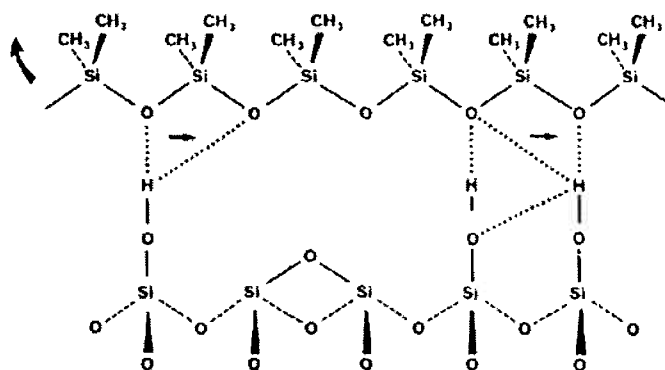
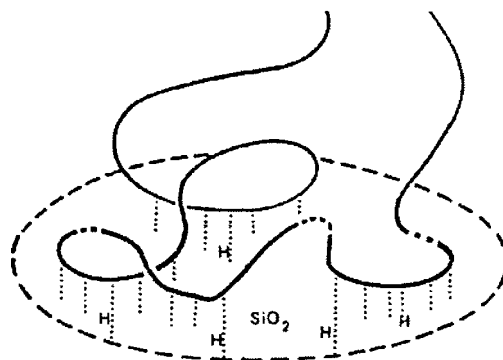


Figura 5: Cadeia de polímero na superfície da carga¹⁰.



Analisando a cinética de interação com a superfície, também estudou-se¹¹ a adsorção das partículas na superfície da sílica por outros métodos. A adsorção se dá pela criação de ligações de pontes de hidrogênio entre a sílica e a cadeia de polímero, onde se supõe que uma ligação é feita por grupo silanol (SiOH) da sílica¹¹. Assim, duas características principais destas ligações podem ser observadas pela análise das mesmas:

- a. É conhecido que as cadeias irão se conectar por uma ordem gaussiana¹¹, ou seja, o número de cadeias ligadas formadas N são captadas por um número $\sqrt{N}$ de outras cadeias. Outras cadeias em mesmo número competem entre si por um local na superfície da carga. Com isso, a ligação ocorre em múltiplas conexões¹¹ e o que sobra de polímero é extraído no ensaio por solvente. O valor final é analisado e comparado com o peso molecular das cadeias finais.
- b. Outro fator é a saturação que ocorre com o ataque do polímero na superfície da carga, que ao final da adsorção toda a superfície é tomada por cadeias de polímeros ligadas à mesma. Dada a mistura mecânica, algumas cadeias estão encolhidas ou esticadas, o que sugere que não há um equilíbrio nos pontos de ligação na superfície. Com mais mistura mecânica, a força de mistura e o número de ligações de hidrogênio entra em equilíbrio, e todos os locais irão ser cobertos por cadeias de polímero¹¹.

Ao se medir tais fatos, tentou-se verificar com o tempo a conexão também entre partículas e o efeito da cinética neste caso. O que se observou foi a saturação das superfícies de sílica reflete o comportamento cinético da mistura, e com a proposição de uma ligação entre duas partículas, que é estirada com a mistura mecânica. Essa estiragem pode cobrir pontos da superfície onde moléculas silanol não terão

conexão, e também a energia livre de elasticidade agora pode ser maior que a força de uma ligação de ponte de hidrogênio. Com isso, a ligação esticada é quebrada¹¹. Então, conclui-se que a taxa de adsorção é relativa à taxa de entropia do sistema ao se ter maior mistura mecânica aplicada.

O que se pode dizer sobre estas reações também é que há uma importância em se estudar a cristalização das cadeias poliméricas na superfície das cargas minerais, o que pode ser focado em dois fatos principais¹². O primeiro é o efeito da fixação de alguns monômeros da cadeia na extensão da fixação. Outro é o estudo das contrações topológicas das cadeias na superfície, dada sua influência na taxa de adsorção do polímero no sólido ao serem influenciadas pela curta distância para difusão no contorno das mudanças de fases¹². Assim, a entalpia de difusão das cadeias de polímero é importante para o processo. Portanto, as cadeias são estudadas pela influência que formam desde o encontro e ligação com a superfície até à sua influência no processo quando ocorrendo.

Foi estudado por Schaer, Guizani e Choplin (2006) um modelo², onde todos esses fatores puderam ser vistos e analisados, e a comparação com dados experimentais foi observada. Além disso, os mesmos estudaram um modelo matemático¹ de medição da dispersão das partículas no meio. Os mesmos também analisaram através de um método de comparação simples², o torque exercido num misturador com a taxa de viscosidade. Com isso, puderam observar o comportamento de partículas de sílica dentro da resina quanto à dispersão e aglomeração em uma escala muito mais generalizada, e não tão observada microscopicamente como nos estudos anteriores. Com isso, casos mais

generalizados de misturas e dispersões de cargas minerais como sílica em polímeros podem ser analisada.

Por fim, o que se pode obter dos estudos efetuados na literatura é exatamente uma prévia do que se espera da mistura entre cargas e resina: a interação entre as superfícies de duas fases distintas. O que para nossa importância ainda não foi diagnosticado é a escolha de um uso final mais fisicamente palpável para entender melhor o comportamento geral da mistura e as características finais da resina carregada. Pretendemos agora observar alguns testes de como isto pode ser possível, como a interação fará com que propriedades como dureza sejam modificados, e características de certos polímeros quanto a sua cura e mistura com cargas minerais.

3. TESTES EFETUADOS

Pretendemos, com alguns testes descritos aqui, analisar macroscopicamente as interferências e resultados da adição de cargas minerais em resinas de silicone. Para tanto, um método simples e de fácil percepção pode ser a análise de dureza final da resina carregada.

Para usos da resina para conforto pessoal, como palmilhas e acessórios afins, a dureza é de máxima importância. Uma alta dureza irá fazer com que o usuário sinta um maior reflexo do impacto feito pelo seu peso no silicone. Muito pouca dureza irá fazer com que o acessório não absorva muitos impactos, e o corpo do usuário não sentirá vantagens no uso de tal agregado. Para que as características de uso ideais sejam alcançadas, o nível de carga adicionado na resina e o tipo de carga a ser adicionado foram analisados.

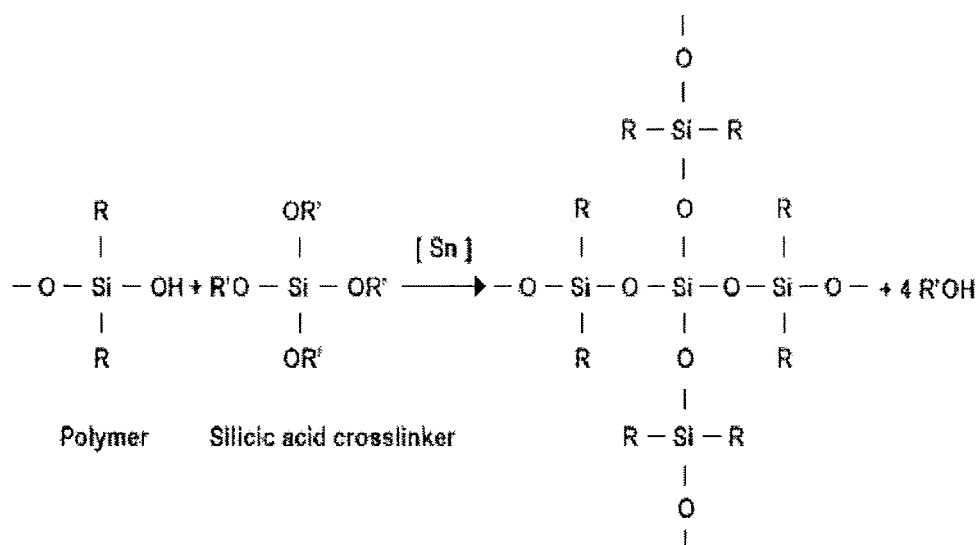
Pensou-se primeiro no uso, como nos relatos de literatura, de sílica tratada. Porém, devido seu custo alto, o mercado de acessórios deste tipo utiliza matérias-primas mais simples e baratas. Uma em especial é o talco. Por ter partículas finas, ter formulação praticamente formada de produtos similares à sílica, ser leve e de fácil manuseio, o talco é muito usado para estas aplicações. Em nosso caso foi utilizado o talco Xilolite Microlite de alta pureza disponível comercialmente.

Quanto à resina, utilizamos um tipo comum disponível no mercado de resina RTV2 de silicone. Essa resina tem como propriedade, com a adição de catalisador para criação de ligações cruzadas, ser espalhável, maleável e ao curar-se, criará uma borracha de silicone altamente flexível. Tem faixa de temperatura de trabalho de -50°C até 300°C. Muito usada como proteção de cabos elétricos, dada sua

condutividade térmica, não acumulando calor. Além disso, tem propriedades importantes de permeabilidade a gases, entre outras.

Primeiro, efetuamos o preparo da resina de silicone, que nada mais é que uma resina RTV2, comercialmente disponíveis por várias empresas do ramo, como GE do Brasil, e com polimerização catalizada por estanho. Essas resinas são conhecidas pela sua capacidade de, com a adição de catalisadores silícicos, curarem a frio. Pesou-se cerca de 30g de resina, adicionou-se o catalisador e em 3 das 4 amostras adicionou-se a carga de talco, em taxas de 10%, 20% e 30%.

Figura 6: Reação da resina RTV2 catalisada por estanho⁹.



A mistura se deu mecanicamente e manualmente, por cerca de 1 minuto para cada amostra, tomando-se o cuidado de se manter uma uniformidade de tempo e esforço para que se tenha uma melhor uniformidade entre os resultados. Além disso, precisou-se misturar por este tempo, pois a cura ocorria rapidamente.

Isso posto, as resinas de amostra foram separadas em potes diferenciados e identificados por P (puro), 3 (10%), 6 (20%) e 9 (30%), identificando as amostras pela quantidade de carga adicionada como temos na tabela 3.

Tabela 3: Amostras estudadas e porcentagens adicionadas

Amostra	Resina	Carga	Dificuldade de mistura
A	30g	0	Minima
B	30g	3g	Pouca
C	30g	6g	Alguma
D	30g	9g	Alguma

Além de se ter medido as quantidades adicionadas, foi anotada a sensibilidade que se teve ao misturar em relação à resina pura. Quanto mais se colocava carga mineral, era sempre observada a dificuldade de mistura.

Curadas após 24h, as resinas foram separadas e numeradas, e mediu-se a dureza das mesmas através de um durômetro portátil para medidas ShoreA. As placas foram colocadas sob o equipamento e o resultado foi prontamente analisado e anotado.

Figura 7: Medidor de dureza utilizado.



Através dos dados vistos aqui, pudemos notar consideravelmente o comportamento da adição de carga a resinas a olho nu, o que reflete indiretamente o efeito microscópico da interação entre as cadeias poliméricas e a superfície das partículas minerais carregadas.

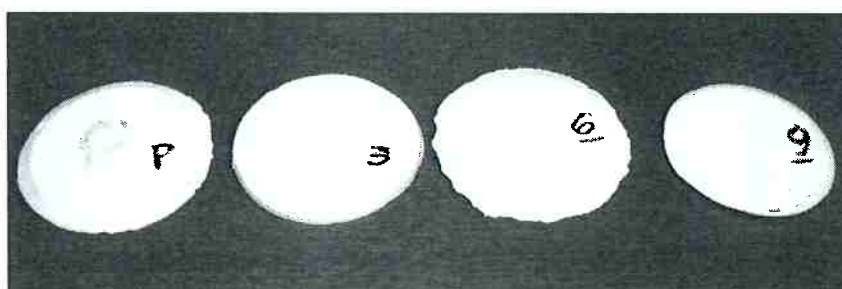
4. ANÁLISE DE RESULTADOS

Após a execução dos testes, os resultados foram recolhidos estão descritos na tabela 4. O que se pode verificar é, como se esperava, um aumento na dureza final das resinas carregadas se comparadas à dureza da resina sem carga.

Tabela 4: Resultados de dureza obtidos

Amostra	P	3	6	9
Dureza (ShoreA)	8	11	14	17

Figura 8: Amostras curadas



Analisando-se os dados obtidos por testes na literatura e teorias exibidas anteriormente, pudemos comprovar que realmente a mistura de resinas com cargas minerais tem, na interatividade entre as superfícies da carga e da resina, um ponto chave de análise. Com o aumento da porcentagem de carga, o que pudemos observar é uma maior dureza ainda, supondo-se uma maior área de interação superficial sendo obtida por unidade de volume de resina. Essa maior área provavelmente teve um maior número de cadeias se relacionando e formando pontes de hidrogênio entre os envolvidos, o que faz com que uma maior energia

tenha de ser despendida para que o fluxo viscoso seja o mesmo, o que foi notado pela pequena, mas maior dificuldade de mistura da resina pré-cura e, no pós-cura, o que houve foi um aumento na dureza dado a maior interação entre as partículas, que causa mais rigidez do corpo polimérico.

Quanto à natureza das cargas, o que se analisou foi que a carga de talco, menos densa, se dissipou mais facilmente, o que mostra que o comportamento de quebra dos aglomerados é mais eficiente e fácil de executar, pois as superfícies nesse caso não são tratadas quimicamente do mesmo modo que outros minerais (sílica gel p.e.).

Ao fim, fica evidenciado mais uma vez que, pelos modelos anteriormente citados pela literatura, que as cadeias de polímero esticadas e criando interações entre partículas de aglomerados de carga mineral fazem um papel de agregadoras, e criam maior dificuldade de se deformar o material curado, onde estas ligações são paralisadas e ficam rígidas já com suas interações com as superfícies minerais feitas. Após serem curadas, as resinas também apresentam mais rigidez estrutural.

5.CONCLUSÕES

Ao final de todas as análises obtidas, pudemos observar com mais clareza o funcionamento de misturas e adições de cargas minerais em resinas de silicone.

Antes analisada a teoria, a estatística do processo e os modelos propostos puderam nos fazer imaginar o modo como a interação entre as partículas e as cadeias poliméricas ocorria. O uso de modelos teóricos supõe que o principal meio de se obter diferentes características do produto final é a interação entre o tipo de carga inserido e como a resina, através de suas cadeias poliméricas, se ligavam e relacionavam.

A estrutura final obtida nestas proposições poderia ser aceita apenas pelos estudos em outros artigos científicos analisados. Mas apenas o estudo *in loco* das propriedades das resinas carregadas em comparação com resinas sem carga nos daria uma melhor idéia e seria mais “palpável” para nossa conclusão de que a carga sim tem tais interações com o polímero.

Com isso, com a análise dos resultados de dureza de resinas sem carga e carregadas, chegamos à conclusão de que:

- A adição de carga mineral cria interfaces mais suscetíveis a reações, onde temos partículas de silanol abertas para reagir com o polímero, mais evidentes, e quando adicionadas dão às resinas maior dureza final (pós-cura) e maior dificuldade de mistura inicial (pré-cura).
- A quantidade de carga adicionada, quando aumentada, mostrou maior dificuldade de mobilidade da mistura, e maior dureza da resina final, o que mostra que uma maior área de interação entre partículas faz com que a

mobilidade destas seja dificultada em maior grau em comparação a com menores adições e em comparação às sem carga alguma.

- Para o uso final de conforto, a dureza ideal pode ser controlada pela adição de cargas minerais, e dependendo do local de uso podem ser adaptadas formulações com mais ou menos carga, tomando-se o cuidado para que o nível adicionado não atrapalhe o processo de produção ao impedir a mistura de ser feita por necessitar esforços enormes.

Por fim, este estudo pode ser interpretado como um meio de se entender o funcionamento das misturas de cargas em resinas como as de silicone, inclusive como início de pesquisas sobre o assunto, abordando de modo geral como funcionam tais sistemas.

REFERÊNCIAS

- [1] Schaer,E., Gagnard,C., Choplin,L., Canpont,D. "Experimental tracking of silica dispersion into silicone polymer". *Powder technology* 168 (2006), págs.156-166.
- [2] Schaer,E., Guizani,S., Choplin,L. "Model development for the description of silica particles dispersion in silicone polymer". *Chemical engineering science* 61 (2006), págs.5664-5677.
- [3] Bohin,F., Manas-zloczower,I., Feke,D.L., "Kinetics of dispersion for sparse agglomerates in simple shear flow: application to silica agglomerates in silicone polymers". *Chemical engineering science* 23 (1996), págs.5193-5204.
- [4] Hanu,L.G., Simon,G.P., Cheng,Y.B., "Thermal stability and flammability of silicone polymer composites". *Polymer degradation and stability* 91 (2006), págs.1373-1379.
- [5] Costa,V.G., Guimarães,Z., Vicencio,M.A. "Estudo físico e mecânico de composições elastoméricas de silicone reforçadas por sílica substituída por mica". 29a.Reunião da sociedade brasileira de química (2006), ref. QM-150.
- [6] SILAEX QUÍMICA LTDA. Conteúdo técnico, Silicones e aplicações. Disponível em: <<http://www.silaex.com.br/silicone.htm>>. Acesso em 1º. de outubro de 2006.
- [7] ABIQUIM. Atividades setoriais, detalhes da área de silicones. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/setorial/silicones.asp>>. Acesso em 1º. de outubro de 2006.
- [8] DOW CORNING CORPORATION. The basics of silicon chemistry. Disponível em: <<http://www.dowcorning.com/content/sitech/sitechbasics/silicones.asp>>. Acesso em 25 de outubro de 2006.
- [9] CES. Silicone science on-line, chemistry and properties. Disponível em: <<http://www.silicones-science.com>>. Acesso em 02 de novembro de 2006.
- [10] Cohen-Addad,J.P., Roby,C., Sauviat,M.C. "Characterization of chain binding to filler in silicone-silica systems". *Polymer* 26 (1985), págs. 1231-1233.
- [11] Girard,O., Cohen-Addad,J.P. "Silica-siloxane mixtures: surface saturation process of particles. Kinetics". *Polymer* 32, nº.5 (1991), págs. 860-863.

[12] Ebengou,R.H., Cohen-Addad,J.P. "Silica-poly(dimethylsiloxane) mixtures: n.m.r, approach to the crystallization of adsorbed chains". *Polymer* 35, nº.14 (1994), págs. 2962-2969.

[13] Cohen-Addad,J.P., Touzet,S. "Poly(dimethylsiloxane)-silica mixtures: intermediate states of adsorption and swelling properties" *Polymer* 34, nº.16 (1993), págs. 3490-3498.

[14] Viallat,A., Cohen-Addad,J.P., Pouchelon,A. "Mechanically induced sorption of siloxane on silica: Experimental and theoretical investigations of chain binding, collective behaviour and multiple-aggregate processes". *Polymer* 27 (1986), págs. 843-848.

[15] Wiebeck,H., Harada,J. "Plásticos de Engenharia" *Ed. Artifiber* (2005), 1ª. edição, 349 págs.