



**Universidade de
Aveiro
2019**

Departamento de Química

**Patrícia Filipe
Pedrosa Cavaco**

Silicone com uma cura rápida resistente à humidade



**Patrícia Filipe
Pedrosa Cavaco**

Silicone com uma cura rápida resistente à humidade

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e em ambiente industrial pelo Engenheiro António Jorge Godinho Novais.

o júri

presidente

Prof. Dr. Carlos Manuel Santos da Silva
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. João André da Costa Tedim
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

Prof. Dr^a. Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Começo por agradecer à PECOL, por todo o material e equipamento fornecidos, e a todos os que lá trabalham pela simpatia e bom humor.

Agradeço ao Engenheiro António Novais e à Doutora Solange Magalhães, pelo entusiasmo e dedicação demonstrados pela minha tese, e por me introduzirem no mundo dos silicões.

Obrigada à minha orientadora, Professora Doutora Ana Barros, a maior responsável pelo meu interesse na área de Polímeros, pelo rigor e autonomia que incutiu em mim, e por toda a ajuda e apoio dados ao longo da dissertação.

Obrigada à Doutora Rosário Soares pela análise DRX e ao Doutor Nuno Gama e à Engenheira Ana Caço pelo apoio prestado sempre que necessário, e pela realização das análises térmicas.

Agradeço à minha família: aos meus avós, pelo exemplo de força e persistência, e aos meus pais e irmão pelo amor, carinho e valores transmitidos. Serão sempre o meu porto de abrigo.

Obrigada ao Júlio, pela harmonia que me deu e continua a dar no dia-a-dia.

E por fim, aos meus companheiros de curso pelas aventuras vividas, que tornaram todo este percurso mais leve e inesquecível!

palavras-chave

polímero, silicone, cura, humidade, selantes

resumo

O silicone é um material extremamente versátil e com propriedades que fazem dele uma opção excelente para isolamentos e adesivo entre superfícies. Sendo um dos produtos mais procurados no mercado dos selantes, a Pecol, Sistemas de Fixação, pretende investir num melhor conhecimento dos seus produtos e na sua inovação.

Nesse sentido, dois tipos de silicone (alcoxi e oxime) foram disponibilizados pela empresa, quer seus quer da concorrência, e foi realizado um estudo comparativo do seu desempenho, analisando o tempo de formação de película a diferentes temperaturas, viscosidade, teor de sólidos e rigidez.

Com base nos resultados obtidos, optou-se por melhorar o desempenho em termos de tempo de cura de um silicone neutro oxime transparente, de modo a competir com o equivalente da concorrência. Para um melhor conhecimento de ambos, estes foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Na sequência desse estudo, optou-se por adicionar cargas ao silicone base: dióxido de titânio e sílica fumada, assim como um reticulante, alcoxissilipoliéter, utilizando um agitador mecânico.

O efeito destas adições foi avaliado medindo a rigidez das diferentes amostras durante sete dias, sob duas condições de humidade relativa, $50\pm 5\%$ e $90\pm 2\%$, de modo a avaliar a influência da humidade no produto obtido, concluindo-se que condições de humidade relativa elevadas comprometem a cura do selante. As amostras foram também sujeitas a testes de intumescimento, de modo a determinar a densidade de reticulação. Adicionalmente, recorreu-se à análise dinâmica mecânica, DMA, a calorimetria diferencial de varrimento, DSC, a microscopia eletrónica de varrimento, SEM, e difração de raios-X, DRX, para poder analisar melhor as suas características.

Com base nos valores de rigidez, verificou-se que o tempo de cura de todas as formulações diminuiu, tal como pretendido. Porém, estes não são concordantes com os resultados obtidos através dos testes de intumescimento, e das análises por DMA e DSC, os quais foram coerentes entre si.

Conclui-se que a informação obtida a partir do teste de rigidez é limitada no que concerne o desenvolvimento de novas formulações, havendo necessidade de recorrer a técnicas de caracterização química e estrutural, assim como de análise térmica, para melhor compreender as reações de cura.

keywords

polymer, silicone, curing, moisture, sealants

abstract

Silicone is an extremely versatile material with properties that make it an excellent option for insulation and adhesive between surfaces. Being one of the most required products in sealants market, Pecol, Sistemas de Fixação, intends to invest in a better knowledge and innovation of its products.

Therefore, two types of silicone (alkoxy and oxime) were provided by the company, from Pecol's brand and others in the market. Their performance was studied and compared, analyzing the tack-free time at different temperatures, viscosity, solids content and hardness.

It was chosen to improve the cure time performance of a transparent neutral oxime silicone, in order to compete with the similar from other brand. In order to get a better understanding of both products, they were subjected to a Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

From these and the prior results, it was decided to add fillers to Pecol's silicone: titanium dioxide, fumed silica, and a crosslinker, alkoxy-silyl-polyether, using a mechanic agitator.

The effect of these additions was studied by measuring the hardness of the different samples for seven days, under two different relative humidities, $50\pm 5\%$ and $90\pm 2\%$, in order to study humidity influence in the product. It was concluded that high relative humidity compromises the sealants cure.

The samples were also subjected to swelling tests to determine crosslinking density. Furthermore, dynamic mechanical analysis, DMA, differential scanning calorimetry, DSC, scanning electron microscopy, SEM, and X-ray diffraction, XRD, were also carried out to allow a better analysis and understanding of the samples.

Based on hardness results, it was seen that all different formulations led to a faster cure. However, these results are not in agreement with the ones obtained in the swelling tests, DMA and DSC analysis, which are coherent between themselves.

It was concluded that the information obtained from the hardness test is not enough when developing new formulations, and there is a need to use chemical and structural characterization techniques, as well as thermal analysis for a better understanding of curing reactions.

doc

Índice

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
ACRÓNIMOS.....	XI
NOMENCLATURA	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS	1
1.2. A EMPRESA	3
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1. POLÍMEROS.....	5
2.2. ELASTÓMEROS	5
2.3. ADESÃO	6
2.4. FORÇAS MOLECULARES.....	7
2.5. SILICONES	8
2.6. COMPOSIÇÃO DOS SILICONES	10
2.6.1. POLÍMERO DE SILICONE	10
2.6.2. SILICONE RETICULANTE	11
2.6.3. PLASTICIZANTES	12
2.6.4. PROMOTORES DE ADESÃO.....	12
2.6.5. CATALISADOR DE CURA	12
2.6.6. CARGAS	13
2.7. CURA DOS SILICONES	13
2.8. INFLUÊNCIA DA HUMIDADE NA CURA	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SILICONES	17
3.1.1. TEMPO DE FORMAÇÃO DE PELÍCULA	17
3.1.2. RIGIDEZ- EVOLUÇÃO DA CURA	18
3.1.3. DENSIDADE	19
3.1.4. EXTRATO SECO	19
3.1.5. TESTE DE EXTRUSÃO	20
3.1.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER- FTIR.....	20
3.2. ADIÇÃO E MISTURA DE ADITIVOS AO SILICONE PECOL	21
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS NOVAS AMOSTRAS DE SILICONES.....	23
3.3.1. INFLUÊNCIA DA HUMIDADE.....	23
3.3.2. TESTE DE INTUMESCIMENTO.....	25
3.3.3. DMA – ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA	26
3.3.4. DSC – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO.....	26
3.3.5. SEM-MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARRIMENTO	27
3.3.6. DRX- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	27
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	29
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SILICONES PECOL	29
4.1.1. TEMPO DE FORMAÇÃO DE PELÍCULA	29
4.1.2. TESTE DE EXTRUSÃO	30
4.1.3. EXTRATO SECO	31

4.1.4.	RIGIDEZ- EVOLUÇÃO DA CURA	32
4.2.	COMPARAÇÃO DOS SILICONES PECOL COM A CONCORRÊNCIA.....	33
4.2.1.	TEMPO DE FORMAÇÃO DE PELÍCULA	33
4.2.2.	EXTRATO SECO.....	34
4.2.3.	TESTE DE EXTRUSÃO	35
4.2.4.	RIGIDEZ- EVOLUÇÃO DA CURA	36
4.2.5.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER- FTIR.....	36
4.3.	ADIÇÃO DE SUBSTÂNCIAS AO SILICONE PECOL.....	40
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS NOVAS AMOSTRAS DE SILICONES.....	41
4.4.1.	RIGIDEZ- EVOLUÇÃO DA CURA	41
4.4.1.	INFLUÊNCIA DA HUMIDADE.....	43
4.4.2.	TESTE DE INTUMESCIMENTO.....	45
4.4.3.	SEM- MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARRIMENTO	47
4.4.4.	DMA- ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA	49
4.4.5.	DSC- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO	51
4.4.6.	DRX- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	53
4.5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
5.	CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO	55
6.	REFERÊNCIAS.....	57
	APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES SALINAS.....	61
	APÊNDICE B – VALORES DE DENSIDADE DOS PRODUTOS OX PECOL E DA CONCORRÊNCIA.....	62
	APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE RETICULAÇÃO.....	63

Lista de Figuras

Figura 1- Histórico e previsão das receitas geradas pelo mercado do silicone, no mundo. Unidade monetária: USD em milhões.[2].....	1
Figura 2- Exemplo representativo da reorganização de um elastômero após uma elongação [4].....	6
Figura 3- Molhabilidade do substrato, de acordo com o ângulo de contacto entre a superfície e o líquido, em que Θ é o ângulo de contacto entre o líquido e a superfície	7
Figura 4- Estrutura básica do PDMS, o polímero mais comum na formulação de silicones.	9
Figura 5- Representação de uma molécula genérica de reticulante.....	11
Figura 6- Grupos funcionais (a)metoxi, (b)acetoxi e (c)oxime	11
Figura 7-Esquema genérico do processo de reticulação. Adaptado de [6].....	14
Figura 8-Silicones AL e OX utilizados, nas cores branco e transparente	17
Figura 9-Filmes utilizados para medição da rigidez.....	18
Figura 10-Utilização do durómetro na medição da rigidez	19
Figura 11- Massa de silicone após permanecer na estufa	20
Figura 12- Aparelho FTIR utilizado na obtenção dos espectros.....	21
Figura 13-Montagem experimental: a) Agitador b)Sistema de filtração; c)Trompa de água e mangueira.....	22
Figura 14-Metodologia utilizada para a criação de um ambiente com uma HR específica	24
Figura 15-Disposição de amostras no suporte do SEM.....	27
Figura 16-Tempo de formação de filme dos vários silicones estudados	29
Figura 17-Filme do silicone AL Branco, após ter sido curado a 60°C	30
Figura 18-Resultados do teste de extrusão efetuado a cada silicone estudado.....	30
Figura 19-Evolução da rigidez dos filmes ao longo de 7 dias	32
Figura 20-Tempo de formação de película dos silicones Pecol e da concorrência	33
Figura 21-Resultados do teste de extrusão efetuado ao silicone OX Transparente da Pecol e da Concorrência B.....	35
Figura 22- (a) Evolução da rigidez ao longo dos dias e (b) representação da variação da rigidez desde o dia 1 (24h após efetuar o filme) até ao dia 7	36
Figura 23-FTIR normalizado dos silicones Pecol Branco, Transparente, e de CaCO ₃	37

Figura 24-FTIR normalizado dos silicões transparentes da Pecol e da Concorrência B	38
Figura 25-Fatores principais que afetam a cura do silicone.....	40
Figura 26- Filmes resultantes da adição de 0,1%Rtc, 0,25%Rtc,0,25%TiO ₂ , 0,5%TiO ₂ e 0,25%SiO ₂ , respectivamente	41
Figura 27-Rigidez ao longo dos 7 dias das misturas efetuadas, assim como dos silicões Pecol e Concorrência B transparente	42
Figura 28-Variação da rigidez de todas as amostras efetuadas ao longo de 7 dias.....	43
Figura 29- Valores de rigidez das amostras realizadas ao longo de 4 dias, sob dois valores de HR: 50±5% e 90±2%.....	44
Figura 31- Imagem de SEM da amostra 0,25%Rtc	47
Figura 30 - Imagem de SEM da amostra Pecol	47
Figura 33- EDS obtido para a amostra 0,25%Rtc.....	48
Figura 32- EDS obtido para a amostra Pecol	48
Figura 34-Imagem de SEM da amostra 0,25%TiO ₂	49
Figura 35- Resultados de DMA das amostras (a) Pecol (b) 0,25%Rtc (c)Concorrência B (d) 0,25%SiO ₂	50
Figura 36- Termogramas das amostras Pecol, Concorrência B, 0,25%Rtc e 0,25%SiO ₂	51
Figura 37- Difrátogramas obtidos para as amostras (a) Pecol (b) 0,25%Rtc (c)Concorrência B (d) 0,25%SiO ₂	53
Figura 38-Valores de densidade dos produtos Pecol e da Concorrência A e B, em ambas as cores analisadas.....	62

Lista de Tabelas

Tabela 1-Composição genérica de um silicone típico	10
Tabela 2-Processos de cura mais comuns dos silicones: acetoxi, oxime e alcoxi [12]	15
Tabela 3-Quantidade, em percentagem, de reticulante, TiO ₂ e SiO ₂ adicionados ao silicone base Pecol transparente	23
Tabela 4-Valores de matéria ativa dos silicones Pecol, gama OX e AL nas cores branco e transparente	31
Tabela 5-Valores de matéria ativa dos silicones da Pecol, Concorrência A e B, gama OX, em branco e transparente	34
Tabela 6- Tabela-resumo das características do silicone OX Transparente Pecol e da Concorrência B.....	39
Tabela 7- Tempo de formação de película das novas amostras	42
Tabela 8- Percentagem de absorção de água das amostras de silicone analisadas	45
Tabela 9- Valores da densidade de reticulação das amostras analisadas.....	46
Tabela 10-Valores da temperatura de fusão e da $\Delta H_{\text{fusão}}$ obtidos na análise DSC às amostras descritas.....	52
Tabela 11- Valores determinados para os parâmetros do modelo matemático utilizado [24]	64
Tabela 12- Espessura das amostras utilizadas nos testes de intumescimento com tolueno	64
Tabela 13- Espessura das amostras utilizadas nos testes de absorção de água	64

Acrónimos

AL- Alcoxi

CaCO₃- Carbonato de Cálcio

DMA- Análise Dinâmica Mecânica

DRX- Difração de raios-X

DSC- Calorimetria diferencial de varrimento

EDS - Espetros de raios X por dispersão em energia

FTIR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

HR- Humidade Relativa

OX- Oxime

PDMS- Poli(dimetilsiloxano)

Rtc- Reticulante

RTV- Vulcanização à temperatura ambiente

SiO₂- Silica fumada

TFP-Tempo de Formação de Película

TiO₂- Dióxido de Titânio

USD- Dólar dos Estados Unidos

Nomenclatura

E' Módulo de Armazenamento (Pa)

E'' Módulo de Perda (Pa)

m_a Massa da amostra intumescida

m_b	Massa da amostra antes de ser colocada no solvente
R	Constante dos gases ($\text{m}^3 \cdot \text{MPa} / \text{K} \cdot \text{mol}$)
T	Temperatura (K)
Tg	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
V_l	Volume molar (cm^3 / mol)
δ_l	Parâmetro de solubilidade do líquido ($\text{MPa}^{1/2}$)
δ_p	Parâmetro de solubilidade do polímero ($\text{MPa}^{1/2}$)
ρ	Densidade (g / cm^3)
σ	Desvio Padrão
ν	Densidade de reticulação (mol / m^3)
ϕ	Fração volumétrica de polímero no seu estado de intumescimento de equilíbrio
χ	Parâmetro de interação polímero-líquido de Flory
χ_l	Inverso do número de coordenação da estrutura de rede
$\Delta H_{\text{fusão}}$	Entalpia de fusão (J / g)

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Objetivos

Desde o início da sua comercialização em 1940, os silicones provaram ser um material de extremo interesse e potencial. Inicialmente eram maioritariamente utilizados como isolantes em aviões e máquinas elétricas, pois estes estão sujeitos a extremos de temperatura, e os elastómeros existentes até à altura não satisfaziam essas necessidades. A partir daí, o seu estudo e produção começaram a crescer, movidos inicialmente pelas necessidades militares destes elastómeros e fluidos aquando da segunda guerra mundial[1].

Atualmente, após vários anos de estudo e desenvolvimento, o silicone possui uma maior gama de aplicações, sendo maioritariamente utilizado na área da construção, seguindo-se a área automóvel, como se observa na Figura 1 [2].

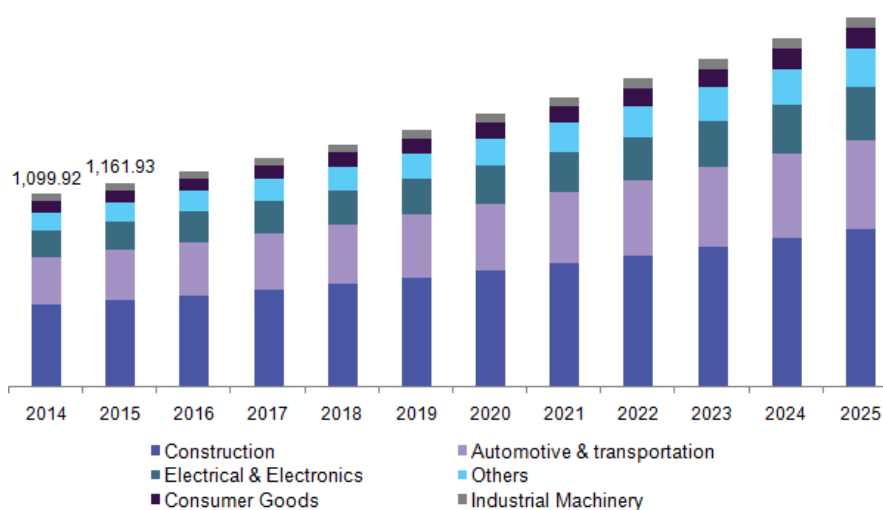


Figura 1- Histórico e previsão das receitas geradas pelo mercado do silicone, no mundo. Unidade monetária: USD em milhões.[2]

O sector da construção é o mais representativo a nível de receitas geradas, especialmente nas regiões asiáticas, onde o rápido desenvolvimento económico/social leva a um elevado crescimento de construção civil. A sua utilização, enquanto elastómero, é essencialmente para unir superfícies de metal, vidro ou plástico, e para a impermeabilização de superfícies,

como lavatórios. Também é bastante utilizado para vedar janelas, aumentando a eficiência energética dos edifícios e resistindo às condições climatéricas. Assim, é esperado que até 2025 o mercado continue a crescer [2].

Já em Portugal, num futuro próximo, a Pecol pretende expandir e trazer para o mercado dos selantes produtos cada vez mais inovadores.

Assim, é necessário conhecer em detalhe os produtos atualmente comercializados, com o intuito de efetuar melhorias que lhes confirmem valor acrescido, permitindo um melhor desempenho e, conseqüentemente, o alcance de novos mercados.

O tempo de cura é um aspeto essencial no desempenho de um silicone, uma vez que os utilizadores pretendem colocar o produto e, num curto espaço de tempo, poder tocar e /ou movimentar a zona onde o produto foi colocado.

No sentido de reduzir o tempo de cura, na presente dissertação estudaram-se os silicones de base neutra com uma cura oxime (OX) e uma cura alcoxi (AL) da Pecol de modo a caracterizá-los, conhecendo assim melhor a sua constituição e analisando o que pode influenciar maioritariamente a velocidade de cura. Com esses dados, e tendo em conta o desempenho dos silicones semelhantes de marcas concorrentes, pretende-se efetuar um melhoramento à formulação do silicone neutro oxime atualmente utilizada na empresa.

1.2.A empresa



A PECOL é uma empresa portuguesa, fundada em 1983 em Águeda, distrito de Aveiro. Nas suas instalações possui três unidades essenciais: a RETSACOAT, dedicada a tratamentos térmicos e a parafusaria; a PECOL AUTOMOTIVE, especializada no fabrico de ferramentas e peças em metal duro, e em estampagem a frio, sendo a maior da Península Ibérica, e a PECOL Sistemas de Fixação, em que produz uma enorme gama de produtos químicos, nomeadamente silicões.

O grupo possui diversos pontos de negócio globalmente, mais especificamente em Portugal, Espanha, Itália, Angola, Brasil e Marrocos.

A empresa baseia-se em valores de gestão rigorosa e de uma política de qualidade exemplar, tendo sido a primeira empresa portuguesa a cumprir as normas EN14399 e EN15048. Além disso, tenta apostar continuamente no desenvolvimento e análise de novos produtos, mantendo sempre a máxima eficiência e satisfação dos clientes.

Note-se também a preocupação da empresa em tornar-se energeticamente e ambientalmente eficiente. A título de exemplo, pode-se referir a existência de bastantes painéis solares na empresa, que garantem o aquecimento da água da cantina e dos balneários, reduzindo o consumo de gás natural.

No setor químico, todos os equipamentos possuem bacias de retenção, de modo a proteger o meio envolvente de derrames que possam surgir. Relativamente aos resíduos gerados, todos são encaminhados para locais de tratamento e valorização dos mesmos, sendo antes compactados de modo a ocuparem menos volume no seu transporte.

Na área química, a PECOL produz colas, silicões, impermeabilizantes à base de metoxi silano (MS), espumas de poliuretano, entre outras, garantindo a fixação de diversos componentes e superfícies na área da construção, metalomecânica e automóvel.

Por fim, mas não menos importante, a PECOL assume uma responsabilidade social na região, tendo por exemplo criado ações de campanha de reflorestação após os incêndios que atingiram a região em 2016, assim como outros eventos solidários cujo lucro reverte para associações e instituições da zona.

2. Introdução teórica

Neste capítulo pretendem-se dar as informações necessárias a uma melhor compreensão dos conceitos utilizados ao longo da dissertação, dando a conhecer todas as características e fenómenos associados aos silicones.

2.1. Polímeros

Os polímeros são macromoléculas, naturais ou sintéticas, formadas a partir de imensas unidades estruturais menores, os monómeros. Estes sofrem reações de polimerização e formam o polímero desejado, que possui uma elevada massa molecular em relação a outros compostos, o que lhes confere propriedades físicas e comportamentos únicos.

Existem vários tipos de polímeros: termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros. Cada um possui as suas próprias características, conforme a sua constituição e o tipo de ligações entre as moléculas. Como exemplo de termoplásticos mais familiares existem o poliuretano, poliestireno, polietileno. Este tipo de polímeros têm a vantagem de poderem ser fundidos e reutilizados sem sofrer grandes alterações nas suas propriedades físico-químicas, facilitando a sua reciclagem. Já os polímeros termoendurecíveis, ao contrário dos termoplásticos, assumem a sua forma definitiva quando processados, não podendo ser novamente fundidos sem comprometer as suas propriedades.[3]

Na atualidade e já há algumas décadas, os polímeros sintéticos assumem um papel de extrema importância no bem-estar e eficiência da sociedade, e tendem a ser continuamente melhorados sempre com esse propósito.

2.2. Elastómeros

Os elastómeros, muitas vezes chamados de borrachas, são uma classe de polímeros amorfos e reticulados, ou seja, que não possuem qualquer organização molecular específica e cuja temperatura de transição vítrea, T_g , é muito baixa. Assim, estes destacam-se pela sua elevada flexibilidade e elasticidade numa vasta gama de temperaturas e,

consequentemente, uma elevada permeabilidade. As suas cadeias longas têm ligações relativamente fracas entre si, e não são organizadas, sendo assim facilmente esticadas. No entanto, têm a capacidade de regressar à forma inicial após remoção da tensão aplicada, pois as cadeias tendem a permanecer na sua desordem natural[4].

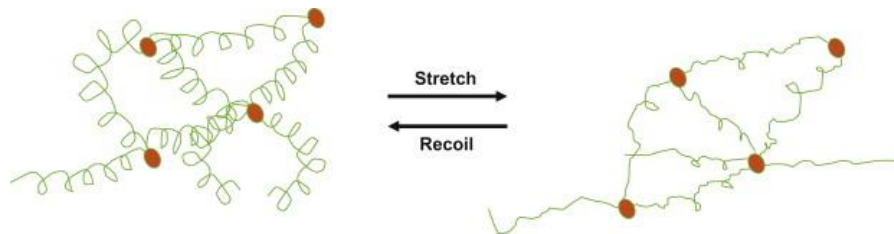


Figura 2- Exemplo representativo da reorganização de um elastômero após uma elongação [4]

Para ajudar neste fenómeno de elasticidade, é útil promover a reticulação das cadeias. A reticulação consiste na formação de ligações covalentes entre as várias cadeias, formando uma rede molecular. Neste formato, torna-se ainda mais difícil que uma dada tensão deforme a borracha em causa [5]. Tais características tornam esta família de polímeros, à qual os silicões pertencem, extremamente atraentes para utilização na área de selantes, adesivos e revestimentos.

2.3. Adesão

Ao longo do processo de desenvolvimento de produtos, é necessário estar familiarizado com química de superfícies. Esta ciência estuda a interface entre dois materiais, estejam eles em fase líquida, sólida ou gasosa, e é essencial no estudo da adesão do silicone a uma dada superfície, a qual depende da formulação utilizada. Pode-se definir adesão como sendo uma medida de força que é necessário aplicar para separar duas superfícies já ligadas entre si.

Quando se fala de adesão, é necessário considerar diversos fatores, nomeadamente a tensão superficial.

Um pré-requisito para garantir uma boa adesão, e talvez o mais crítico de todos, é uma molhagem adequada do substrato sólido pelo líquido. Um líquido espalhar-se-á espontaneamente num substrato se a sua tensão superficial for inferior à energia livre da superfície do sólido[6]. A qualidade da molhabilidade depende das forças de coesão entre as moléculas do líquido, e as forças de adesão entre o mesmo e a superfície, de acordo com a Figura 3:

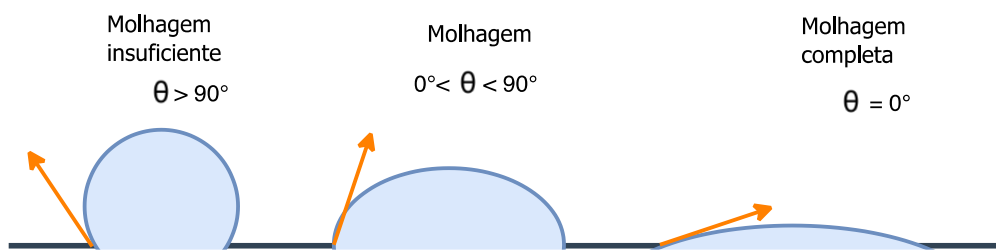


Figura 3- Molhabilidade do substrato, de acordo com o ângulo de contacto entre a superfície e o líquido, em que θ é o ângulo de contacto entre o líquido e a superfície

Ou seja, se as forças de adesão entre as moléculas forem superiores às de coesão, a molhagem será boa e o ângulo de contacto terá um valor próximo de 0° . Conforme o nível de hidrofobicidade ou hidrofiliicidade da superfície e do filme de silicone, este pode aderir melhor ou pior a uma dada superfície. Uma melhor adesão é favorecida por uma molhabilidade o mais completa possível, pois uma superfície maior levará ao estabelecimento de um maior número de forças atrativas entre o substrato e o silicone [7]. Também o facto de este ser poroso ou menos poroso, levará a que se estabeleçam ligações químicas e mecânicas em diferentes proporções, o que também ditará, a longo prazo, a resistência da adesão entre o sólido e o outro substrato.

2.4. Forças moleculares

Como dito anteriormente, existem ligações químicas e mecânicas no processo de adesão. No entanto considera-se que, no geral, as ligações mecânicas ocupam um papel secundário[8], logo, focar-nos-emos nas ligações químicas entre substratos. As moléculas de cada material formam ligações químicas com os substratos, como ligações covalentes ou iónicas. Outro tipo de ligações como forças de Van Der Waals, London ou dipolo

induzido, também influenciam o processo de adesão, no entanto, há diferenças nas energias de ligação de cerca de três ordens de grandeza inferiores. [6].

Ligações covalentes

Este tipo de ligações é mais comum entre átomos com eletronegatividades semelhantes entre si. Dá-se através da partilha de eletrões entre átomos, geralmente do mesmo elemento, ou de elementos semelhantes. Esta partilha segue a regra do Octeto, em que há a partilha de eletrões de modo a que cada átomo contenha 8 eletrões na sua camada de valência, alcançando assim a estabilidade eletrónica [9].

Ligações iónicas

As ligações iónicas são semelhantes às covalentes, mas não assentam no conceito de partilha de eletrões, mas sim de doação. Acontece geralmente entre metais e outro material, pois os metais têm poucos eletrões na camada de valência, e tendem assim a doá-los a átomos da substância aderida, que por norma necessitam de cargas negativas para cumprir a Regra do Octeto. Forma-se assim um ião negativo e um positivo, e as forças electroestáticas entre eles garantem a estabilidade do composto[9].

2.5.Silicones

Os silicones são elastómeros, mais conhecidos por polisiloxanos, cuja cadeia principal consiste em ligações Si-O. Assim, são polímeros mistos, contendo material orgânico e inorgânico, tendo como fórmula química geral $[R_2SiO]_n$, em que R pode ser um grupo orgânico como o metilo, etilo ou fenilo. A parte inorgânica é devida ao silício, que deriva do cristal quartzo presente na natureza. [10]

Numa formulação comercial típica de silicone, o polímero mais comum é o poli(dimetilsiloxano), PDMS, representado na Figura 4.

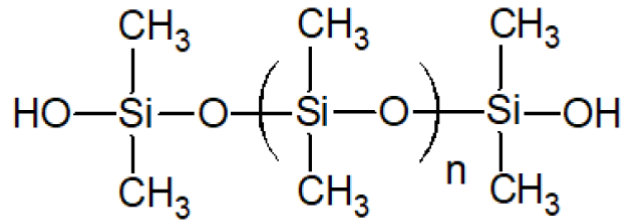


Figura 4- Estrutura básica do PDMS, o polímero mais comum na formulação de silicones

Os silicones possuem propriedades excelentes [6], como:

- Alta resistência ao calor, podendo suportar temperaturas na gama dos 150 a 250°C
- Alta flexibilidade, até a baixas temperaturas
- Boa recuperação elástica quando sujeito a uma força
- Excelente resistência às condições meteorológicas
- Excelente adesão a diversos materiais, principalmente os silicados como cerâmica ou betão
- Resistência a diversos químicos

Tais características podem ser explicadas pela inércia ou extrema baixa reatividade dos silicones, sendo que a energia associada à ligação covalente Si-O tem um valor superior a uma típica ligação C-C de uma borracha orgânica. Apesar de a ligação Si-O ser fortemente polarizada, os grupos metilo que rodeiam a cadeia estabelecem forças intermoleculares fracas, protegendo assim a cadeia polimérica principal.

O comprimento das ligações intramoleculares, que é elevado (2,34Å), assim como a flexibilidade das cadeias devido à ausência de grupos funcionais laterais no átomo de oxigénio, levam a que o silicone tenha um volume livre elevado em comparação com outras borrachas à base de carbono (1,88Å), assim como uma elevada liberdade de rotação. Os grupos orgânicos laterais fornecem propriedades hidrofóbicas ao filme e energias de superfície baixas. [11],[12]

Existem diversas formas de silicone, que variam no seu grau de reticulação e, conseqüentemente, na aplicação que lhes é dada.

- Óleos de silicone: sem reticulação. Usados como lubrificantes, na cosmética ou como aditivos de tintas.
- Gel de silicone: baixo grau de reticulação entre as cadeias de polímero. Muito utilizado na indústria cosmética, tendo especial aplicação no mercado em implantes mamários.
- Elastômeros de silicone: Grau de reticulação já elevado. Usados maioritariamente como selantes.

2.6. Composição dos silicones

Os silicones possuem, na sua formulação, diversas substâncias. Por norma, pode-se afirmar que todos têm na sua constituição os componentes presentes na Tabela 1:

Tabela 1-Composição genérica de um silicone típico

Componente	Composição (m/m%)
Polímero de Silicone	30-50
Silicone <i>Reticulante</i>	2-4
Cargas	30-50
Plasticizantes	2-6
Promotor de adesão	<1
Catalisador de cura	<1

2.6.1. Polímero de Silicone

Os silicones têm como polímero principal, por norma, o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), cuja estrutura se encontra representada na Figura 4.

No entanto, mantendo a cadeia de siloxano intacta e substituindo os grupos funcionais metilo por outros, orgânicos ou inorgânicos, é possível obter uma imensa variedade de moléculas de siloxano, com diferentes propriedades que diferenciam depois as

formulações das várias marcas existentes. Geralmente, os grupos metilo, vinilo e hidroxilo nas extremidades são os mais comuns.

A massa molecular do polímero utilizado influenciará as propriedades mecânicas do silicone final, no entanto, não muda as suas características iniciais de resistência a diversos estímulos. Essas são causadas pela cadeia Si-O-Si, e não serão alteradas com a diferença no peso molecular. [13],[12]

2.6.2. Silicone Reticulante

Os silanos organo funcionais são moléculas bastante reativas e comumente utilizadas como reticulantes na cura de silicones por humidade, sendo responsáveis pelo seu carácter ácido ou neutro.

Existem três agentes reticulantes principais: acetoxissilanos, oximinossilanos e alcoxissilanos, que dão origem a diferentes estruturas tridimensionais aquando da reação com o PDMS, e terão imensa influência nas propriedades do silicone obtido no final, nomeadamente na velocidade de cura.

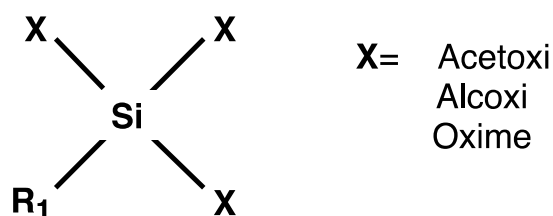


Figura 5- Representação de uma molécula genérica de reticulante

A reatividade do reticulante é função do tamanho do grupo substituinte presente, e da sua capacidade de captar eletrões. Na sua estrutura possui um grupo organofuncional R₁, e três grupos hidrolisáveis que podem ser metoxi, acetoxi ou oxime, conforme o processo de cura desejado.

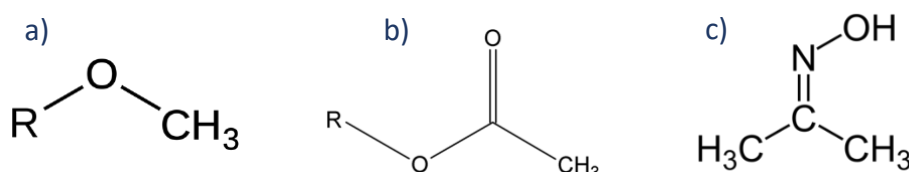


Figura 6- Grupos funcionais (a)metoxi, (b)acetoxi e (c)oxime

A densidade de reticulação está intimamente relacionada com a funcionalidade e a concentração de reticulante, pois uma maior presença deste permite um maior número de ligações covalentes entre as cadeias, pela hidrólise dos grupos **X** representados na Figura 5. Uma maior quantidade de reticulante leva a uma maior probabilidade de reação entre este e o PDMS, pois há contacto mais facilmente, aumentando assim o grau de reticulação. [11],[14]

2.6.3. Plasticizantes

Um plasticizante tem como função principal na formulação diminuir a viscosidade ou alterar as propriedades mecânicas finais, permitindo uma maior elongação e resistência das cadeias poliméricas a tensões que sofram [12]. Ou seja, ajusta a reologia da mistura. Por norma, os óleos de silicone com uma viscosidade entre 100 e 60000 cP são os mais utilizados, uma vez que apresentam excelente compatibilidade com o PDMS.

2.6.4. Promotores de Adesão

Os materiais orgânicos e inorgânicos têm diferenças substanciais na sua compatibilidade, nomeadamente na reatividade e nas propriedades que conferem a uma dada superfície, tornando difíceis as ligações entre dois materiais.

Assim, os promotores de adesão têm a função de garantir uma ligação forte e duradoura entre o substrato e o silicone, unindo-os química e fisicamente. Além disso, têm a função de dar mais resistência ao silicone a fatores de desgaste ambientais, químicos ou térmicos, por exemplo.

Por norma, os promotores de adesão são organosilanos, cujos grupos funcionais variam, e reagem com os grupos hidroxilo característicos da superfície. [15]

2.6.5. Catalisador de cura

Um catalisador, em várias áreas, está associado à aceleração de um dado processo. Neste caso em particular, o catalisador de cura visa possibilitar e acelerar o processo de

reticulação do silicone, garantindo uma secagem mais rápida. Compostos organometálicos, contendo grupo(s) orgânico(s) e platina, estanho ou titânio, costumam ser utilizados como catalisadores.

Em todos os casos, aumentar a concentração de catalisador aumenta a velocidade de reação, até um dado limite, em que as propriedades do silicone podem ficar comprometidas, nomeadamente a estabilidade térmica. [13]

2.6.6. Cargas

As cargas são materiais sólidos, utilizados nas formulações de silicones em relativamente grande quantidade com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, melhorar o comportamento da borracha ao longo do processo de produção ou simplesmente para diminuir a quantidade de outras substâncias utilizadas e, assim, baixar o preço do produto final. [16]

As cargas têm também um efeito fundamental na dureza, viscosidade, condutividade térmica e propriedades mecânicas do produto final. A sua presença dá corpo ao silicone e aumenta a viscosidade. No final, podem-lhes ser adicionados pigmentos, colorindo o elastómero da cor pretendida. No entanto, um selante transparente, à partida, contém apenas sílica fumada como carga para evitar deixar uma cor indesejável. [13]

De modo geral, as cargas podem ser **não-ativas**, como o carbonato de cálcio, caulino, óxido de zinco, ou **ativas**, como a sílica e os silicatos. Tal significa que a sílica, enquanto carga, terá influência no processo de cura, uma vez que na sua superfície possui ligações Si-OH. Estas também estão presente no PDMS e nos substratos, e estão sujeitas a sofrer reações de condensação. Assim, a sílica poderá ser incorporada na rede polimérica durante o processo de cura, estabelecendo-se interações sílica-sílica e sílica-polímero-sílica[13].

2.7. Cura dos silicones

A cura dos silicones, também chamada de vulcanização, é o processo de reticulação de um polímero. Ou seja, durante o processo de polimerização dá-se a ramificação de cadeias até se formar uma rede tridimensional.

Os silicones podem sofrer um processo de cura por calor, radiação, feixe de

eletrões, aditivos químicos ou simplesmente ser sujeitos a uma cura à temperatura ambiente, RTV. Este é o tipo de cura dos silicones vendidos diretamente ao consumidor, e dá-se pela presença de humidade no ar, que despoleta a reação assim que o silicone sai do cartucho ou da embalagem em que se encontra. A Figura 7 ilustra o processo químico.

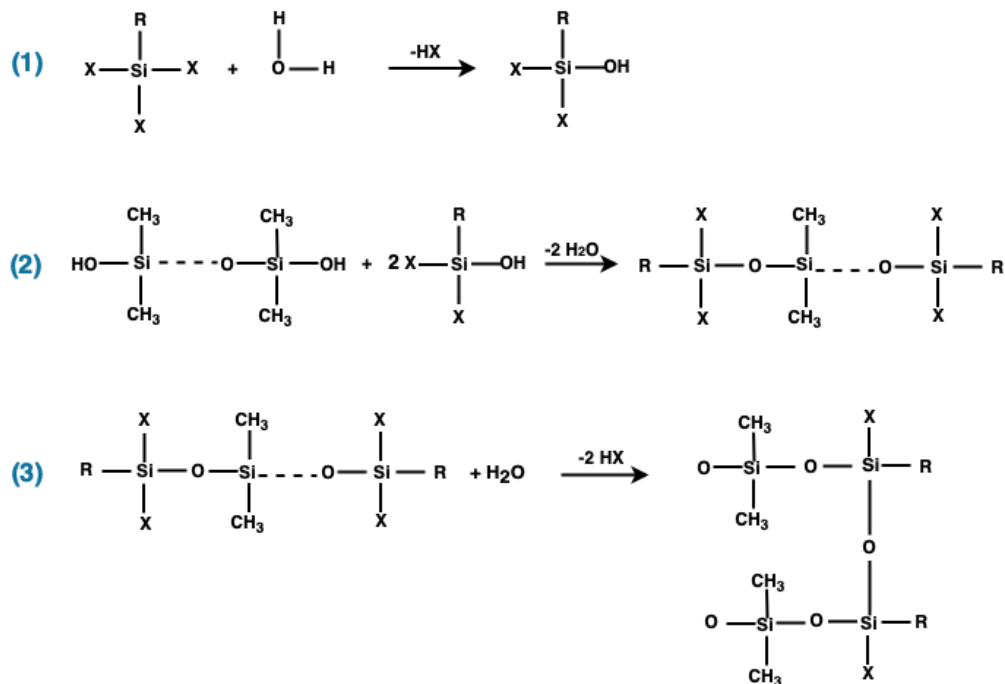


Figura 7-Esquema genérico do processo de reticulação. Adaptado de [6].

Assim que o produto é exposto à humidade, cada molécula de reticulante sofrerá hidrólise de um ou mais dos seus grupos funcionais (X), libertando um sub-produto (HX), que varia conforme os reagentes, e que evaporará. Esta reação corresponde à reação 1 da Figura 7. Seguidamente, o produto resultante reagirá entre si e com os grupos terminais OH do PDMS, produzindo um polímero tetrafuncional estável, como presente na reação 2 da Figura 7. Nesta reação de condensação, na presença de um catalisador, liberta-se água. Por fim, tal como demonstrado na reação 3 da Figura 7, o polímero possui locais especialmente reativos (X), que serão facilmente hidrolisados e permitirão a formação de uma rede tridimensional, conectando moléculas de polímero adjacentes por ligações covalentes. Este processo continua, em cadeia, até à reticulação total da massa de silicone, formando o elastómero pretendido. [11],[17]

Como referido anteriormente, existem diferentes processos de cura envolvidos nos diversos silicones disponíveis, que diferem essencialmente no solvente em que os

polímeros estão envolvidos, no reticulante utilizado e, conseqüentemente, no tipo de substâncias que se libertam após a polimerização. Na Tabela 2 estão alguns dos principais tipos de reticulação RTV de silicones:

Tabela 2-Processos de cura mais comuns dos silicones: acetoxi, oxime e alcoxi [12]

Tipo de cura	Características e Aplicabilidade	Solvente	Produtos libertados
Acetoxi (ácida)	<ul style="list-style-type: none"> •Formação de película e cura rápidos. •Odor desagradável •Adesão limitada em alguns substratos, não sendo aconselhados para superfícies metálicas, betão. 	Ácido acético	Ácido acético
Oxime (neutra)	<ul style="list-style-type: none"> •Formação de película e cura mais rápida •Adesão satisfatória em vários substratos (vidro, cerâmica, lacados, madeira, PVC...) 	Butanona	Metiletilcetoxima
Alcoxi (neutra)	<ul style="list-style-type: none"> •Tempo de formação de filme e cura mais lenta que o Oxime •Odor mais agradável •Adesão satisfatória em vários substratos (vidro, cerâmica, lacados, madeira, PVC...) 	Metanol	Metanol/Etanol/ Isopropanol

Devido às limitações do silicone acetoxi, em termos de adesão e odor, há um interesse superior no estudo dos silicones neutros. Além das características mencionadas na Tabela 2, é relevante mencionar os solventes presentes, por norma, na formulação de cada tipo de silicone. Isto porque nalguns casos, como é o caso do silicone alcoxi, o metanol pode influenciar o processo de reticulação, devido à presença de um grupo hidroxilo, que pode formar pontes de hidrogénio.

A cura dos silicones demora vários dias para ser completa, uma vez que, como envolve uma reação com a humidade do ar, é necessário que esta se difunda da superfície até à parte inferior do filme, continuando a reação. A presença de uma quantidade elevada

de volume livre no silicone leva a que os coeficientes de difusão dos gases no mesmo sejam elevados, nomeadamente do vapor de água, sendo o fator mais crucial na velocidade de cura. Ao longo dos dias, a velocidade de cura diminui, uma vez que depende da permeação da água através da camada exterior, já reticulada. Dependendo da formulação, há um intervalo de dias padrão, no entanto, por norma considera-se uma média de 7 dias como garantia de que o material já estará totalmente curado.[12]

Assim, é necessário estabelecer uma diferença entre a cura total do silicone e o tempo de formação de película, que embora estejam relacionados, são diferentes.

O tempo de formação de película, TFP, é o tempo necessário para que, ao tocar no filme de silicone, este já não esteja pegajoso. É comum utilizar, por exemplo, uma ponta de silicone e verificar se, após encostar ligeiramente, esta fica intacta ou com resíduos de silicone. De modo a que os testes sejam homogéneos, é conveniente que se utilize sempre a mesma superfície, pois esta tem a sua energia de superfície característica.

Note-se que um filme de silicone com um menor TFP irá, muito certamente, curar mais rapidamente a longo prazo que um outro filme diferente com maior TFP.

2.8. Influência da humidade na cura

Os silicones RTV dependem da humidade do ar para curar. Por norma, um aumento da humidade relativa, HR, leva a um aumento na velocidade de cura, existindo uma gama de HR ideal que garante uma cura uniforme do filme de silicone, sendo esta entre 40% a 60%. No entanto, a HR do ar pode atingir valores de 20% a 70%, conforme o local onde se encontra aplicado o silicone, ou a região em que nos encontramos, podendo até atingir valores superiores.

Um ambiente com alta humidade condicionará a cura, uma vez que pode saturar imediatamente a superfície do silicone e selá-la, limitando a penetração da humidade a níveis mais profundos, retardando assim cura ou tornando-a até impossível de finalizar. A própria qualidade do filme poderá ser condicionada, pois a reticulação não se dará apropriadamente e podem surgir bolhas de ar, comprometendo a qualidade do filme[18]. Assim, deve-se garantir que cada alteração efetuada numa formulação não comprometerá a cura a uma humidade dita normal.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Caracterização dos silicões

De modo a analisar, direta ou indiretamente, quais as variáveis que mais influenciam a cura, realizaram-se vários testes padrão aos silicões disponibilizados pela empresa, que permitiram caracterizá-los e tirar algumas conclusões acerca da importância de cada fator na mesma.

Os silicões utilizados no estudo foram a gama *Special* do tipo AL e OX, nas cores branco e transparente, presentes na Figura 8.



Figura 8-Silicões AL e OX utilizados, nas cores branco e transparente

Note-se que em todos os testes efetuados se realizaram três ensaios, garantindo assim a precisão e rigor de todos os dados obtidos.

3.1.1. Tempo de formação de película

De modo a determinar o tempo de formação de película à temperatura ambiente, que era de $19,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$, prepararam-se filmes dos silicões selecionados sobre cartolina, e mediu-se o tempo a partir do momento em que se terminavam os mesmos.

Para preparar os filmes, colocava-se uma quantidade de silicone na cartolina e, utilizando uma espátula, adaptada para se obter filmes com cerca de 6mm de espessura, espalhava-se o silicone.

De seguida, ia-se tocando com uma ponteira de silicone nos filmes, de modo a verificar se já havia ou não a formação de uma película. Assim que esta se formava, parava-se a contagem do tempo.

Note-se que se repetiu este teste utilizando a estufa, testando este processo às temperaturas de 35 e 60°C. Para estudar o comportamento do silicone a temperaturas mais baixas, fez-se a mesma experiência colocando os filmes num frigorífico a 8°C.

Na Figura 9 encontram-se os filmes preparados.



Figura 9-Filmes utilizados para medição da rigidez.

3.1.2. Rigidez- Evolução da cura

De modo a estudar a evolução da cura ao longo dos dias, à temperatura ambiente, prepararam-se três filmes dos silicones a estudar sobre cartolina, de modo a ter várias amostras para medição em cada um dos 7 dias de cura padrão.

Para a medição da rigidez utilizou-se um durómetro Sauter HDA 100-1, Shore A, $100 \pm 0,1$ HA, e fizeram-se três medições por filme, para obter uma média razoável para cada um. Um durómetro mede a resistência de um material, por norma um polímero ou uma borracha, à indentação, e este teste segue a norma ISO 868.



Figura 10-Utilização do durómetro na medição da rigidez

3.1.3. Densidade

Para a determinação da densidade, utilizou-se uma pistola de silicone e, com a ponta do cartucho cortada, encheu-se um *falcon* previamente pesado, de 5,1g e cerca de 16,1 mL de volume, com o silicone desejado. Seguidamente, mediu-se a massa total, à qual se subtraiu a massa do *falcon*, determinando assim a densidade pela expressão:

$$\rho = \frac{m_{total} - m_{falcon}}{v_{falcon}} \quad (1)$$

3.1.4. Extrato seco

De modo a determinar a percentagem de matéria ativa nos silicones em estudo, colocou-se uma determinada quantidade dos mesmos em copos de PE e pesaram-se as amostras numa balança Gibertini EU-C 7500PT-LCD. Seguidamente foram colocadas numa estufa não ventilada a 50,0°C. Nos dias seguintes, retiraram-se e pesaram-se as mesmas, até a massa estabilizar.

Findo esse tempo, determinou-se qual a quantidade de matéria ativa presente.



Figura 11- Massa de silicone após permanecer na estufa

3.1.5. Teste de extrusão

O teste de extrusão permite obter informações indiretas acerca da viscosidade do silicone em estudo, uma vez que uma maior viscosidade está associada a uma baixa extrusão. Assim, de modo a determinar qualitativamente a viscosidade dos silicones em estudo, utilizou-se uma pistola de silicone Milwaukee M12 Lit-Ion 12V a 2rpm, e mediu-se a quantidade de massa que escoava durante cerca de 15s. Aplicou-se a mesma técnica para todos os silicones.

Uma vez que as pontas utilizadas no cartucho eram sempre iguais, garantiu-se que o escoamento pelo bico era sempre uniforme em todos os ensaios.

Este procedimento faz parte do processo de gestão da qualidade da empresa, sendo adaptado da norma ASTM C603.

3.1.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier-FTIR

A espectroscopia de infravermelho é recorrentemente utilizada para determinar a composição de um material sólido, líquido ou gasoso, com o intuito de saber mais acerca do mesmo, permitindo um melhor conhecimento. Para isso, faz-se incidir radiação com comprimento de onda na região do infravermelho na célula que contém a amostra, e a absorção da radiação leva ao aquecimento e a mudanças vibracionais na mesma, que são representadas em forma de sinal, que é depois transformado matematicamente num

espectro. Para ocorrer excitação, tem de haver correspondência entre a frequência da radiação aplicada e a frequência de vibração da ligação/grupo funcional. [19]

Neste caso em particular, utilizou-se o FTIR de modo a identificar quais as substâncias presentes nos filmes-amostra realizados, de modo a conhecer melhor os silicones em causa, e detetar eventuais diferenças estruturais que possam ser relevantes para o processo de cura.

Utilizou-se um espectrofotómetro ATR-FTIR Thermo Nicolet IR300, presente na Figura 12.

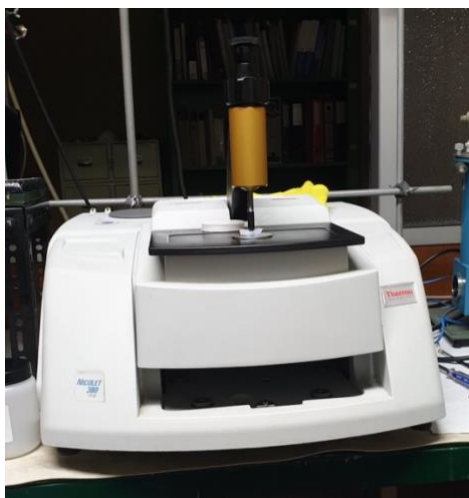
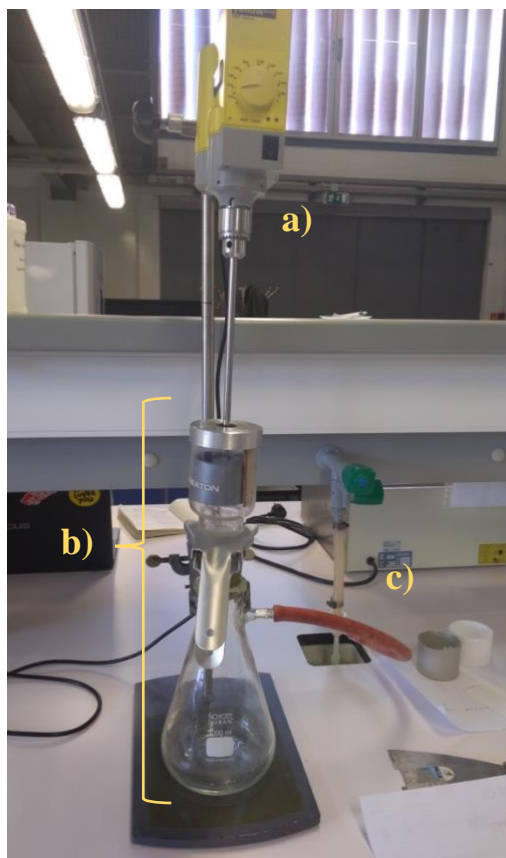


Figura 12- Aparelho FTIR utilizado na obtenção dos espectros

3.2. Adição e mistura de aditivos ao silicone Pecol

De modo a efetuar misturas com diferentes aditivos no silicone Pecol, recorreu-se a uma montagem experimental, presente na Figura 13. Utilizou-se um sistema de filtração com um kitasato de 1000mL, um copo de 250mL, uma garra de alumínio, um funil com placa porosa e uma rolha de borracha. Adaptou-se uma tampa de alumínio com um orifício no topo, revestido a borracha, de modo a que o agitador entrasse no copo, mantendo-o o mais selado possível. O objetivo do sistema de filtração era aplicar vácuo no sistema, para que, ao iniciar a agitação da mistura de silicone no copo, se reduzisse ao máximo a quantidade de bolhas de ar que se formam naturalmente ao agitar.



*Figura 13-Montagem experimental: a) Agitador
b) Sistema de filtração; c) Trompa de água e
mangueira*

O procedimento envolveu os seguintes passos: começou-se por pesar num copo de plástico a quantidade de reticulante/carga a adicionar, assim como de silicone. Colocou-se no copo de vidro e selou-se. Ligou-se uma mangueira da trompa de água ao kitasato e aplicou-se vácuo ao sistema. Após cerca de 30s ligou-se o agitador a 200rpm e deixou-se agitar também aproximadamente 30s. No final, abriu-se o copo e, com uma vareta, retirou-se a mistura de silicone e realizaram-se os filmes. Na Tabela 3 encontram-se os reagentes utilizados e as respetivas quantidades.

Tabela 3-Quantidade, em percentagem, de reticulante, TiO₂ e SiO₂ adicionados ao silicone base Pecol transparente

	Aditivo		
	Reticulante	TiO ₂	SiO ₂
Quantidade (%)	0,25	0,25	0,25
	0,5	0,5	-

3.3.Caracterização das novas amostras de silicones

Preparadas as amostras, realizou-se de seguida a sua caracterização, efetuando uma série de testes pertinentes para verificar se a cura foi acelerada e para estudar os efeitos que a adição de substâncias ao silicone Pecol provocaram.

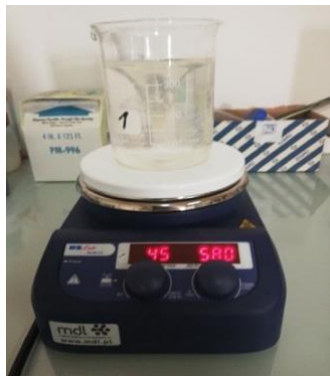
3.3.1.Influência da humidade

De modo a estudar o efeito da humidade relativa presente no ambiente durante a cura das amostras, foi necessário implementar um sistema que garantisse um valor de HR constante. Optou-se assim por controlar a HR utilizando soluções de sais saturados. Este é um método comumente utilizado em laboratórios, bastante eficaz e barato para determinados testes, como estudos de adsorção de humidade em pós, fibras, etc.

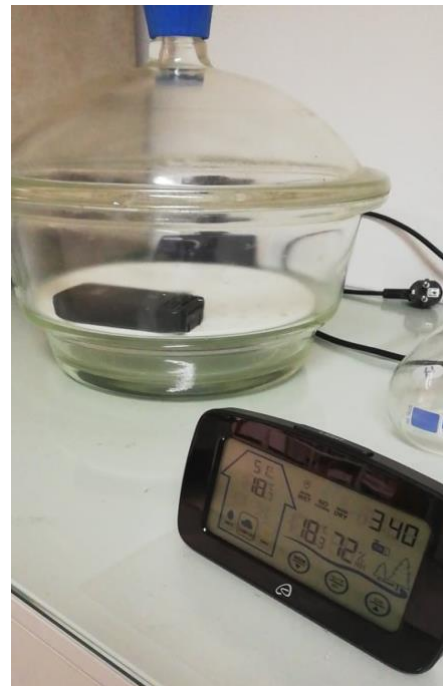
Qualquer solução de sal a uma concentração e a temperatura constante, está em equilíbrio com uma pressão de vapor parcial da água e, portanto, define uma humidade relativa fixa. [20]

Assim, de modo a simular as HR pretendidas, recorreu-se a tabelas que mostram a variação de HR com a temperatura e com o sal utilizado. [21]

Escolhido o sal pretendido, seguiu-se a seguinte metodologia:



Dissolução do sal até a solução atingir a saturação



Adição da solução ao excicador. Esperou-se $\approx 12h$ até o ambiente estabilizar à HR desejada

Figura 14-Metodologia utilizada para a criação de um ambiente com uma HR específica

Após se atingir a HR de equilíbrio, colocaram-se as amostras dentro do excicador, de modo a monitorizar a evolução da cura durante 4 dias. Para isso, nalguns momentos específicos, abria-se o excicador e media-se a rigidez dos filmes.

Para a monitorização da HR, utilizou-se um higrómetro Auriol IAN 300037, com uma sensibilidade de HR de 20 a 95 ± 1 %.

O sal utilizado foi o nitrato de potássio, que permite obter um ambiente com uma humidade relativa de aproximadamente 94% [21]. Dados mais pormenorizados da solução preparada encontram-se no Apêndice A.

Note-se que não foi possível obter o valor de humidade relativa teoricamente esperado, obtendo-se uma HR de 90 ± 2 %. Tal pode dever-se ao facto de os silicões absorverem uma grande quantidade de humidade no processo de cura, impedindo que se atinja a HR pretendida. [20]

No entanto, o valor de HR obtido manteve-se constante, exceto quando se abria o exsiccador para efetuar medições, pois o ambiente era alterado. No entanto, o sistema voltava ao equilíbrio após um curto espaço de tempo, sendo esta perturbação pouco relevante nos resultados obtidos.

3.3.2. Teste de intumescimento

Após preparar as novas amostras, iniciou-se a sua caracterização com testes de intumescimento. O objetivo foi determinar a absorção de água e tolueno das novas amostras, a sua densidade de reticulação e, conseqüentemente, a quantidade de volume livre, e a relação destas variáveis com a velocidade de cura.

A quantidade de solvente absorvido é controlada pela densidade de reticulação e é influenciada pelas interações entre o solvente e a rede polimérica. Assim, a medição destas variáveis pode ser utilizadas para calcular a densidade de reticulação.

Para efeitos de comparação, este teste foi efetuado também ao silicone Pecol e ao da Concorrência B.

Assim, cortaram-se amostras de aproximadamente 1.5x0.7 mm dos filmes de silicone, analisou-se a sua espessura para uma melhor caracterização, presente no Apêndice C, e pesou-se a sua massa inicial. Seguidamente, colocou-se cerca de $15 \pm 0,25$ mm de tolueno, no caso do cálculo da densidade de reticulação, em copos de plástico, e colocou-se uma amostra em cada um. Para o estudo de absorção de água, o solvente adicionado foi água. Note-se que para cada filme de silicone utilizado, se cortaram 3 amostras, de modo a garantir a maior representatividade possível dos resultados.

Relativamente à escolha do solvente para a determinação da densidade de reticulação, o tolueno é um solvente comumente utilizado devido a ser facilmente absorvido pelo PDMS, promovendo o intumescimento [22]. As amostras permaneceram cerca de 24h submersas, e após serem retiradas removeu-se o excesso de solvente da amostra com papel absorvente e pesaram-se as mesmas individualmente. [23]

O método de cálculo utilizado no cálculo da densidade de reticulação [23] foi baseado num modelo matemático, presente no Apêndice C. Já o cálculo da absorção de água é dado por:

$$Absorção_{H_2O} = \frac{m_a - m_b}{m_b} \times 100 \quad (2)$$

3.3.3. DMA – Análise Mecânica Dinâmica

É comum recorrer à análise mecânica dinâmica sempre que se pretendem determinar determinadas propriedades termomecânicas de um dado material polimérico. O DMA permite medir o módulo elástico e o módulo viscoso em função da temperatura, frequência ou tempo, aplicando na amostra uma dada perturbação, determinada pelo utilizador. Deste modo, é possível relacionar características macroscópicas de um material com a sua composição microscópica. [24]

O ensaio foi realizado num Tritec 2000 DMA da marca Triton Technology, em modo de flexão num ponto, tendo a amostra sido colocada no acessório *material pocket*, devido à dificuldade em obter amostras homogêneas e com dimensões uniformes. De seguida, foi sujeita a um aquecimento entre cerca de -150°C e 50°C, nas frequências de 1 e 10Hz, com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min e uma amplitude de deformação de 0,020 mm.

3.3.4. DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

De modo a estudar mais detalhadamente o comportamento térmico e as características das amostras efetuadas, utilizou-se um calorímetro diferencial de varrimento com compensação de potência, DSC. Esta técnica mede a diferença no fluxo de calor entre uma amostra e uma amostra referência, em função do tempo ou da temperatura, em condições de aquecimento, arrefecimento ou isotérmicas. Tal permite obter informações sobre os movimentos moleculares e as interações existentes, permitindo detetar transições relevantes como a temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, assim como obter dados acerca da cura do material.

As amostras analisadas foram aquecidas de -70°C a 90°C, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, num DSC Diamond PerkinElmer, utilizando cápsulas em aço inox, tendo a calibração sido feita com padrões de Índio e Chumbo.

3.3.5. SEM-Microscópio Eletrónico de Varrimento

A Microscopia Eletrónica de Varrimento, SEM, é uma técnica que permite capturar imagens de alta resolução de uma dada amostra, incidindo sobre ela um feixe de eletrões. Estes, ao interagir com os átomos da amostra, produzem sinais que fornecem informação sobre a topografia da superfície e a sua composição. [25]

De modo a obter mais informação sobre a constituição e morfologia das amostras realizadas, recorreu-se a um SEM Hitachi TM 4000 Plus, e captaram-se imagens das amostras efetuadas. As amostras não foram revestidas e foi analisada a sua superfície e também a secção de corte no caso da amostra de 0,25%TiO₂. Também foram obtidos espetros de raios X por dispersão em energia, EDS, das amostras Pecol e 0,25%Rtc de modo a efetuar uma caracterização qualitativa da respetiva composição.

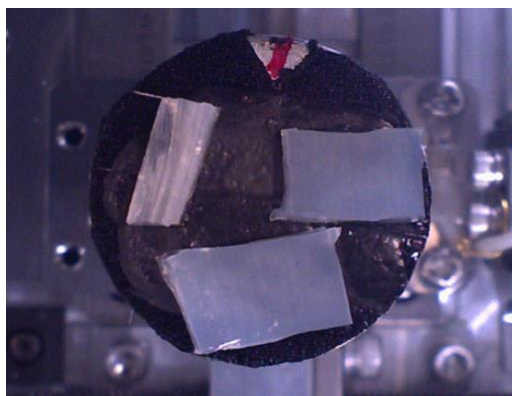


Figura 15-Disposição de amostras no suporte do SEM

3.3.6. DRX- Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica que visa a identificação da fase de um material cristalino, permitindo analisar a composição química e o grau de cristalinidade do mesmo.

Quando um material possui um alto grau de cristalinidade, há um arranjo dos átomos, e os raios-X serão espalhados apenas em certas direções, quando atingem esses planos organizados. Tal originará picos com elevada intensidade. Pelo contrário, em materiais amorfos, os raios-X são dispersos em várias direções, não apresentando picos intensos.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Caracterização dos silicones Pecol

De seguida encontram-se os resultados dos diversos testes efetuados aos silicones Pecol analisados, de modo a poder caracterizá-los.

4.1.1. Tempo de formação de película

Os resultados obtidos neste teste encontram-se na Figura 16. Foi possível observar uma maior velocidade de formação de película nos silicones OX do que nos AL, sendo esta situação ainda mais notável a temperaturas inferiores à ambiente. O silicone de cor branca OX foi mais rápido a formar película do que o transparente, não sendo tão óbvia essa diferença nos silicones AL.

À medida que a temperatura aumenta, há um decréscimo no tempo de formação de película (TFP), o que permite concluir que um aumento da temperatura acelera o processo de cura. Tal sucede pois a temperaturas superiores existe maior mobilidade das cadeias de polímeros e, conseqüentemente, mais volume livre disponível na rede polimérica. Pelo contrário, temperaturas baixas diminuem a mobilidade de cadeias e a difusividade de moléculas, desfavorecendo a evaporação dos voláteis, como os solventes. [26],[11]

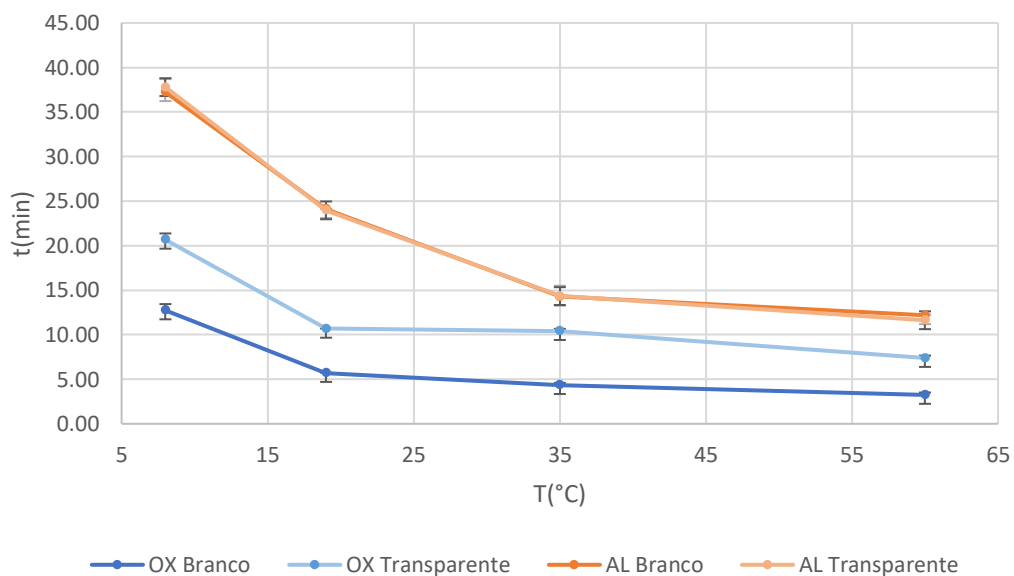


Figura 16-Tempo de formação de filme dos vários silicones estudados



Figura 17-Filme do silicone AL Branco, após ter sido curado a 60°C

Note-se, no entanto, que à temperatura de 60°C, o filme AL branco apresentou algumas bolhas de ar, como se verifica na Figura 17, o que pode ser indicador de que uma cura acelerada por temperatura pode levar a uma reticulação heterogênea e que pode comprometer as propriedades mecânicas.

4.1.2. Teste de Extrusão

Relativamente ao teste de extrusão, verificou-se que o silicone de cor transparente é mais fluido que o de cor branca nos OX, observando-se o oposto nos silicones AL, como se verifica na Figura 18.

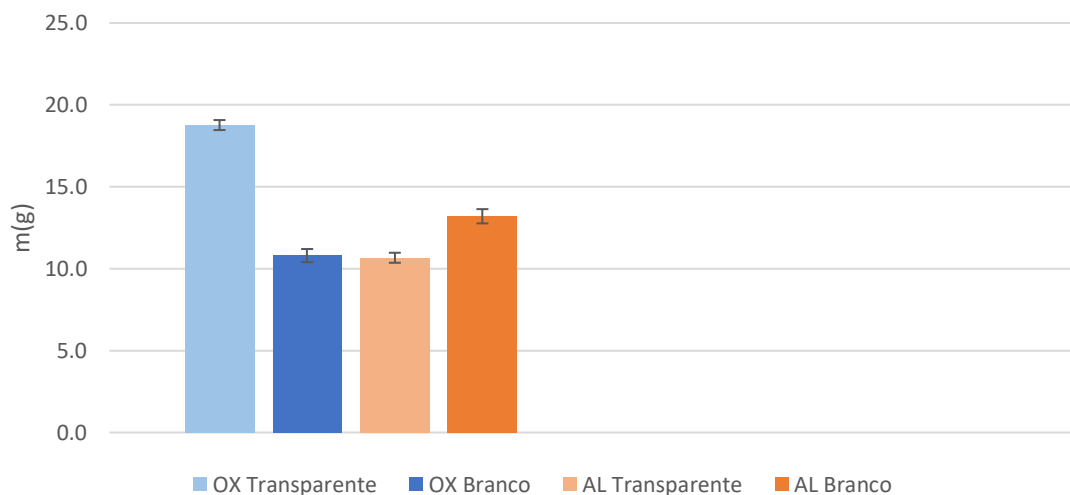


Figura 18-Resultados do teste de extrusão efetuado a cada silicone estudado

No entanto, esta diferença é mais acentuada no caso dos silicones do tipo OX, em que o OX Branco se mostrou o mais viscoso de todos. Note-se que há uma relação direta entre viscosidade e TFP, ainda que menos acentuada nos silicones AL, verificando-se que

os silicones mais fluidos demoram mais a formar película, como se observa na Figura 16. Tal pode dever-se ao facto de estes possuírem menos cargas e/ou quantidade de polímero na sua formulação, que contribuem para mudanças nas propriedades mecânicas dos silicones, o que foi analisado seguidamente através do estudo do extrato seco.

4.1.3. Extrato seco

Na Tabela 4 encontram-se os resultados correspondentes ao estudo de teor de sólidos.

Tabela 4-Valores de matéria ativa dos silicones Pecol, gama OX e AL nas cores branco e transparente

	OX		AL	
	M.ativa (%)	σ	M.ativa (%)	σ
Branco	97,8	0,07	97,9	0,42
Transparente	96,5	0,20	98,2	0,40

De facto, o estudo do extrato seco permitiu verificar que o silicone OX Branco possui maior quantidade de matéria ativa do que o transparente, tendo menor quantidade de solvente na sua formulação.

Em relação ao silicone AL, a diferença entre ambas as cores em termos de quantidade de solvente não é significativa. No entanto, o AL Transparente apresentou ligeiramente mais matéria ativa, logo possui maior quantidade de polímero e/ou cargas, o que está coerente com o teste de extrusão anteriormente analisado.

Estes resultados estão também de acordo com os obtidos na Figura 16 e Figura 18, pois os silicones mais viscosos, ou seja, que possuem uma maior quantidade de matéria ativa, tiveram um menor TFP. Tal deve-se a um compromisso estabelecido ao longo do processo de reticulação entre a evaporação de solvente e a libertação dos sub-produtos gerados, fenómenos estes que conjugados, influenciarão a velocidade de cura superficial.

Note-se que um silicone com maior quantidade de solvente não verá exatamente as suas propriedades básicas alteradas, mas a cura pode ser indiretamente afetada, uma vez que a velocidade de permeação pelo silicone depende do tipo de solvente e dos sub-produtos em causa. [27]

4.1.4. Rigidez- Evolução da cura

De modo a tentar acompanhar o processo de cura, utilizou-se como processo indireto a medição da rigidez dos filmes de silicone efetuados. A rigidez é um indicador da densidade de reticulação obtida até um dado momento na RTV, permitindo uma avaliação da maior ou menor permeação da humidade do ar no filme de silicone, e da taxa de saída do solvente e dos sub-produtos gerados. [27]

Medir a rigidez durante vários dias garante assim que quando o valor apresentado estabilizar, a cura estará completa e, representando as medições efetuadas em função do tempo, é possível ilustrar a evolução da mesma com o tempo, como ilustrado na Figura 19.

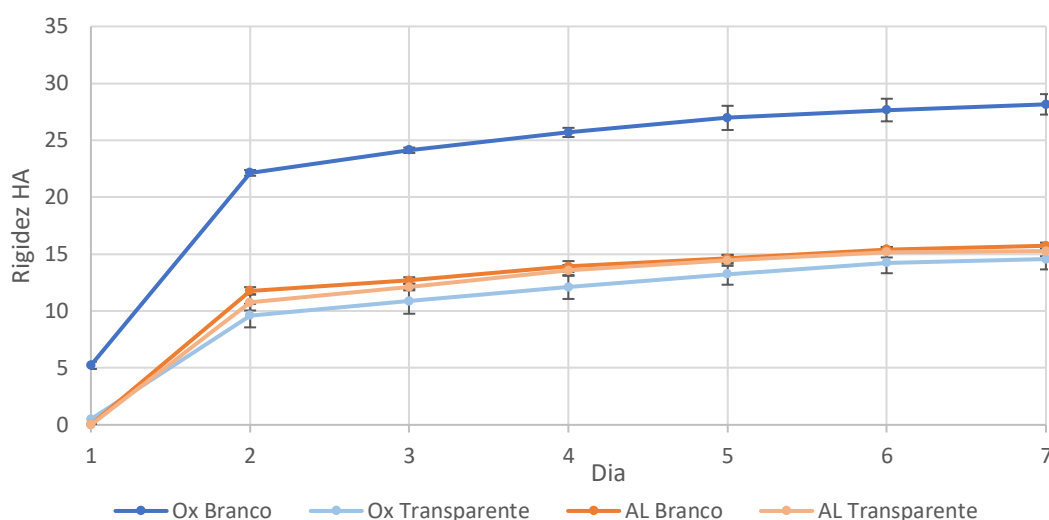


Figura 19-Evolução da rigidez dos filmes ao longo de 7 dias

Como se pode verificar, o processo de cura é efetivamente mais proeminente nas 24h após a preparação dos filmes. Nos dias seguintes, o valor médio de rigidez continua a aumentar, mas de forma mais subtil. Ou seja, é no primeiro dia que o processo de reticulação é mais intenso. À medida que passa mais tempo, a água terá mais dificuldade em se difundir pelo volume livre disponível e atingir as zonas interiores do filme de silicone, daí a demora em estabilizar.

Note-se que os silicões OX apresentam uma diferença significativa de sua rigidez, sendo o OX Branco bastante mais rígido do que o transparente, o que é coerente com a maior quantidade de matéria ativa que apresentou, assim como com a maior viscosidade e com o menor TFP.

Após o estudo dos silicones AL e OX, verificou-se uma maior disparidade de comportamento nos OX. Isso, aliado ao facto de a Pecol ter uma percentagem de procura e de vendas de silicone OX superior à dos AL, levou a que na fase seguinte da presente dissertação o foco fosse direccionado para os silicones OX. Assim, seguiu-se uma análise aos silicones OX de duas marcas concorrentes, de modo a estabelecer uma comparação com os silicones Pecol e eventualmente explorar estratégias de melhoria.

4.2. Comparação dos silicones Pecol com a concorrência

De modo a compreender melhor as variáveis que afetam o processo de cura, analisaram-se diferentes silicones OX de diferentes marcas, de modo a identificar as principais diferenças no seu desempenho. De seguida encontram-se os resultados dos testes efetuados.

4.2.1. Tempo de formação de película

Em primeiro lugar, realizaram-se testes de TFP aos silicones Pecol e a duas marcas da concorrência, aqui designadas Concorrência A e Concorrência B. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 20. Note-se que os filmes foram preparados à temperatura ambiente, de $19,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e HR de $50 \pm 5\%$.

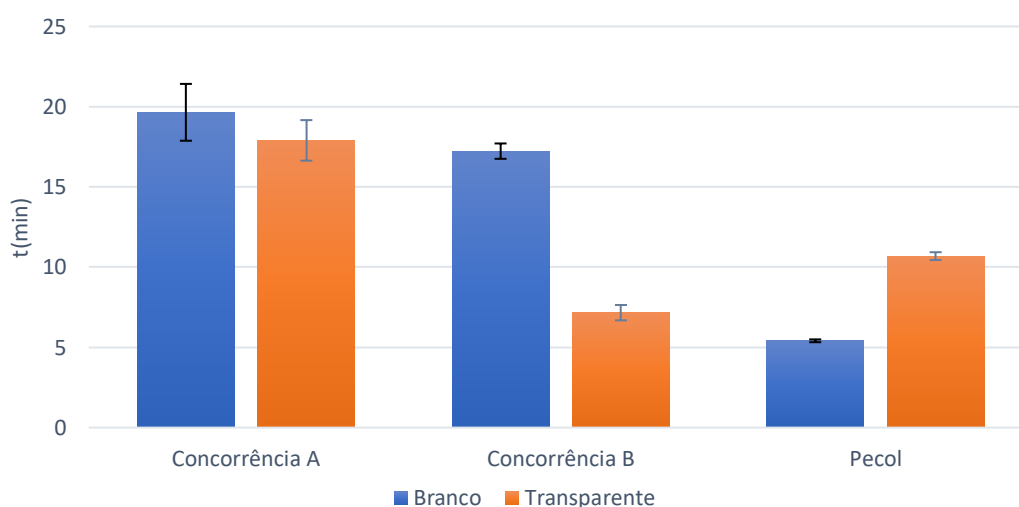


Figura 20- Tempo de formação de película dos silicones Pecol e da concorrência

Como se pode verificar, os silicões da Concorrência A demoraram significativamente mais tempo a formar uma película do que as restantes marcas.

Os silicões da Pecol tiveram tempos de secagem semelhantes, sendo que o transparente teve um TFP superior, corroborando os resultados da Figura 18.

A amostra Concorrência B apresentou um TFP relativamente elevado para o OX Branco, ainda que inferior ao da Concorrência A. No entanto, apresentou um TFP bastante baixo para o OX transparente, secando mais rapidamente do que o mesmo da Pecol ($\approx 3\text{min}$).

De modo a analisar melhor os silicões em causa, efetuou-se um teste de extrato seco e determinou-se a densidade de cada um, que se encontra no Apêndice B, não havendo grandes diferenças entre produtos.

4.2.2. Extrato Seco

Na Tabela 5 é possível observar os resultados obtidos no teste de extrato seco.

Tabela 5-Valores de matéria ativa dos silicões da Pecol, Concorrência A e B, gama OX, em branco e transparente

	Branco		Transparente	
	M.ativa (%)	σ	M.ativa (%)	σ
Concorrência A	96,9	0,29	96,8	0,21
Concorrência B	97,0	0,41	96,9	0,40
Pecol	97,8	0,07	96,5	0,20

É possível observar que, de forma mais ou menos significativa, os silicões de cor branca possuem sempre maior quantidade de matéria ativa, o que pode estar associado ao facto de, por norma, conterem mais cargas na sua formulação, visto que nestes casos a transparência não é um problema.

Já a amostra Concorrência A tem uma diferença mínima nos valores de matéria ativa entre ambos os seus produtos e, uma vez que os tempos de secagem também são semelhantes, pode-se concluir que a sua formulação é bastante semelhante.

Por fim, a amostra transparente Concorrência B tem uma percentagem de matéria ativa em relação ao silicone Pecol da mesma gama ligeiramente superior (0,4%). Isto aliado ao facto de terem tempos de secagem distintos, como mostrado na Figura 20, levaria a crer

que a quantidade de polímero/cargas é superior. Porém, a amostra Concorrência B Branco possui uma quantidade de matéria ativa semelhante ao transparente, apesar das diferenças de comportamento que apresentam em relação ao TFP. Assim, deve-se concluir que a diferença observada em termos de TFP estará associada a outro(s) aspecto(s). Por fim, realizou-se um teste de extrusão, cujos resultados se encontram na Figura 21.

4.2.3. Teste de Extrusão

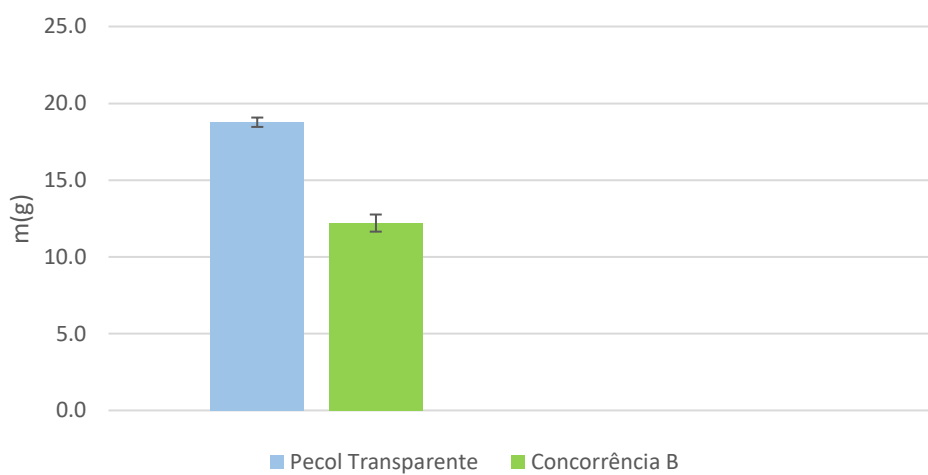


Figura 21-Resultados do teste de extrusão efetuado ao silicone OX Transparente da Pecol e da Concorrência B

Com este teste foi possível verificar que o silicone transparente da Concorrência B se mostrou mais viscoso que o da Pecol OX Transparente, o que, como dito anteriormente, indica a presença de mais quantidade de matéria ativa. Tal foi confirmado, anteriormente, no teste de extrato seco.

Com base nestes resultados, tornou-se pertinente o estudo mais detalhado do silicone transparente da Concorrência B, com o intuito de o tentar compreender e assim melhorar a formulação atualmente utilizada na Pecol para o silicone da mesma gama. Assim, na fase seguinte da presente dissertação, analisar-se-ão com mais detalhe as suas características de modo a conseguir retirar dados mais específicos. Os testes realizados foram a medição da rigidez ao longo de 7 dias para ambos os silicones, a análise por espectroscopia de infravermelhos dos silicones transparente e branco da Pecol bem como dos silicones transparentes OX da Concorrência B e da Pecol.

4.2.4. Rigidez- Evolução da cura

Na Figura 22 encontra-se a evolução da rigidez aos longos dos 7 dias, para os silicones estudados, assim como a variação da rigidez em cada dia.

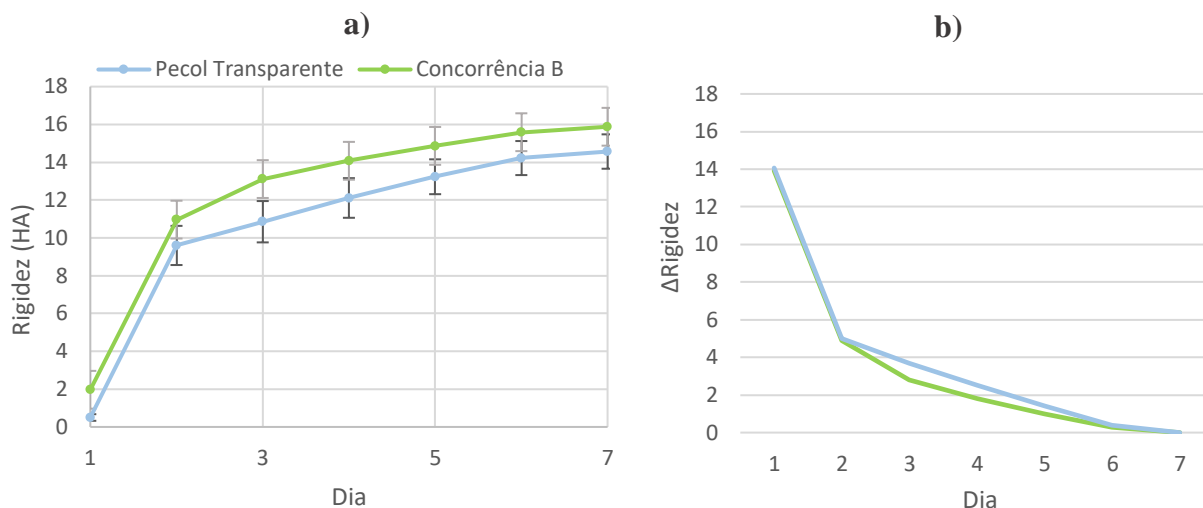


Figura 22- (a) Evolução da rigidez ao longo dos dias e (b) representação da variação da rigidez desde o dia 1 (24h após efetuar o filme) até ao dia 7

Como se pode verificar, o silicone da Concorrência B é ligeiramente mais rígido do que o da Pecol, e atinge valores de rigidez mais próximos do valor final (após cura total) mais rapidamente, ou seja, subtraindo ao valor de rigidez final o valor do dia em causa. Apresenta assim uma menor variação de rigidez ao longo dos dias em relação ao da Pecol, indicando uma cura mais rápida desde o momento inicial, como se pode verificar no gráfico (b) da Figura 22. Com o intuito de fazer uma análise mais detalhada da composição de ambos, recorreu-se a espectroscopia de infravermelhos, FTIR.

4.2.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier- FTIR

O estudo de espectroscopia de infravermelho foi efetuado na região média, entre 400 e 4000 cm^{-1} , pois é nesta gama que se encontram as frequências que correspondem às transições vibracionais de grupos funcionais do nível de energia fundamental ao nível excitado.

É pertinente analisar os espectros dos silicones Pecol branco e transparente. Estes produtos apresentaram diferentes velocidades de cura e características, tendo o Pecol branco curado mais depressa. Assim, analisando com mais detalhe as suas composições, as diferenças entre eles podem sugerir eventuais mudanças a efetuar na formulação do silicone transparente Pecol.

Os resultados obtidos encontram-se na Figura 23.

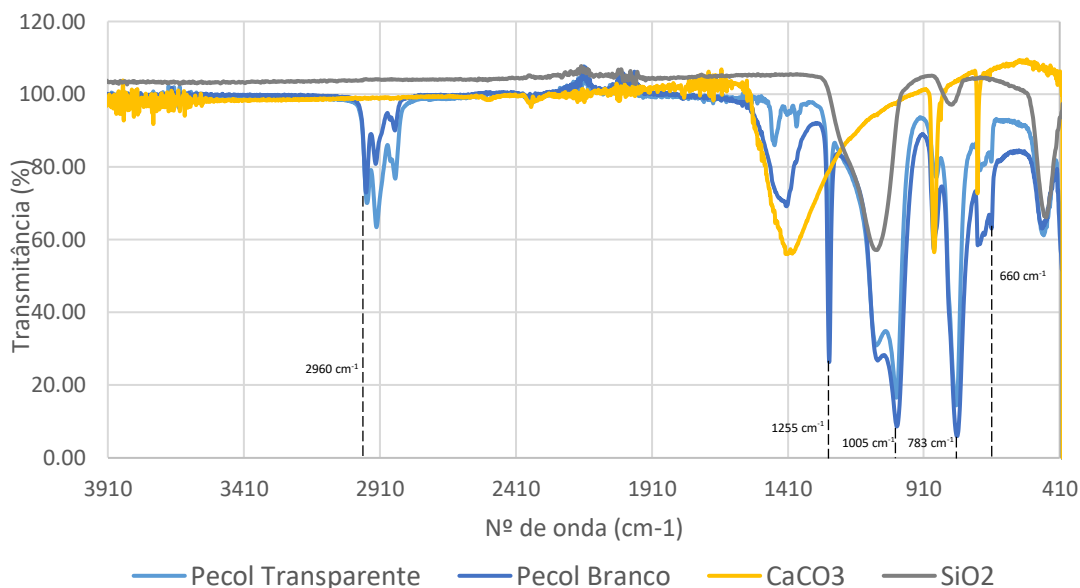


Figura 23-FTIR normalizado dos silicones Pecol Branco, Transparente, e de CaCO₃

O grupo Si-CH₃ é reconhecível por uma banda forte e bem definida a cerca de 1260 cm⁻¹, juntamente com uma ou mais bandas na gama 750-865 cm⁻¹, características de Si(CH₃)₂.

Os siloxanos são também caracterizados por apresentarem uma ou mais bandas na região de 1000 a 1130 cm⁻¹, representativas das ligações Si-O-Si. À medida que as cadeias se tornam maiores ou mais reticuladas, a banda torna-se mais larga e complexa. Na mesma região, podem existir também disiloxanos, R₃SiOSiR₃, ocultos entre 1040-1080 cm⁻¹.

Relativamente aos picos verificados na região 2850 a 2960 cm⁻¹, estes podem ser atribuídos às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos metoxi, (O-CH₃), e dos grupos metilo[28],[29]. A menor transmitância nesta região por parte do silicone transparente pode indicar que este possui maior quantidade de PDMS do que o branco.

A maior diferença entre os silicones analisados reside na banda larga presente na zona de 1410 cm^{-1} . De modo a determinar o que poderia estar na formulação que absorvesse nesse comprimento de onda, efetuou-se uma análise de uma amostra de CaCO_3 , uma vez que é uma carga largamente utilizada nos silicones, em particular nos de cor branca. As suspeitas foram confirmadas na literatura [30], onde existiam evidências de que existiria um pico mais acentuado na zona de 1400 cm^{-1} , algo que de facto a análise por FTIR confirmou. Também o pico a aproximadamente 870 cm^{-1} aparenta estar associado à presença de CaCO_3 . Na zona entre 900 a 540 cm^{-1} , o silicone branco aparenta conter maior teor em sílica, apresentando menor transmitância. Para uma melhor comparação, sobrepôs-se o espectro de sílica fumada, uma carga comumente utilizada.

Seguidamente, analisaram-se os espectros do silicone OX transparente da Pecol e da Concorrência B, de modo a detetar as diferenças entre ambos. Os resultados encontram-se na Figura 24.

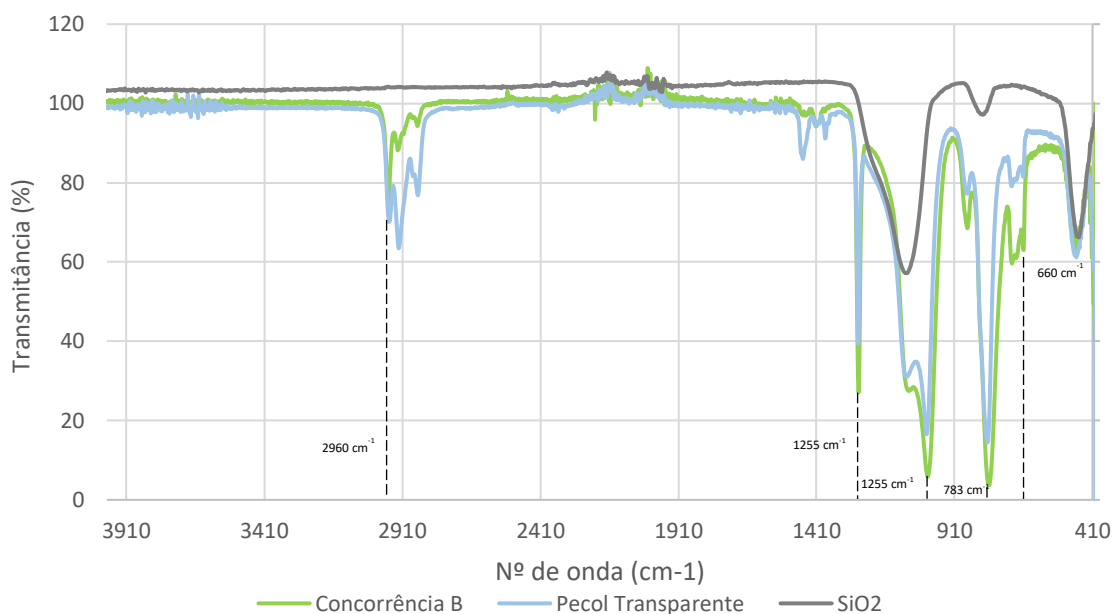


Figura 24-FTIR normalizado dos silicones transparentes da Pecol e da Concorrência B

Analisando os espectros obtidos, é possível verificar que os picos entre 750 e 1270 cm^{-1} são mais intensos no espectro da amostra Concorrência B do que no espectro da Pecol. Como analisado anteriormente, estes correspondem a ligações características da sílica, e tal é indicador da presença de maior quantidade de polímero, o que é corroborado pelo

extrato seco e pelo teste de extrusão, ou de sílica fumada enquanto carga, evidenciada pelo espectro de SiO₂ apresentado. Esta carga, estando presente, poderá participar na rede polimérica e alterar indiretamente a velocidade de cura do filme de silicone. É utilizada frequentemente em formulações de silicones transparentes, por não transmitir cor [13]. Também a diferença de intensidade na zona de 760 a 660 cm⁻¹ poderá estar associada a ligações Si-C₆H₅, ou seja, de sílica com grupos fenilo, que pode ser um outro substituinte na cadeia polimérica.[28]

Mantendo a espessura do filme constante, assim como a temperatura e a humidade ambientes, é possível verificar que as diferenças entre os vários tipos de silicone e entre a sua cor branca ou transparente residem na estrutura molecular. Ou seja, sem ter em conta a quantidade de catalisador, as proporções de PDMS, reticulante e de cargas na formulação são as principais causas da diferença na velocidade de cura. Tal acontece pois serão elas que promoverão uma maior ou menor densidade de reticulação, que por sua vez afetará a permeabilidade de água e dos solventes no filme de silicone, e por fim, o processo de cura. Isto sucede em todos os tipos de silicone, independente da sua capacidade natural de reticular proveniente dos grupos substituintes do reticulante e/ou dos tipos de polímero presentes.

A Tabela 6 resume a relação entre as principais propriedades analisadas.

Tabela 6- Tabela-resumo das características do silicone OX Transparente Pecol e da Concorrência B

	Concorrência B	Pecol
TFP	<	>
Viscosidade	>	<
% Matéria Ativa	>	<
Rigidez	>	<

Em suma, como se pode verificar, existem diversos fatores que influenciam a cura dos silicones. Uns mais empíricos que outros, mas todos possuem algum grau de influência no produto final. Assim, na Figura 25 está representado um Diagrama de Ishikawa[31] com alguns dos principais.

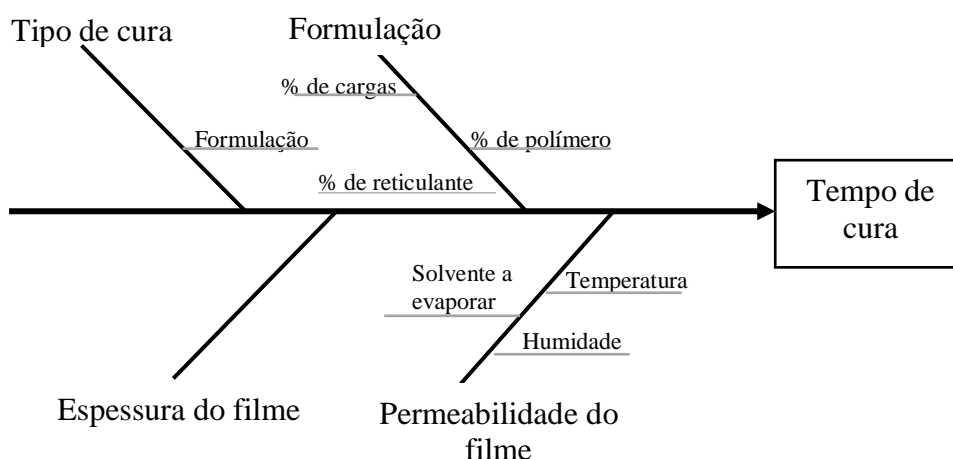


Figura 25-Fatores principais que afetam a cura do silicone

Com base nos resultados obtidos e no *brainstorming* que levou ao diagrama da Figura 25, optou-se por avaliar o efeito de aditivos no silicone Pecol sobre a densidade de reticulação e, conseqüentemente, da rigidez. Assim, adicionaram-se em separado um reticulante, e duas cargas, TiO_2 e SiO_2 .

É esperado que o reticulante promova a reticulação em maior escala e, como tal, maior velocidade de cura. A adição de SiO_2 deve-se ao facto de possuir grupos -OH na sua superfície e poder sofrer reações de condensação, tal como explicado na página 14.

Como o TiO_2 possui igualmente grupos -OH, foi também adicionado, podendo atuar do mesmo modo.

4.3. Adição de substâncias ao silicone Pecol

Pelos dados obtidos verificou-se que existe entre o silicone transparente da Pecol e o silicone da Concorrência B uma diferença de 0,4% de matéria ativa. Deste modo e tendo em conta as proporções médias que os silicones possuem de cada matéria-prima numa formulação comercial iniciou-se o estudo com cinco formulações distintas: duas com adição de 0,25% e 0,5% de TiO_2 , respetivamente, outras duas com 0,1 % e 0,25% de reticulante, e uma com 0,25% de SiO_2 . Os filmes de silicone resultantes encontram-se na Figura 26.

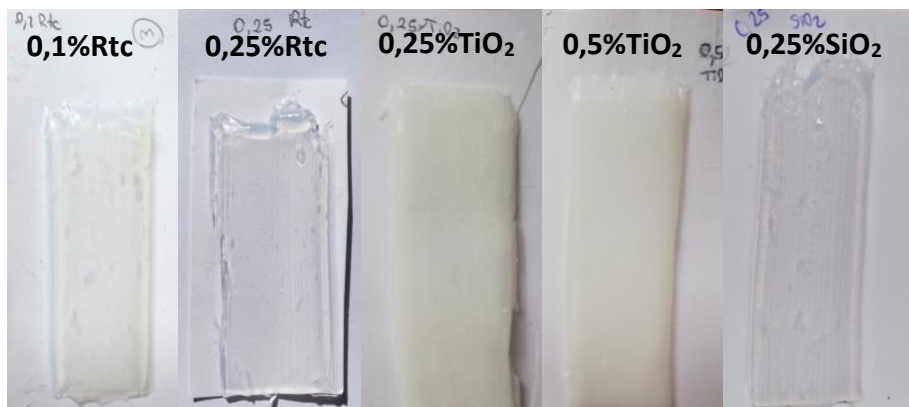


Figura 26- Filmes resultantes da adição de 0,1%Rtc, 0,25%Rtc,0,25%TiO₂, 0,5%TiO₂ e 0,25%SiO₂, respetivamente

Como se pode observar, as amostras não possuem uma quantidade de bolhas de ar significativa, indicando a pertinência da utilização de vácuo durante a mistura.

As amostras com TiO₂ encontram-se com uma coloração branca, em especial a com maior teor deste aditivo. As restantes apresentaram transparência, não diferindo da opacidade da amostra base Pecol.

4.4.Caracterização das novas amostras de silicones

De modo a caracterizar as novas amostras, recorreram-se a várias técnicas, de seguida mencionadas. O objetivo desta caracterização foi analisar com mais detalhe as amostras preparadas, de modo a verificar quais os efeitos que os aditivos tiveram no silicone base, e a sua dimensão. A análise da rigidez dos filmes e da sua densidade de reticulação dão informação sobre a estrutura molecular resultante nas amostras. Por sua vez, a técnica de DMA e de DSC fornecem informações sobre a cura do material.

4.4.1.Rigidez- Evolução da cura

Em primeiro lugar, logo após a preparação dos filmes, mediu-se o tempo de formação de película, de modo a comparar com os resultados previamente obtidos para as amostras Concorrência B e Pecol, tendo-se obtido os valores apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Tempo de formação de película das novas amostras

	0,1%Rtc	0,25%Rtc	0,25%TiO ₂	0,5%TiO ₂	0,25%SiO ₂	Pecol	Conc. B
TFP (min)	9,37	9,22	8,82	9,16	9,03	10,67	7,16

No geral, verifica-se que os valores das novas amostras não variam muito entre si, notando uma ligeira tendência para um menor TFP sempre que se aumenta a quantidade de cargas/reticulante. Há uma melhoria em relação ao silicone Pecol, embora a amostra Concorrência B continue a ter um menor TFP. De seguida, acompanhou-se a evolução da rigidez ao longo de 7 dias, encontrando-se os resultados na Figura 27.

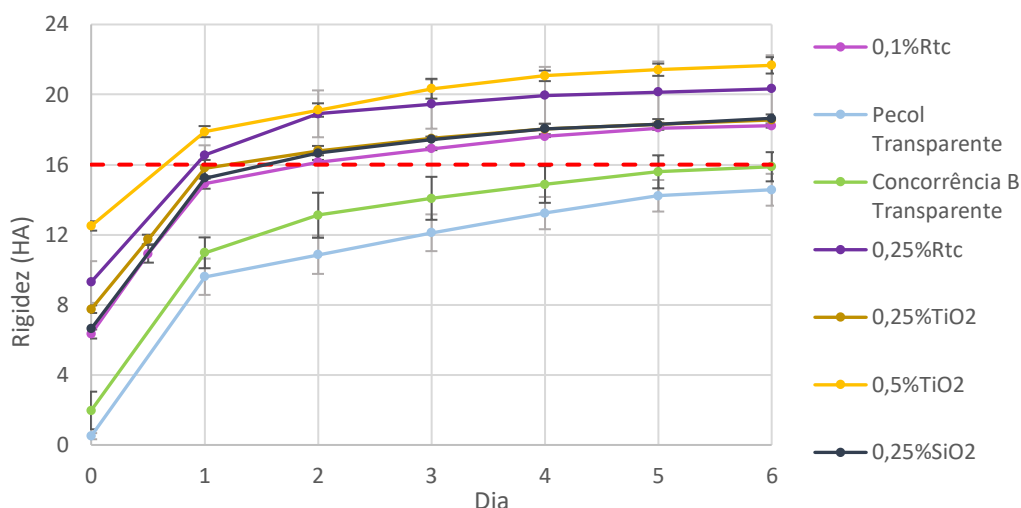


Figura 27-Rigidez ao longo dos 7 dias das misturas efetuadas, assim como dos silicones Pecol e Concorrência B transparente

Através da Figura 27, verifica-se que as alterações efetuadas ao silicone original levaram a que as amostras obtivessem um maior valor de rigidez, atingindo o valor máximo de rigidez do silicone Concorrência B em aproximadamente um dia.

Em relação às amostras em que se adicionou reticulante, é possível verificar que é a adição de 0,25% que garante uma maior rigidez e velocidade de cura. Já aquando da adição de TiO₂, a percentagem de 0,5 origina maior rigidez, no entanto, confere uma coloração branca mais intensa. Dado o também bom desempenho da amostra 0,25% de TiO₂, é preferível esta formulação, uma vez que garante mais transparência, um fator fundamental para que o produto seja desejável para o consumidor. Por fim, a amostra 0,25% SiO₂ mostrou um bom desempenho e transparência.

Assim, optou-se por estudar com maior detalhe nos seguintes testes apenas as amostras 0,25%TiO₂, 0,25%SiO₂ e 0,25%Rtc. Na Figura 28 encontra-se numa nova perspetiva a variação da rigidez ao longo dos dias, verificando-se que as novas amostras atingem o valor final mais rapidamente do que a amostra Concorrência B transparente.

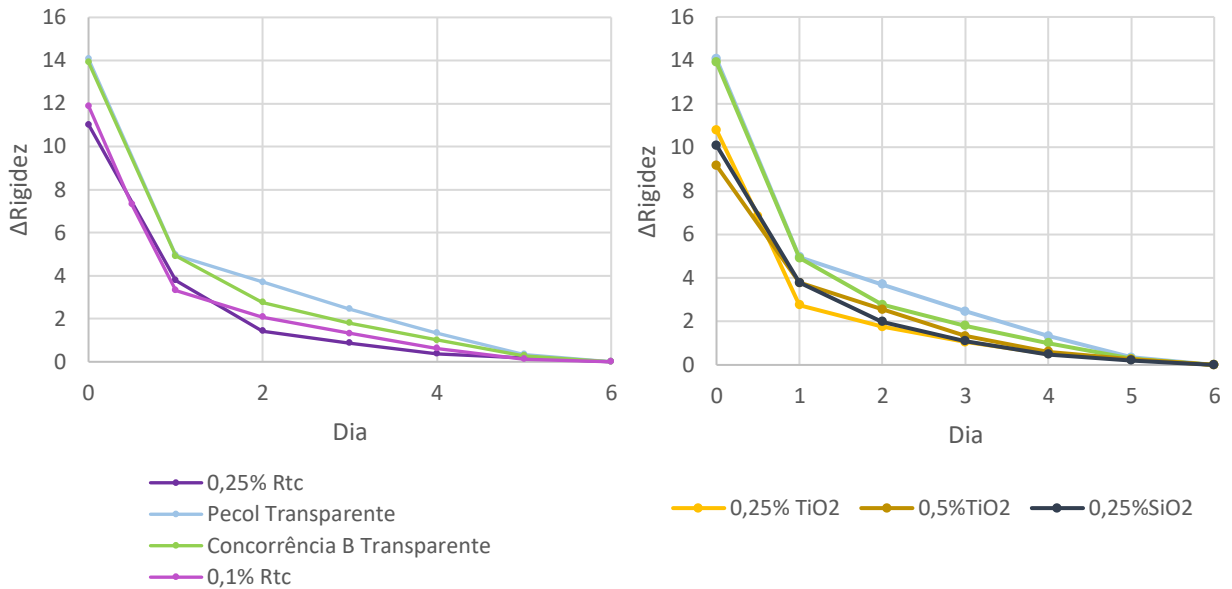


Figura 28-Variação da rigidez de todas as amostras efetuadas ao longo de 7 dias

Note-se que poderia ter sido pertinente tentar correlacionar a rigidez com a viscosidade das novas amostras. No entanto, dado o procedimento utilizado na mistura das mesmas e a metodologia utilizada no teste de extrusão, detalhada em 3.1.5, tal não era possível, não sendo viável colocar as misturas em cartuchos industriais.

4.4.1. Influência da humidade

De modo a conhecer melhor a influência das cargas adicionadas no desempenho do silicone, estudou-se a cura das amostras escolhidas pelo acompanhamento da rigidez durante 4 dias, altura em que a cura é mais relevante. Por norma, a cura de um silicone é favorecida em ambientes com humidade relativa mais elevada, pois existe uma maior presença de moléculas de água, que acelerarão a reação.

Assim, sujeitaram-se as amostras a um ambiente de humidade relativa constante, de aproximadamente $90\pm 2\%$, e comparou-se com as medições previamente efetuadas a $50\pm 5\%$, como presente na Figura 29.

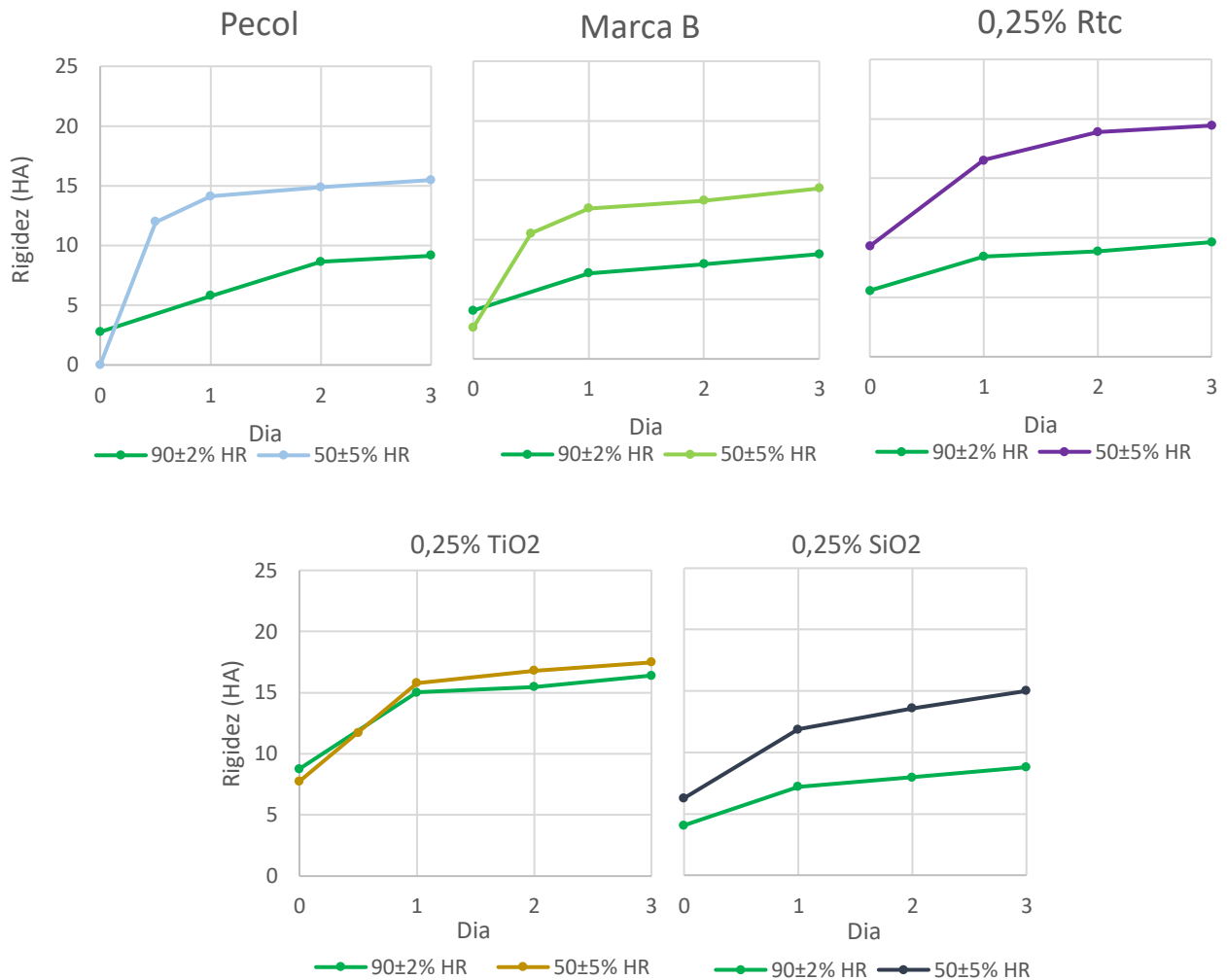


Figura 29- Valores de rigidez das amostras realizadas ao longo de 4 dias, sob dois valores de HR: $50\pm 5\%$ e $90\pm 2\%$

Como se pode verificar, quando sujeitas a um valor de humidade relativa muito elevado, as amostras não atingem a rigidez que atingiam a uma HR de $50\pm 5\%$, o que indica um menor grau de reticulação no mesmo período de tempo. Tal é indicador de limitações difusionais, uma vez que, provavelmente, ocorre a formação de uma película rígida na superfície que dificulta a devida difusão da humidade ao longo do filme, impedindo que reticule da forma mais apropriada. Tal explica a dificuldade em obter valores estáveis de rigidez com o durómetro, que variava entre valores médios e baixos durante a penetração.

Em relação ao ambiente de $50 \pm 5\%$, em 4 dias, as amostras 0,25%Rtc, 0,25%TiO₂ e 0,25%SiO₂ apresentavam uma cura com valores de rigidez mais pronunciados em relação à Pecol e Concorrência B. No entanto, quando sujeitas a uma HR de $90 \pm 2\%$, já apresentam um comportamento semelhante às outras amostras, o que corrobora a hipótese da existência de limitações difusionais em todas elas.

No geral, pode-se afirmar que o silicone possui um bom desempenho em condições de HR ditas normais, isto é, até cerca de 80%. A partir desse valor, a cura ideal é condicionada, sendo controlada por difusão. Note-se que, no entanto, após serem cortados, os filmes de silicone efetuados não apresentaram bolhas de ar ou uma reticulação defeituosa a nível macroscópico.

4.4.2. Teste de intumescimento

Os objetivos da realização de testes de intumescimento são analisar a absorção de água por parte dos filmes preparados e a sua densidade de reticulação.

Numa primeira fase do estudo do intumescimento das amostras, utilizou-se a água como solvente. Os filmes de silicone são hidrofóbicos, sendo esperada pouca absorção de água por parte dos mesmos. No entanto, e para verificar se há uma relação entre a absorção de água e a difusão de humidade pelo filme a uma HR de $90,0 \pm 2\%$ anteriormente estudada, analisou-se o intumescimento neste solvente. Os resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8- Percentagem de absorção de água das amostras de silicone analisadas

	0,25%Rtc	Concorrência B	TiO₂	Pecol	SiO₂
<i>Absorção_{H2O}(%)</i>	0,37	0,46	0,34	0,25	0,29
<i>Desvio padrão,σ</i>	0,19	0,22	0,18	0,17	0,04

Verifica-se que há muito pouca absorção de água, destacando-se apenas a Concorrência B, o que pode estar na origem do melhor comportamento que esta amostra apresenta em termos de velocidade de cura.

Realizado o teste de intumescimento com tolueno, é possível determinar a densidade de reticulação para cada um dos silicones analisados. Os valores foram calculados utilizando um modelo matemático baseado na Teoria de Flory-Rehner[23], e os

cálculos correspondentes encontram-se no Apêndice C. Note-se que estes valores são representativos, uma vez que, como explicado no Apêndice C, o modelo utilizado no cálculo da densidade de reticulação é bastante vulnerável aos valores atribuídos aos parâmetros das equações. No entanto, sendo a metodologia de cálculo a mesma para todas as amostras, é possível comparar o comportamento dos silicones entre si e retirar algumas indicações. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9- Valores da densidade de reticulação das amostras analisadas

	Pecol	Concorrência B	0,25% Rtc	0,25% TiO2	0,25%SiO2
$v (mol. m^3)$	19,1	18,6	5,57	3,67	19,3
σ	3,15	2,86	2,29	1,94	2,94

No geral, os valores obtidos não estão de acordo com o esperado, dado que as amostras que apresentaram maior rigidez não possuem valores de densidade de reticulação (v) superiores. À exceção da amostra 0,25%SiO₂, os valores de v calculados são significativamente mais baixos que os apresentados pelas amostras Pecol e Concorrência B.

Como referido anteriormente, o modelo de cálculo utilizado para determinar a densidade de reticulação é extremamente vulnerável aos valores dos vários parâmetros das equações, como ao valor do parâmetro de solubilidade do polímero, δ_p , e ao inverso do número de coordenação, χ_l . Como exemplo, o simples aumento de uma décima no valor de δ_p leva a que o valor de v seja nove vezes superior no caso da amostra 0,25Rtc e 6x superior na amostra Pecol.

O valor do δ_p retirado da literatura corresponde ao do polímero PDMS, por ser o principal componente nos silicones e por ser mais fácil obter dados na literatura [23],[32]. No entanto, os silicones utilizados nas amostras possuem uma composição bem mais complexa, não contendo apenas este polímero, o que pode influenciar bastante este parâmetro e, conseqüentemente, os resultados finais. Por exemplo, relativamente à densidade do polímero, uma variação de 10% no seu valor tem um impacto de 30% e 50% na densidade de reticulação das amostras de 0,25%Rtc e Pecol, respetivamente. Ou seja, há uma variação elevada na gama de valores obtidos, sendo esta perfeitamente plausível, devido às aproximações efetuadas.

Também o facto de se estar a adicionar substâncias a uma matriz polimérica complexa de um produto já finalizado pode não gerar as interações pretendidas, mas sim heterogeneidade, o que limita ainda mais a aplicação deste método.

No entanto, há alguma coerência nos resultados de ν da Pecol e da Concorrência B, pois estes mostraram ser semelhantes, o que está de acordo com os espectros FTIR e o seu comportamento no geral. O valor de densidade de reticulação da amostra 0,25%SiO₂ é bastante semelhante ao da Pecol original, o que pode ser indicador de que a adição desta substância não criou um grande efeito, algo a ser analisado em diante.

Para além das questões relacionadas com o modelo utilizado, os resultados da amostra de TiO₂ podem dever-se ao facto de a mistura desta substância ser difícil e gerar amostras mais heterogêneas. As medições de rigidez podem assim ter sido influenciadas pela presença de partículas de carga numa zona mais superficial, e não devido ao aumento da densidade de reticulação. De modo a ser possível caracterizar as amostras morfologicamente, recorreu-se a uma análise SEM.

4.4.3. SEM- Microscópio Eletrónico de Varrimento

Na Figura 30 e Figura 31 encontram-se as imagens SEM obtidas para a amostra de silicone Pecol e 0,25%Rtc. A amostra 0,25%SiO₂ também foi sujeita a SEM, no entanto, como foi tratada com carbono, não foi possível obter imagens de qualidade. Como se pode verificar, as amostras são homogêneas, indicando uma boa dispersão no caso da amostra com reticulante.

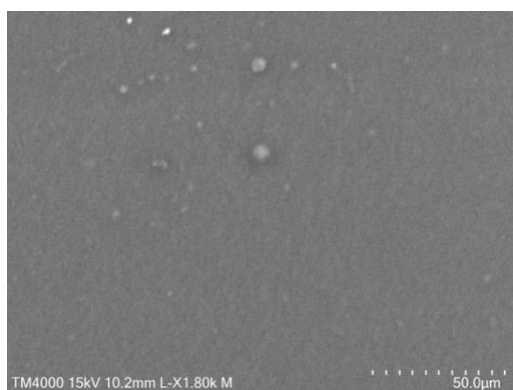


Figura 30- Imagem de SEM da amostra Pecol



Figura 31 - Imagem de SEM da amostra 0,25%Rtc

Também foi efetuada uma análise EDS, que permitiu a obtenção de espectros de emissão eletromagnética das duas amostras, permitindo um maior conhecimento acerca da sua composição elementar. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 32 e Figura 33.

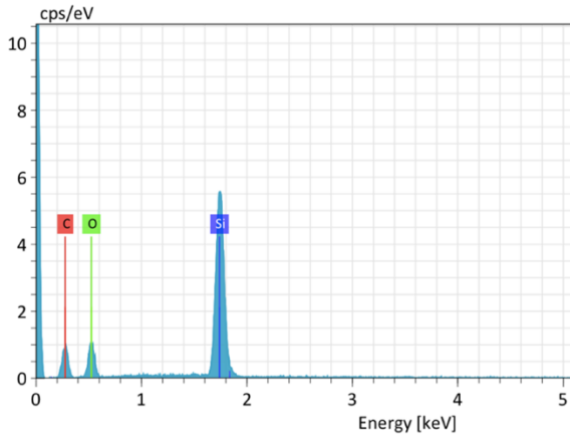


Figura 32- EDS obtido para a amostra Pecol

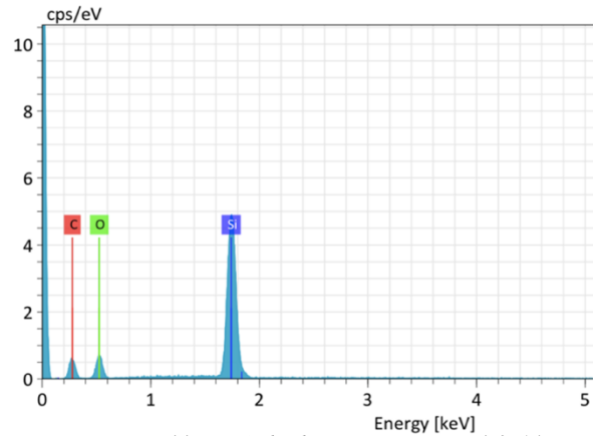


Figura 33- EDS obtido para a amostra 0,25%Rtc

Como se pode verificar, os espectros obtidos correspondem às expectativas das amostras em causa, dado que Si, C e O são os elementos presentes em maior quantidade num silicone típico. Ao efetuar-se um cálculo aproximado da percentagem de cada elemento na amostra, calculando a área aproximada dos picos, para as duas amostras, verifica-se que em termos percentuais, a amostra 0,25%Rtc possui uma maior quantidade de silício em relação à amostra Pecol, o que está de acordo com a adição de alcoxililpoliéter.

Efetuuou-se também uma análise SEM à amostra 0,25%TiO₂, de modo a verificar o nível de dispersão das partículas na mistura. Na Figura 34 é possível verificar a presença de um aglomerado de partículas de TiO₂, o que é indicador de uma má dispersão da carga na mistura base de silicone.

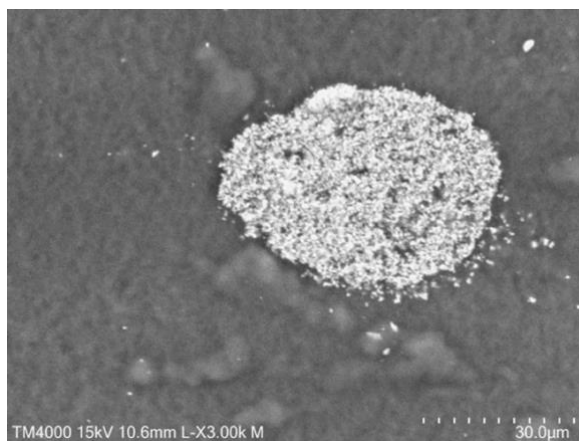


Figura 34-Imagem de SEM da amostra 0,25%TiO₂

Tal justifica os resultados do teste de intumescimento e o facto de o teste de rigidez ter indicado valores bastante elevados, uma vez que este é um teste de indentação, permitindo analisar as propriedades mecânicas de forma apenas superficial. A presença de núcleos de partículas contribui para uma rigidez elevada, que não se deve, no entanto, a reticulação. Posto isto, a amostra 0,25% TiO₂ mostrou-se pouco pertinente para mais caracterizações, devido à sua heterogeneidade. Assim, a análise de DMA e DSC que se seguem foram realizadas apenas às amostras 0,25%Rtc, 0,25%SiO₂, Pecol e Concorrência B.

4.4.4.DMA- Análise Dinâmica Mecânica

Considerando que os estudos de intumescimento foram inconclusivos relativamente ao grau de cura das amostras em estudo, recorreu-se ao DMA no sentido de avaliar possíveis diferenças ao nível da temperatura de transição vítrea (T_g), assim como avaliar se todo o material se encontrava completamente curado. Deste modo, analisaram-se as amostras Pecol, Concorrência B, 0,25%Rtc e 0,25%SiO₂. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 35.

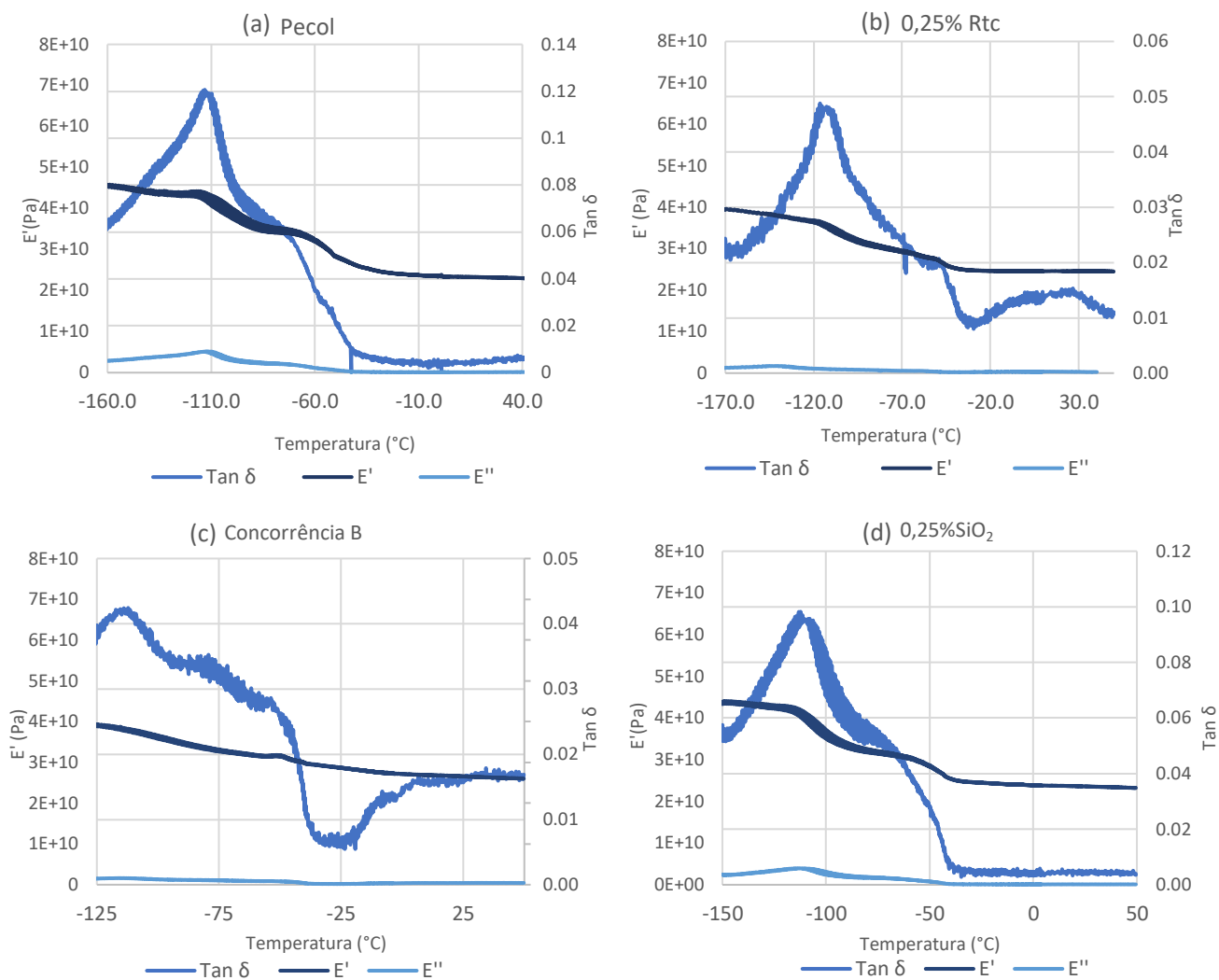


Figura 35- Resultados de DMA das amostras (a) Pecol (b) 0,25%Rtc (c)Concorrência B (d) 0,25%SiO₂

Como se pode verificar, a Tg das amostras encontra-se na gama de -116° a -111°C, tendo como indicadores o máximo da $\text{Tan } \delta$. Apenas no caso da Concorrência B não há uma relação tão visível entre o máximo da $\text{Tan } \delta$ e o decaimento do módulo de armazenamento, E' , sendo que este apenas vai diminuindo de forma ligeira, nunca apresentando uma variação brusca, sugerindo que a amostra se encontra muito reticulada. Verifica-se que as amostras possuem assim uma Tg bastante baixa, o que de facto torna o silicone um material com excelentes propriedades, sendo flexível numa larga gama de temperaturas. O primeiro decaimento da curva do módulo de armazenamento, E' , representa a altura em que as amostras passam do estado vítreo para elastomérico, devido ao aumento da

mobilidade das cadeias e/ou entre pontos de reticulação. O segundo decaimento de E' acontece na zona de -70°C a -35°C , aproximadamente. De acordo com a literatura, este comportamento deve-se à fusão dos cristais de PDMS, e coincide com uma segunda subida da $\text{Tan } \delta$, que se verifica no caso das amostras 0,25%Rtc e Concorrência B. [33]

As amostras Pecol e 0,25%SiO₂ não apresentaram este segundo pico da $\text{Tan } \delta$, tendo perfis de variação de E' e $\text{Tan } \delta$ em função da temperatura bastante semelhantes. Isto, aliado aos valores semelhantes de densidade de reticulação obtidos no teste de intumescimento, sugere que a sílica fumada teve pouca influência na formulação base de silicone, na quantidade adicionada.

Assim, a amostra 0,25%Rtc parece ser a que se aproxima mais do comportamento da Concorrência B. De modo a compreender melhor os presentes resultados, as mesmas amostras foram analisadas por DSC.

4.4.5. DSC- Calorimetria Diferencial de Varrimento

Ao efetuar uma análise térmica utilizando um calorímetro diferencial de varrimento, é possível obter diversas informações. Dado o facto de a Tg ter sido detetada na análise DMA, a gama de temperaturas da análise DSC foi diferente, não estando presente no gráfico a transição vítrea. No entanto, o DSC também permite analisar o grau de cura qualitativamente, daí a pertinência da análise, cujos resultados se encontram na Figura 36.

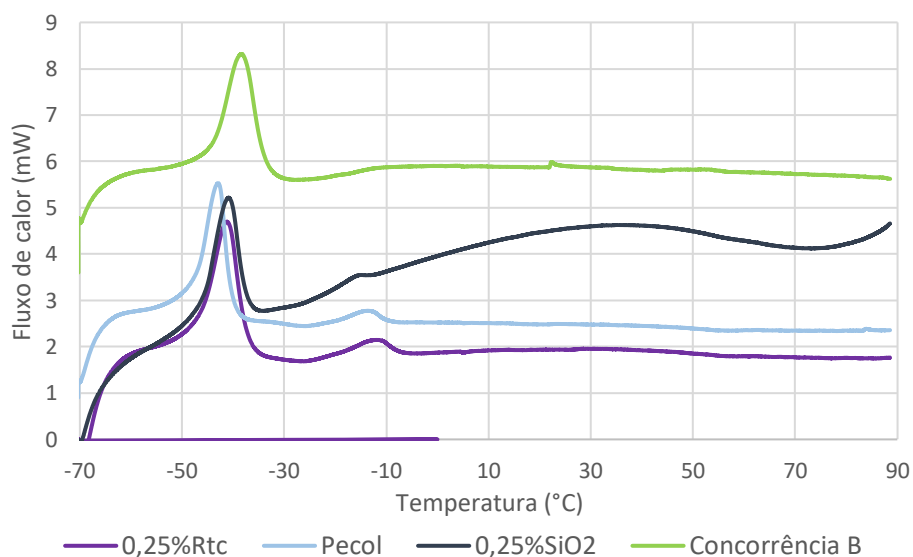


Figura 36- Termogramas das amostras Pecol, Concorrência B, 0,25%Rtc e 0,25%SiO₂

Como se pode verificar, entre -40°C a -37°C existe em todas as amostras um pico endotérmico, representativo da fusão da porção cristalina do material, o que é coerente com análises semelhantes disponíveis na literatura [34],[33]. É assim possível determinar a temperatura de fusão de cada amostra, assim como a entalpia associada a este processo, que se encontram na Tabela 10.

Tabela 10-Valores da temperatura de fusão e da $\Delta H_{\text{fusão}}$ obtidos na análise DSC às amostras descritas

	Pecol	Concorrência B	0,25%Rtc	0,25%SiO₂
T. fusão ($^{\circ}\text{C}$)	-42,9	-38,4	-41,2	-40,9
$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J/g)	16,1	22,1	16,4	12,7

Uma maior entalpia de fusão significa que o material possuía, inicialmente, uma maior percentagem de cristalinidade e, conseqüentemente, um menor grau de reticulação (química). Ora, sendo o valor de entalpia de fusão da amostra Concorrência B superior às restantes, tal significaria que esta amostra estava menos reticulada, o que vai contra os resultados obtidos até agora. No entanto, a heterogeneidade da porção de amostra analisada pode também influenciar, uma vez que esta pode ter zonas mais cristalinas que outras, e o material colocado na cápsula não será representativo da amostra em si. Anteriormente, já se tinha referido a heterogeneidade que se verificava nas amostras, devido ao processo de mistura, o que torna esta hipótese bastante plausível.

Já a amostra preparada utilizando 0,25%SiO₂ apresentou a mais baixa entalpia de fusão, indicando que podia estar mais reticulada, algo que não está de acordo com os resultados obtidos no DMA nem com o teste de intumescimento, em que a amostra seguia sempre o mesmo comportamento do silicone base Pecol com que foi feita. Neste caso, esta diferença pode estar associada à menor massa de silicone presente na amostra, relativamente à amostra de silicone base Pecol.

Relativamente às temperaturas de fusão, verifica-se que estas se encontram entre cerca de -43°C e -38°C , tendo havido um aumento da mesma nas amostras novas, ou seja, 0,25%Rtc e 0,25%SiO₂. Além disso, encontram-se dentro do intervalo do segundo pico de Tan δ descrito na análise DMA em 4.4.4, corroborando o facto de o segundo decaimento de E' corresponder a um fenómeno de fusão.

Nas amostras Pecol, 0,25%Rtc e 0,25%SiO₂ há a presença de um segundo pico endotérmico, mais pequeno. Este poderá dever-se à fusão de outras substâncias presentes na formulação da Pecol, uma vez que as amostras em causa derivam da mesma, e que na amostra Concorrência B não se verifica o mesmo pico.

Por fim, não há sinal de nenhum pico exotérmico, o que indica que garantidamente não existiu cura das amostras ao longo do varrimento de temperatura, sugerindo que as amostras já se encontravam com uma alta percentagem de reticulação.

4.4.6. DRX- Difração de raios-X

A análise DRX efetuada teve como principal objetivo analisar a cristalinidade da amostra, de modo a ajudar a interpretar os resultados de DSC, e eventualmente avaliar se esse seria um fator com relevância no comportamento das diferentes amostras ao longo da cura. Os resultados encontram-se na Figura 37.

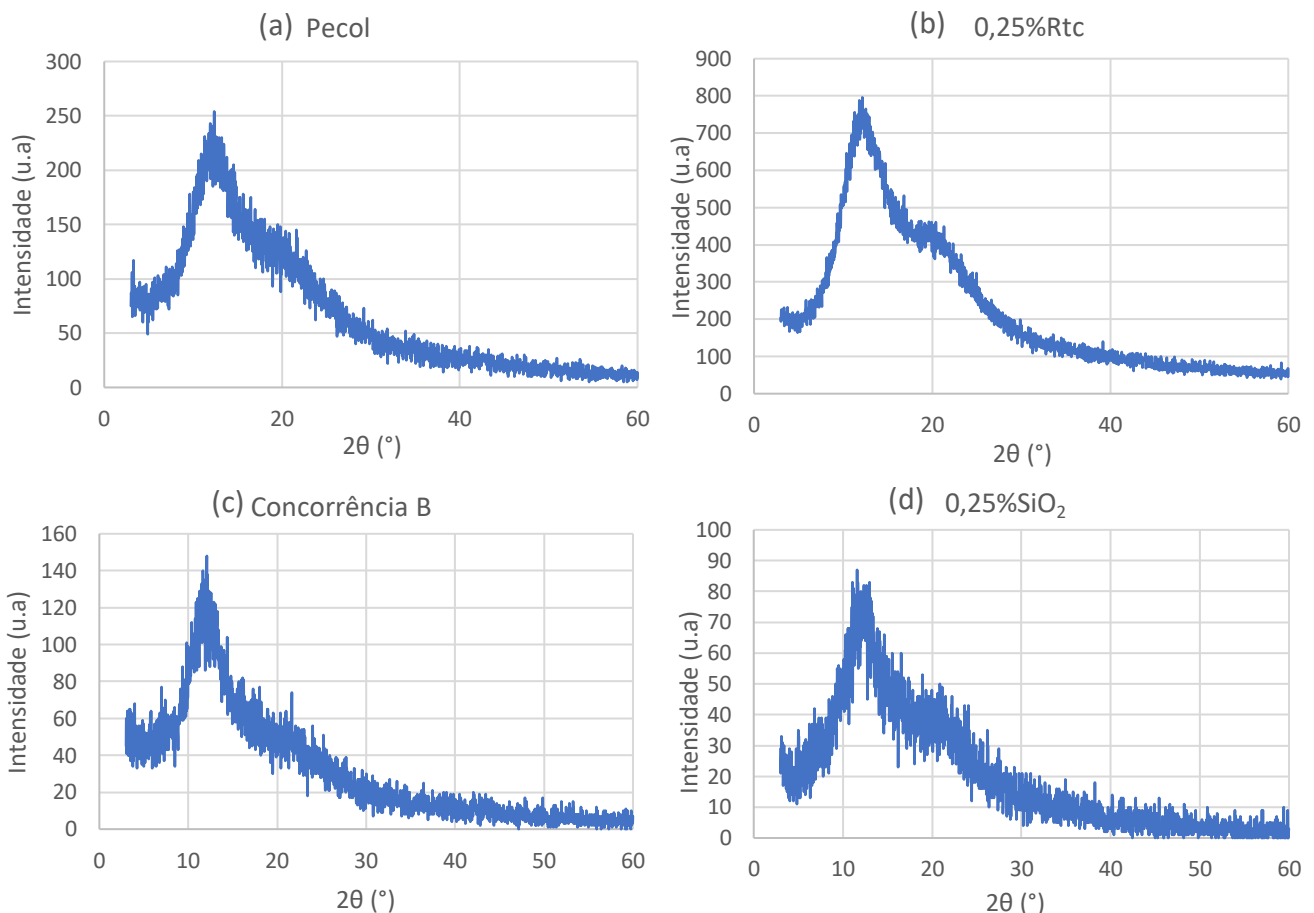


Figura 37- Difratogramas obtidos para as amostras (a) Pecol (b) 0,25%Rtc (c) Concorrência B (d) 0,25%SiO₂

Como se pode observar pelos difratogramas, os materiais são maioritariamente amorfos, possuindo, no entanto, alguma cristalinidade, como se verifica pelo pico mais intenso em $2\theta \approx 12^\circ$, que é característico de silicone RTV à base de PDMS[35]. A amostra 0,25%Rtc apresenta um ombro à direita deste pico assim como uma maior intensidade de sinal, indicando que a adição de reticulante teve alguma influência na organização molecular da mostra. No que concerne à amostra contendo 0,25%SiO₂ relativamente à amostra de Pecol, o resultado obtido sugere que a adição de sílica terá tornado o material ainda mais amorfo, tal como seria de esperar.

Por fim, as amostras Pecol e Concorrência B apresentam um DRX bastante semelhante, não havendo assim diferenças significativas que possam justificar as diferenças na velocidade de cura.

4.5.Considerações finais

Realizados os testes propostos inicialmente, é possível retirar algumas ilações sobre os mesmos. Em relação à utilização de DSC como técnica para análise da cura, esta pode, futuramente, ser ainda mais oportuna no estudo da cinética de cura. Nesse tipo de análise, faz-se variar a temperatura de aquecimento, tornando possível obter informação sobre o grau de cura e a energia de ativação da mesma, recorrendo à análise do pico exotérmico resultante [36]. Ao variar a temperatura de aquecimento, há um deslocamento desse pico exotérmico, resultando em diferentes temperaturas de pico. Com esses dados, é possível determinar variáveis como a energia de ativação, que fornece informações relevantes acerca da reação de cura das amostras preparadas na presente dissertação.[36]

Uma outra abordagem, a considerar no futuro, será efetuar um desenho de experiências (DoE). Isto é, selecionar alguns aditivos em particular, tendo como sugestão os utilizados na presente dissertação, e estudar o(s) efeito(s) que quantidades específicas desses aditivos teriam sobre uma propriedade do produto final (por exemplo, sobre a Tg e indiretamente sobre o grau de cura). Tal permitiria, a longo prazo, efetuar uma análise estatística recorrendo a uma análise de variância, ANOVA, que possibilitaria uma análise quantitativa sobre a influência de cada aditivo na formulação inicial. [37]

5. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO

O objetivo inicial da presente dissertação, por parte da empresa, era obter um maior conhecimento dos seus produtos e dos restantes que se encontram atualmente no mercado. Tal foi conseguido e sugeriu o melhoramento do silicone neutro oxime transparente da Pecol. Com base nos resultados dos testes standard iniciais e com a posterior análise FTIR, foram adoptadas diferentes estratégias que visavam o melhoramento do produto, adicionando-se cargas e um reticulante. As amostras preparadas apresentaram maiores valores de rigidez; no entanto, ao contrário do esperado, mostraram-se menos reticuladas nos testes realizados posteriormente. Diversas estratégias foram adotadas de modo a tentar compreender os resultados obtidos.

Primeiramente, ao analisar o método de mistura utilizado, que consistia num agitador mecânico simples, verifica-se que, apesar de ter cumprido os requisitos mínimos ao misturar, este não é o mais indicado para garantir um silicone homogéneo no final. As pás deveriam ser mais compridas e deveria ser analisado qual o melhor formato das mesmas, por questões de reologia e escoamento.

Em relação às cargas utilizadas, é possível retirar várias conclusões. A adição de dióxido de titânio, apesar de ter contribuído para uma redução no tempo de cura e um aumento de rigidez, conferiu uma tonalidade branca ao produto, o que pode não ser desejável para o cliente, que pretende um produto o mais transparente possível. Além disso, foi a carga que se mostrou mais difícil de misturar com o silicone, originando amostras heterogéneas. Assim, futuramente, pode levar a maiores dificuldades processuais.

Posto isto, a sílica fumada pode ser uma melhor alternativa em relação à adição de cargas, uma vez que resulta em produtos transparentes e com um melhor desempenho, e é bastante mais fácil de misturar. No entanto, a sílica fumada é bastante utilizada em formulações de silicones, e não teve uma influência tão relevante quanto esperado nas amostras preparadas no presente trabalho. Futuramente, devem ser analisadas diferentes percentagens da mesma e a eventual modificação da sua superfície. Um estudo da influência do tamanho de partícula pode também ser pertinente.

Em relação à adição de reticulante, esta mostrou-se uma boa alternativa, aumentando a rigidez, diminuindo o tempo de cura e garantindo transparência. Apesar do reticulante em si ser viscoso, como é utilizado em pouca quantidade relativamente ao silicone, não apresenta problemas de mistura, e futuramente é uma hipótese a ter em consideração para uma formulação.

Outro fator que deve ser discutido é o teste de rigidez. De facto, em termos de pesquisa por normas formulações e sua posterior análise, pode não ser o método mais indicado. Sendo um teste de indentação, apenas fornece informações acerca das características superficiais do filme de silicone efetuado. Assim, não permite detetar se a amostra se encontra tendencialmente heterogénea ou não, algo que é um fator crucial na obtenção de um novo produto.

Por fim, apesar das dificuldades encontradas ao trabalhar com formulações desconhecidas, deve-se realçar o conhecimento científico adquirido ao longo da dissertação, não só em termos de novos conceitos e interação com diferentes produtos, como de técnicas utilizadas na análise dos mesmos.

6. REFERÊNCIAS

- [1] K. Sano, H. Kanematsu, and T. Tanaka, "History of Development," in *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, Majid Hosseini and Abdel Salam, Eds. Springer, 495AD.
- [2] Grand View Research, "Silicone Elastomers Market Size | Industry Analysis Report, 2018-2025," 2017. [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/silicone-elastomers-market>. [Accessed: 22-Mar-2019].
- [3] American Chemistry Council, "The Basics: Polymer Definition and Properties." [Online]. Available: <https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/>. [Accessed: 22-Mar-2019].
- [4] Vinny R.Sastri, "Elastomer - an overview | ScienceDirect Topics," *Plastics in Medical Devices*, 2010. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/elastomer>. [Accessed: 22-Mar-2019].
- [5] Polymer Database, "Elastomers." [Online]. Available: <https://polymerdatabase.com/Elastomers/Elastomers.html>. [Accessed: 25-Mar-2019].
- [6] B. Muller and W. Rath, *Formulating Adhesives and Sealants*. Germany: Vincentz, 2010.
- [7] Adhesive and Sealant Council, "Surface Energy and Wetting." [Online]. Available: <https://www.adhesives.org/adhesives-sealants/adhesives-sealants-overview/structural-design/surface-energy-and-wetting>. [Accessed: 25-Mar-2019].
- [8] A. A. Tracton, *Coatings Technology - Fundamentals, Testing and processing techniques*. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [9] R. Chang, *Chemistry*, 10th ed. Hill, McGraw, 2010.
- [10] Polymer Database, "Properties of Silicones." [Online]. Available: http://polymerdatabase.com/polymer_classes/Silicone_type.html. [Accessed: 25-Mar-2019].
- [11] P. Mazurek, S. Vudayagiri, and A. L. Skov, "How to tailor flexible silicone elastomers

- with mechanical integrity: a tutorial review," *Chem. Soc. Rev.*, pp. 1448–1464, 2019.
- [12] I. Park, "Silicone sealants and structural adhesives," vol. 21, p. 416, 2001.
- [13] J. Klosowski and G. Gant, "The Chemistry of Silicone Room Temperature Vulcanizing Sealants," pp. 113–122, 1979.
- [14] B. Hills, P. E. P. Porta, and H. Dwight, "United States Patent - Adhesive RTV Silicone Rubber Compounds," no. 19, 1998.
- [15] P. Pape, *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. Elsevier, 2011.
- [16] Manuel Morato Gomes, "Cargas Brancas | Rubberpedia - portal da industria da borracha." [Online]. Available: <http://www.rubberpedia.com/cargas-brancas.php>. [Accessed: 25-Mar-2019].
- [17] A. . Pocius and D. Dillard, *Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications*. Amsterdam, 2002.
- [18] X. Wu *et al.*, "Effect of vulcanization temperature and humidity on the properties of RTV silicone rubber," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 207, no. 1, 2017.
- [19] B. Smith, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Florida, 1996.
- [20] J. F. Young, "Humidity control in the laboratory using salt solutions-a review," *J. Appl. Chem.*, vol. 17, no. 9, pp. 241–245, 2007.
- [21] R. Blaine, "Humidity Fixed Points," *Magnesium*, pp. 1–4, 2004.
- [22] J. Lee, C. Park, and G. Whitesides, "Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices," *Anal.Chem*, pp. 6544–6554, 2003.
- [23] A. Mahomed, D. W. L. Hukins, and S. N. Kukureka, "Swelling of medical grade silicones in liquids and calculation of their cross-link densities," *Med. Eng. Phys.*, vol. 32, no. 4, pp. 298–303, 2010.
- [24] N. P. Lorandi, M. Odila, H. Cioffi, and H. Ornaghi, "Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos," *Sci. Cum Ind. (Sci. Cum Ind.)*, vol. 4, no. 13, pp. 48–60, 2016.
- [25] A. Singh, *Engineered Nanoparticles - Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity*. Academic Press, 2016.
- [26] H. Zhang, D. Ph, and A. Cloud, "The permeability characteristics of silicone rubber," *SAMPE Fall Tech. Conf. Global Adv. Mater. Process Eng.*, pp. 72–75, 2006.

- [27] M. Velderrain and N. Lipps, "Moisture permeability of silicone systems," *Syst. Technol.*, vol. 44, no. 0, pp. 0–8, 2011.
- [28] P. J. Launer and B. Arkles, *Silicon compounds: Silanes and Silicones*, 3rd ed. Morrisville, PA: Gelest, 2013.
- [29] J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach," *Encycl. Anal. Chem.*, pp. 1–23, 2006.
- [30] K. D. O. Jackson, "A Guide to Identifying Common Inorganic Fillers," *J. Nat. Rubber Res.*, vol. 12, no. 1, p. 106, 1997.
- [31] G. Shelly and H. Rosenblatt, *Systems Analysis and Design*, 8th ed. Course Technology, Cengage Learning, 2009.
- [32] P. Database, "Poly(dimethylsiloxane)-Thermo-Physical Properties: Calculated Data," 2017. [Online]. Available: <https://polymerdatabase.com/polymers/Polydimethylsiloxane.html>. [Accessed: 25-May-2019].
- [33] N. Bosq, N. Guigo, J. Persello, and N. Sbirrazzuoli, "Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites," *Phys.Chem. Chem Phys*, pp. 7830–7840, 2014.
- [34] C. A. Ferreira, E. Coser, J. M. G. Angelini, J. A. D. Rossi, and M. L. B. Martinez, "Effect of artificial aging on polymeric surge arresters and polymer insulators for electricity distribution networks," *Polímeros*, vol. 21, no. 5, p. 440, 2011.
- [35] W. Ma, J. Li, B. Deng, X. Lin, and X. Zhao, "Properties of functionalized graphene/room temperature vulcanized silicone rubber composites prepared by an In-situ reduction method," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 28, no. 1, pp. 127–131, 2013.
- [36] N. Gama, A. Ferreira, and A. Barros-timmons, "Cure and performance properties of castor oil polyurethane adhesives," *Elsevier*, pp. 1–25.
- [37] N. V. Gama, R. Silva, M. Costa, A. Barros-Timmons, and A. Ferreira, "Statistical evaluation of the effect of formulation on the properties of crude glycerol polyurethane foams," *Polym. Test.*, vol. 56, pp. 200–206, 2016.

Apêndice A – Preparação das soluções salinas

Solução de KNO_3 :

$$m_{\text{sal adicionado}}=153,0\pm 0,1\text{g}$$

$$V_{\text{água adicionada}}=300\pm 0,25\text{mL}$$

Logo, a concentração da solução salina é dada por:

$$M_{\text{KNO}_3}=101,10\text{ g/mol}$$

$$n_{\text{sal}}=\frac{153,0}{101,10}=1,51\text{ mol}$$

$$c_{\text{NaCl}}=\frac{1,51}{0,300}=5,04\text{ mol/dm}^3$$

Apêndice B – Valores de densidade dos produtos OX Pecol e da Concorrência

Como se pode verificar na Figura 38, os valores de densidade de todos os produtos em causa são relativamente semelhantes, encontrando-se todos entre 0,95 e 1,00 g/cm³, não havendo diferenças significativas que devam ser apontadas.

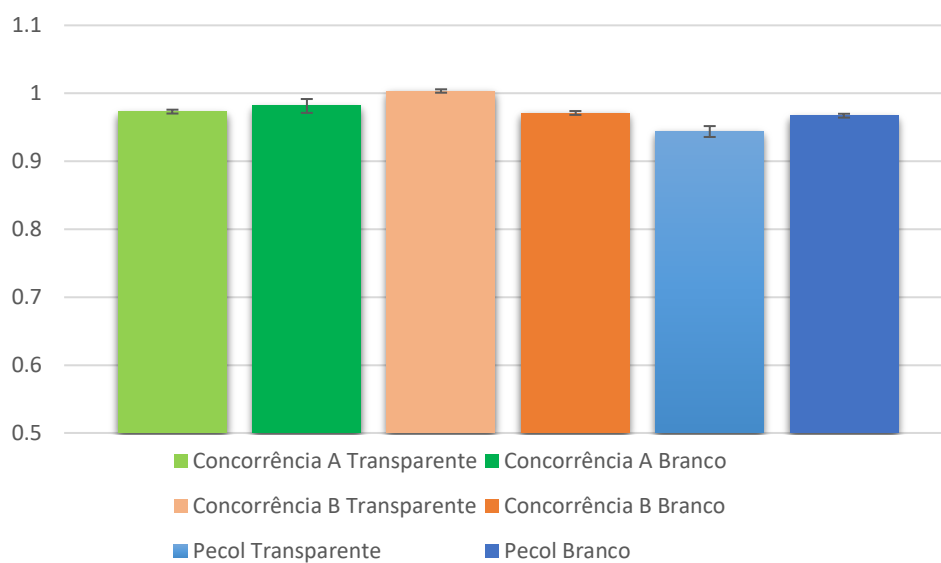


Figura 38-Valores de densidade dos produtos Pecol e da Concorrência A e B, em ambas as cores analisadas

Apêndice C – Determinação da densidade de reticulação

O cálculo da densidade de reticulação baseou-se no modelo de Flory-Rehner, bem apresentado no artigo “Swelling of medical grade silicones in liquids and calculation of their cross-link densities”[23] e é dado por:

$$v = - \frac{\log_e(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2}{V_l \left(\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2} \right)} \quad (3)$$

Em que V_l é o volume molar do tolueno, que toma o valor de $106,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ de acordo com a literatura. O valor de χ , o parâmetro de interação polímero-líquido de Flory, é determinado pela teoria da solubilidade de *Hildebrand*:

$$\chi = \chi_l + K \frac{V_l}{RT} (\delta_l - \delta_p)^2 \quad (4)$$

Em que δ_l é o parâmetro de solubilidade do líquido, δ_p o parâmetro de solubilidade do polímero e χ_l é o inverso do número de coordenação da estrutura de rede.

E ϕ é determinado pela expressão:

$$\phi = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_a \rho}{m_b \rho_l} \right) - \frac{\rho}{\rho_l}} \quad (5)$$

Em que m_b é o valor de massa da amostra antes de ser imersa, e m_a após estar mergulhada em tolueno por 24h. O valor de ρ_l é o valor de densidade do tolueno à temperatura ambiente de 22°C, e ρ a densidade do polímero. Para efeitos de cálculo, considerou-se que o polímero predominante no silicone em estudo é o PDMS, e utilizou-se o seu valor de densidade.

A equação de Flory-Rehner depende fortemente dos valores de δ_p e χ_l , presentes no cálculo de χ , e que são determinados experimentalmente. De acordo com o artigo base,

δ_p foi calculado em vários estudos e assume, normalmente, valores na gama [15,1-16,1] para silicones, assim como χ_l tem valores entre [0,2-0,5].

Deste modo, efetuou-se um cálculo iterativo com base nestes intervalos, de modo a determinar os valores destas variáveis que levariam a um menor desvio padrão entre as amostras do mesmo filme de silicone. Os valores utilizados encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11- Valores determinados para os parâmetros do modelo matemático utilizado [23]

T(K)	K	R (m ³ .MPa/K.mol)	δ_l MPa ^{1/2}	δ_p MPa ^{1/2}	ρ (g/m ³)	ρ_l (g/m ³)	χ_l	V_l (m ³ /mol)
295,15	1	$8,31 \times 10^{-6}$	18,2	15,3	965000	862000	0,26	$1,07 \times 10^{-4}$

Na Tabela 12 e Tabela 13 encontram-se os valores de espessura das amostras de silicone utilizadas, que foram medidas recorrendo a uma craveira, fornecendo uma melhor caracterização.

Tabela 12- Espessura das amostras utilizadas nos testes de intumescimento com tolueno

Amostra	Espessura (mm)				
	Pecol	Concorrência B	0,25%Rtc	0,25%TiO ₂	0,25%SiO ₂
1	2,90	3,65	1,84	1,63	3,26
2	2,97	5,70	1,14	1,21	3,16
3	2,95	3,52	1,99	1,79	3,05
σ	0,03	0,07	0,37	0,24	0,09

Tabela 13- Espessura das amostras utilizadas nos testes de absorção de água

Amostra	Espessura (mm)				
	Pecol	Concorrência B	0,25%Rtc	0,25%TiO ₂	0,25%SiO ₂
1	2,34	2,35	2,34	1,59	2,84
2	2,14	3,25	2,14	1,43	2,62
3	2,04	3,18	2,04	1,66	2,89
σ	0,12	0,41	0,12	0,09	0,12

