

Cura de selante de silicona acompanhada por medidas elétricas “in situ”

José Machado Moita Neto¹ e João Mariz Guimarães Neto²

¹Departamento de Química e ²Departamento de Física,

Universidade Federal do Piauí

64.049-550 Teresina - Piauí

e-mail: jmoita@uol.com.br

Recebido 21 de setembro 1998

The cure of silicone adhesive was accompanied by measurements of the electrical conductivity of the acetic acid produced and arrested in the matrix of the polymer. The bi-exponential fitting of the data suggests that the remaining acetic acid in the matrix arise due to two different processes, the first identified as a superficial polymerization and the second as a bulk polymerization. The thickness of the silicone samples affects both processes modifying their kinetic parameters.

A cura de um adesivo à base de silicona foi acompanhada através de medidas da condutividade elétrica do ácido acético produzido e retido na matriz do polímero. O ajuste bi-exponencial dos dados sugere que a quantidade de ácido acético produzido durante a polimerização e remanescente na matriz polimérica resulta de dois diferentes processos: a polimerização superficial e a polimerização no interior da matriz (*bulk*). A espessura da amostra de silicona afeta estes processos modificando seus parâmetros cinéticos.

Palavras-chave

Silicona, adesivo, ácido acético, cinética de polimerização

I Introdução

Os poli-siloxanos, também conhecidos como siliconas [1], são os mais importantes polímeros sintéticos com estrutura inorgânica. Eles apresentam fórmula geral $(R_nSiO_{(4-n)/2})_m$, onde $n = 1-3$ e $m \geq 2$, contêm um esqueleto constituído por átomos de silício-oxigênio repetidos e grupos **R** (radicais orgânicos) ligados aos átomos de silício, através da ligação silício-carbono. Nas siliconas comerciais, a maioria dos grupos **R** são metil, alquil mais longos, flúor-alquil, fenil, vinil e outros poucos grupos que são substituídos para finalidades específicas [2]. Entretanto, alguns dos grupos **R** podem ser também: hidrogênio, cloro, alcoxi, aciloxi, alquil-amina, etc. Estes polímeros podem ainda estar combinados com carga (*filler*), aditivo e solvente [2]. As siliconas apresentam-se como fluidos, resinas ou elastômeros [3] e suas principais características são a estabilidade térmica e oxidativa e, conseqüentemente, o fato de suas propriedades físicas serem pouco afetadas pela temperatura.

As siliconas tipo RTV (Room Temperature Vulcaning) - borrachas vulcanizadas à temperatura ambiente - são vendidas como líquidos pastosos que curam *in situ*, sem aquecimento. Dentre suas várias aplicações estão os adesivos e os selantes. A cura destes materiais é iniciada pela exposição à umidade atmosférica e está baseada em reações químicas que aumentam o peso molecular médio, envolvendo a formação de ligações cruzadas. Os produtos mais comumente usados são curados por reações que envolvem acetoxisilanos [2] e, neste caso, a cura se completa pela evaporação do ácido acético resultante. O tempo requerido para a cura depende do sistema de cura, temperatura, umidade e espessura da camada de silicona [4]. A cinética deste processo é importante para estabelecer a performance do adesivo.

A difusão do ácido acético no interior da matriz polimérica depende do grau de polimerização da silicona. Neste trabalho, estudamos indiretamente a cinética de

liberação do ácido acético, através de medidas da condutividade elétrica associada à fração de ácido acético remanescente no interior da matriz polimérica, em um adesivo à base de silicona tipo RTV.

II Parte experimental

Amostra

Neste trabalho foi utilizado o adesivo vedante Flexite (incolor) de composição à base de silicona, produzido pela Alba Química Indústria e Comércio Ltda.

Procedimento

Sobre uma base isolante, depositou-se um filete de silicona e, em seguida, introduziram-se eletrodos, distanciados entre si de 1,5 cm, aos quais, aplicou-se uma diferença de potencial de 100 V, através de uma fonte de tensão (Keithley modelo 230), resultando em um campo aplicado à amostra, da ordem de 6 V/mm. A aplicação de um campo relativamente baixo visa minimizar os efeitos de relaxação dielétrica do material, que poderiam influenciar nas medidas de condutividade. As correntes através das amostras foram medidas em um eletrômetro (Keithley modelo 610C) e registrados como função do tempo através de uma interface de aquisição de dados (Pico Technology modelo ADC 100). As medidas foram realizadas com as amostras acondicionadas em um sistema blindado e com ligações elétricas externas feitas através de cabos coaxiais para evitar eventuais ruídos. O diâmetro de cada amostra foi medido após a completa cura do selante (*ca* 24 horas), usando um paquímetro.

As condições ambientais do laboratório, durante a realização das medidas, foram as seguintes: temperatura 29°C, umidade relativa do ar 50% e pressão atmosférica de 753 mmHg.

III Resultados e discussão

Os resultados de condutividade *versus* tempo, obtidos para cada amostra, foram ajustados através de uma função composta por duas exponenciais decrescentes ($\sigma = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$), utilizando o algoritmo

Levenberg- Marquardt (Microcal Origin ou Jandel SigmaPlot) e, em seguida, foram normalizados (soma das amplitudes igual a 1).

Na Tabela 1 estão mostrados os valores obtidos para as amostras de diferentes espessuras, no intervalo de 5,3 a 8,7 mm de diâmetro. O bom resultado no ajuste dos dados experimentais destas amostras, através de duas exponenciais, demonstra que as características qualitativas dos processos foram mantidas nestas diferentes espessuras.

Os resultados quantitativos de amplitude e decaimento das duas exponenciais refletem a influência da espessura da amostra. As discrepâncias dos resultados observadas entre as amostras com espessuras de 5,3 e 5,6 mm podem ser explicadas pelo erro de ajuste envolvendo dados de dimensões tão próximas.

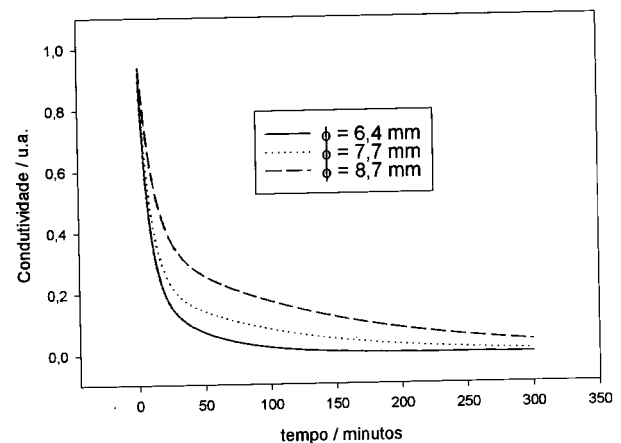


Figura 1. Condutividade versus tempo para as amostras silicona de diferentes espessuras após ajuste biexponencial.

Na Figura 1 estão mostradas as curvas referentes às espessuras 6,4; 7,7 e 8,7 mm após a normalização e o ajuste biexponencial. O aumento da espessura das amostras (6,4 a 8,7 mm) reduz a velocidade de ambos os processos, ou seja, aumenta os tempos de relaxação (τ_1 e τ_2). A amplitude da primeira exponencial (A_1) reduz-se, à medida que a amostra torna-se mais espessa. O aumento dos tempos de relaxação resulta do maior tempo de permanência do ácido acético no interior do polímero, provocado pelo maior volume da matriz polimérica. A primeira exponencial corresponde ao processo rápido de polimerização que ocorre na superfície do selante e é responsável pela formação de pele (película polimérica) que dificulta tanto a entrada de água, que catalisa a reação, quanto a saída do produto

da reação de condensação, o ácido acético. Isto explica porque o peso (amplitude) desta primeira exponencial cai com o aumento da espessura da amostra.

O conjunto de pontos referentes à menor espessura ($\phi=1$ mm) foi melhor ajustado através de apenas uma exponencial ($\sigma = A_1 e^{-t/\tau_1}$), uma vez que o ajuste com duas exponenciais traz erros consideráveis. Este resultado já era esperado pois o desvio padrão relativo das amostras com diâmetro 5,3 e 5,6 mm já apresentava valores superiores a 1%, indicando que os processos de superfície e de volume não são separáveis, como nas medidas anteriores. Neste caso, identifica-se um único processo com tempo de relaxação intermediário (13,5 minutos) entre os tempos de relaxação obtidos para superfície e volume (p.ex.: 7,5 e 44 minutos para $\phi=6,4$ mm).

No início de cada experimento, os primeiros pontos coletados mostraram sempre um aumento de condutividade, seguido de uma longa e lenta queda. Todos os ajustes foram feitos a partir do início desta queda na condutividade. Na amostra mais fina (1 mm) este com-

portamento foi mais acentuado (Figura 2). Isto pode ser atribuído ao fato de que, no início da reação, a taxa de formação de ácido acético é muito superior à sua taxa de evaporação, em face da grande facilidade de entrada de água na matriz, uma vez que ainda não se formou a barreira polimérica superficial (pele).

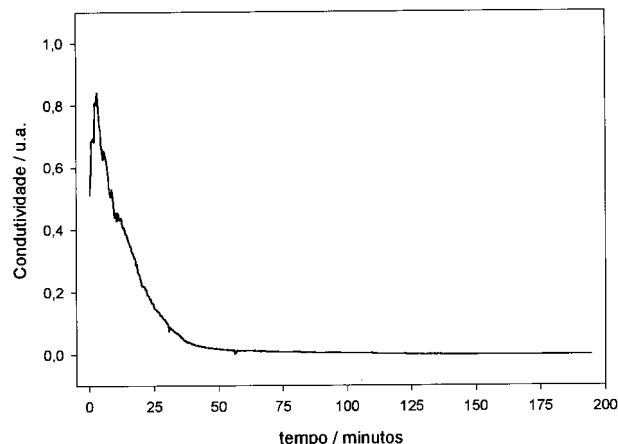


Figura 2. Condutividade versus tempo para a amostra de sílica com diâmetro de 1 mm.

Tabela 1: Parâmetros das curvas bi-exponencial das amostras de siliconas e os respectivos coeficientes de variação (desvio padrão relativo)

Parâmetros	$\phi=5,3$ mm	$\phi=5,6$ mm	$\phi= 6,4$ mm	$\phi=7,7$ mm	$\phi=8,7$ mm
A_1	0,8646±0,4%	0,8973±0,5%	0,7757±0,2%	0,7670±0,4%	0,6397±0,5%
τ_1	6,6008±0,7%	7,9970±0,8%	7,5071±0,4%	8,6373±0,7%	11,0399±0,9%
A_2	0,1354±2,0%	0,1027±4,2%	0,2243±0,7%	0,2329±0,7%	0,3601±0,5%
τ_2	44,4947±1,7%	42,0300±3,0%	43,6948±0,5%	95,7081±0,7%	136,0804±0,6%

IV Conclusão

As medidas elétricas *in situ* apontam para a existência de dois processos concorrentes durante a cinética de po-

limerização: a polimerização da superfície catalisada pela umidade atmosférica e a polimerização no interior da matriz, catalisada pela água que penetra no interior do polímero. Em amostras extremamente finas estes

processos são indistinguíveis.

Referências

1. P. Munk, *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons, Cingapura (1988).
2. B. Hardman e A. Torkelson, *Silicones In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 15, J.I. Kroschwitz (Ed.), John Wiley & Sons, Nova York (1985).
3. F.W. Billmeyer Jr, *Textbook of Polymer Science*; John Wiley & Sons, Cingapura (1984).
4. J. Comyn, J. Day e S.J. Shaw, *J. Adhesion*, **66**, 289 (1998).