

Termoplasticidade e Reatividade de Siliconas

Carlos A.P. Leite, Sandra Castro, Ricardo F. Soares e Fernando Galembeck

Resumo: Borracha de polidimetilsiloxano RTV sofre diversas transformações quando é submetida ao aquecimento a 250-280 °C, por períodos de 30 min a 2 horas. Essas transformações foram estudadas utilizando ensaios mecânicos, NMR de ^{29}Si no estado sólido, sorção de solventes e ESCA. Nessa faixa de temperaturas a borracha torna-se auto-aderente; a tensão máxima de juntas auto-adesivas obtidas é aproximadamente metade da tensão observada no ensaio das peças inteiras, de mesmas dimensões. Evidências obtidas por NMR indicam a formação de diferentes tipos de grupo silanol, mas a composição química da superfície (observada por ESCA), permanece essencialmente inalterada. Ensaio de sorção de solventes indicam que há a formação de grupos polares, bem como o aumento da reticulação durante o aquecimento. Estes resultados são interpretados considerando-se reações de cisão de cadeias, oxidação e reticulação ocorridas durante o aquecimento, que conferem à rede polimérica um comportamento dinâmico, bem como uma limitada termoplasticidade na faixa de temperatura estudada.

Palavras-chave: *Polidimetilsiloxano, siliconas, termoplasticidade, autoadesão, reatividade*

Introdução

Siliconas contém unidades repetidas de silício-oxigênio na cadeia principal e grupos orgânicos ligados a átomos de silício por ligações silício-carbono. Nas siliconas mais comuns, os polidimetilsiloxanos (PDMS), esses grupos orgânicos são grupos metila^{1,2}.

As propriedades de superfície de siliconas têm sido abordadas considerando as cadeias laterais ou grupos laterais como o principal agente de superfície, com a cadeia principal controlando a disposição desses grupos. Em PDMS, a atividade superficial está relacionada aos grupos metila. A baixa energia de rotação em torno do eixo Si-O, a grande variabilidade nos ângulos das ligações Si-O-Si e a alta energia de ligação associada ao caráter parcialmente iônico des-

sas ligações são as propriedades responsáveis pela alta mobilidade e estabilidade térmica de siliconas^{3,4}.

A análise térmica de polidimetilsiloxano lineares foi efetuada por diversos autores⁵⁻⁷, cujos principais resultados permitem a proposição de mecanismos de decomposição. A pirólise direta em experimentos de espectrometria de massa é capaz de detectar oligômeros que são formados durante o processo de polimerização e que se tornam voláteis em temperaturas abaixo da temperatura de decomposição do polímero, quando o polímero atinge o equilíbrio quanto ao grau de polimerização, sendo o principal produto o hexametiltrisiloxano⁸. Processos termoxidativos predominam por volta de 380 °C e envolvem a oxidação de grupos metila. Entre 390 e 410 °C ocorre a despolimerização do siloxano⁷. Abaixo dessas temperaturas, em tratamento térmico controlado, podem

Carlos A.P. Leite e Sandra Castro, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - Unicamp. Cx.P. 6165; Ricardo F. Soares e Fernando Galembeck, Instituto de Química - Unicamp. Cx.P. 6154, CEP 13081-970, Campinas, S.P.

ocorrer fenômenos dinâmicos associados à alta labilidade de ligações Si-O, que podem conduzir à soldagem entre filmes de silicona reticulados⁹. Apesar dos estudos citados, os fenômenos dinâmicos que ocorrem nas temperaturas em que se inicia a decomposição de siliconas e que conduzem a um certo grau de termoplasticidade nessas borrachas ainda não foram estudados sistematicamente. Neste trabalho obtivemos evidências sobre a abertura de elos de cadeias de polisiloxano e sua posterior recombinação, que permitem a autoadesão entre dois filmes reticulados.

Experimental

Preparação de filmes de PDMS

Filmes de PDMS foram preparados a partir de uma solução de goma comercial (Silastic RTV-732, Dow Corning) e tolueno (10 g de goma em 13 ml de solvente). A solução foi homogeneizada em agitador mecânico durante 15 minutos, centrifugada a 1500 rpm por 3 minutos e em seguida foi espalhada sobre uma superfície de polipropileno dentro de uma câmara de acrílico termostatzada a 40 °C.

Os filmes curados no interior da câmara de acrílico durante 24 horas, com espessura de 150 ou 330 µm, foram retirados da superfície do polipropileno e posteriormente tratados em diversas temperaturas. O tratamento térmico foi realizado em um forno com controlador de temperatura (Telebras Alfa 3162) com estabilidade de ±1 °C.

Ensaio Mecânico

Ensaio de tração mecânica foram realizados em filmes com espessura da ordem de 330 µm em forma de gravata (*tie-shaped*) cortados com faca de formato apropriado, observando-se a norma ASTM (D412-80), mas diferindo da mesma no que diz respeito à espessura do filme (a espessura sugerida pela ASTM varia de 1,3 a 3,3 mm). As juntas desses filmes foram obtidas tomando-se pedaços de filme preparado da forma descrita anteriormente (“filme original”) e envelhecido por mais de 30 dias, fazendo-se um corte transversal no centro da peça e sobrepondo as duas partes, resultando em uma área de sobreposição de 25 mm². Essas juntas foram aquecidas na temperatura de 250 °C durante 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 horas. Posteriormente foram ensaiadas em dinamômetro Emic-500, usando uma velocidade de tração de 50 mm/s e célula de carga de 20 N.

Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si

As amostras para obtenção de espectros RMN consistiram em filmes, preparados ou aquecidos a 250 e 280 °C, por 2 horas. Os filmes foram cortados em pequenos pedaços, colocados dentro do rotor e compactados com o auxílio de um cilindro metálico. Os espectros de ²⁹Si foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando o tetrametilsilano como referencial externo. O equipamento Bruker AC300/P foi operado utilizando a técnica de polarização cruzada associada a rotação (4 kHz) segundo o ângulo mágico (CP/MAS). Os parâmetros utilizados foram: frequência = 59,6 MHz; número de transientes = 960; intervalo entre pulsos = 3 seg; tempo de contato = 30 mseg.

Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

Pedaços de filmes com 2,0 x 1,0cm originais e tratados termicamente nas temperaturas de 250, 265 e 280 °C, por 2 horas, foram examinados em equipamento Esca-36 McPherson, utilizando-se fonte AlK_α. Para calibração (como padrão interno) usou-se o C1s (284,6 eV). As curvas experimentais foram ajustadas por gaussianas e as razões atômicas foram calculadas usando-se a área sob as curvas e secções transversais de Scofield¹⁰.

Medidas de Sorção de Solventes

O intumescimento de filmes de silicona foi examinado utilizando os seguintes solventes: tolueno, tetracloreto de carbono, metilisobutilcetona (MIK) e butanol. Filmes com área de 2,5 x 1,0 cm² foram pesados dentro de um pesa-filtro em balança semimicroanalítica (Mettler H54 AR) e colocados em recipientes contendo os respectivos solventes, durante 48 horas. Após esse período foram retirados dos solventes, colocados sobre papel de filtro para eliminar o excesso de solvente na superfície e então novamente pesados. O coeficiente de sorção foi determinado subtraindo-se da massa final (após o intumescimento) a massa inicial e dividindo o resultado pela massa inicial do polímero.

Resultados

Ensaio mecânico

Os resultados dos ensaios de tração estão mostrados no gráfico de tensão vs. deformação na Fig. 1. Durante os ensaios essas juntas sofrem fratura inter-

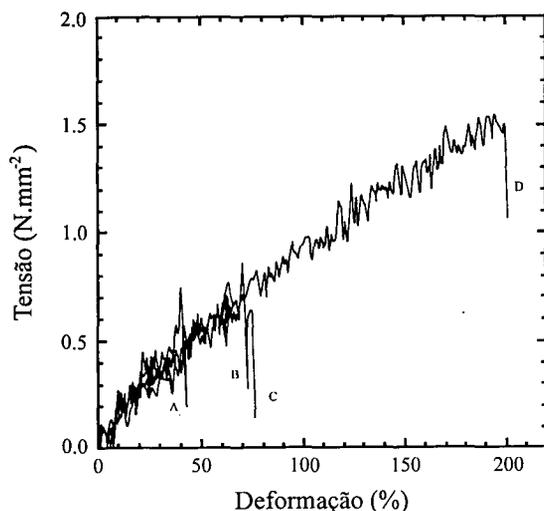


Figura 1. Ensaio de tração de juntas de filmes de sílica aquecidos a 250 °C por diferentes tempos de aquecimento: A = 0,5 h; B = 1,0 h; C = 1,5 h e D = 2,0 h.

facial (delaminação), isto é, a ruptura ocorre na região de sobreposição das superfícies dos filmes. Esses ensaios demonstram que filmes pós-curados por mais de 30 dias em temperatura e atmosfera ambiente, sofrem autoadesão quando aquecidos a 250 °C em diferentes tempos. O melhor rendimento é obtido quando essas juntas são aquecidas durante 2 horas. Aquecimentos realizados a 200 °C por 2 horas não promovem a autoadesão, enquanto aquecimentos a 280 °C por 2 horas alteram drasticamente as propriedades dos filmes, tornando-os quebradiços.

Espectros RMN de PDMS

A Fig. 2 mostra os espectros de ^{29}Si -RMN de filmes de sílica original (a), aquecidos a 250 °C (b) e aquecido a 280 °C (c). Todos os espectros revelam a existência de grupos D (difuncionais) em -22,08 ppm, característico de polidimetilsiloxano¹¹.

O espectro de RMN de filme de PDMS original, mostra um pico correspondente ao grupo D (difuncionais) em -22,08 ppm e uma banda a 110 ppm atribuída a grupos Q (quadrifuncionais)¹². Grupos difuncionais (D) são grupos formados por um átomo de silício ligado a dois átomos de oxigênio, seja do tipo oxo ou hidroxílico; grupos D^{OH} contêm um silício ligado a um oxigênio e a 1 hidroxila; grupos T contêm um silício ligado a três oxigênios; grupos Q contêm um silício ligado a quatro oxigênios; grupos M^{H} contêm um silício ligado a um oxigênio e um hidrogênio.

O espectro de RMN de filme de PDMS aquecido a 250 °C (Fig. 2b) mostra a existência de grupos já observados no espectro de filmes originais e o apare-

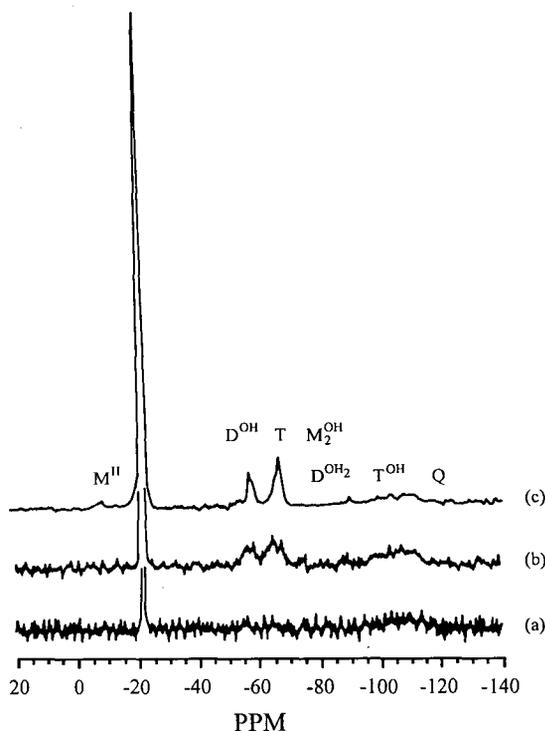


Figura 2. Espectros de RMN de ^{29}Si de filmes de sílica obtidos por CP/MAS. (a) Filme original, em que há grupos D e Q. (b) Filme de sílica aquecido a 250 °C por 2 horas, em que se observa a presença de grupos D, D^{OH} , T e Q. (c) Filme aquecido a 280 °C por 2 horas, contendo grupos M^{H} , D, D^{OH} , M_2^{OH} , D^{OH_2} , T^{OH} e Q.

cimento de novos picos observados a -57,83 ppm e -63,76 ppm, atribuídos a grupos D^{OH} ¹³ e T^{OH} ¹⁴ (trifuncionais) respectivamente.

O espectro RMN de filmes de PDMS aquecidos a 280 °C apresentam uma variedade de novos picos correspondentes aos seguintes grupos: o deslocamento químico a -7,79 ppm é atribuído ao grupo M^{H} ; -89,66 ppm atribui-se¹⁵ ao grupo D^{OH_2} ; a -99,34 ppm observa-se um pico tênue que é atribuído¹³ ao grupo T^{OH} .

Espectroscopia de Fotoelétrons

O cálculo da profundidade a partir da qual os elétrons são emitidos da amostra foi realizado tomando os dados tabulados por Penn¹⁶, considerando a energia da radiação AlK_α (1486,6 eV) e a energia de ligação do nível 2p do silício (102,5 eV). Por extrapolação, o valor aproximado para o livre caminho médio do fotoelétrons é de 25 Å, em PDMS. As curvas experimentais foram ajustadas por gaussianas¹⁷. As integrais das áreas sob as curvas fornecem a abundância relativa de cada elemento. Utilizando estes dados foram calculadas as razões atômicas na superfície de PDMS, mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Razões atômicas na superfície de filmes de PDMS, determinadas por espectroscopia de fotoelétrons.

Temperatura de aquecimento (°C)	O/C	Si/C	Si/O
25	0,465	0,500	1,075
250	0,480	0,520	1,083
265	0,500	0,540	1,080
280	0,540	0,560	1,037

Sorção de solventes por PDMS

As razões atômicas indicam um pequeno aumento na quantidade dos elementos oxigênio e silício com o aumento progressivo da temperatura. Por outro lado, a quarta coluna da tabela mostra uma constância na relação Si/O, com ligeiro declínio a 280 °C.

Sorção de solventes por PDMS

A Fig. 3 apresenta os coeficientes de sorção de líquidos em filmes de PDMS aquecidos a 280 °C, em diferentes tempos de aquecimento.

Verifica-se que a capacidade de sorver solventes apolares como o tetracloreto de carbono e tolueno diminui à medida que os tempos de aquecimento aumentam. No caso de metilisobutilcetona, as diferenças tornam-se significativas aos 60 minutos de aquecimento. Entretanto, a capacidade de sorção desses três solventes decresce continuamente até o tempo de 120 minutos de aquecimento. Por outro lado, a sorção de butanol segue um padrão diferente: até 60 minutos de aquecimento a 280 °C, o coeficiente de sorção dos filmes atinge o máximo, em

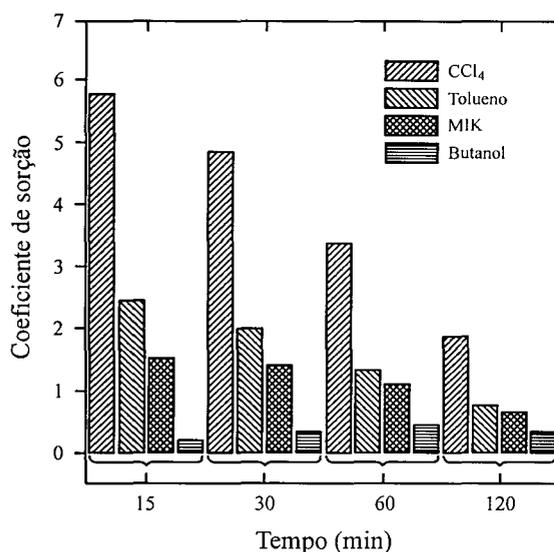


Figura 3. Coeficientes de sorção de solventes em filmes de PDMS aquecidos a 280 °C, em diferentes tempos.

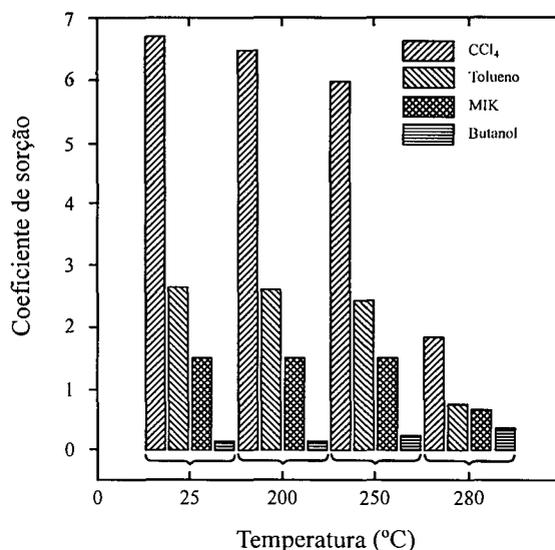


Figura 4. Coeficientes de sorção de solventes em filmes de PDMS, aquecidos em diferentes temperaturas, por 2 horas.

seguida, diminui até tempos de aquecimento de 120 minutos.

Fixando o tempo de aquecimento em 120 minutos e variando a temperatura de aquecimento (Fig. 4), observa-se que até a temperatura de 250 °C os coeficientes de sorção de tolueno e metilisobutilcetona não sofrem variações significativas, enquanto o de butanol sofre um ligeiro aumento. A 280 °C as mudanças são mais significativas: os coeficientes de sorção de tetracloreto de carbono, tolueno e metilisobutilcetona diminuem, enquanto o de butanol aumenta.

Discussão

Borrachas de silicóna reticuladas, submetidas a tratamento térmico controlado, apresentam um certo grau de termoplaticidade, embora isso não fosse esperado para borrachas reticuladas. Evidências morfológicas anteriores, obtidas através da microscopia de força atômica⁹, mostram que filmes de silicóna aquecidos a 280 °C por 2 horas sofrem mudanças na morfologia de sua superfície, associadas a transporte de massa.

Embora o aquecimento a 250 °C por 2 horas não altere significativamente as propriedades mecânicas elásticas da borracha (o que pode ser verificado comparando-se os resultados da Fig. 1 com resultados apresentados na referência 9), podem-se provocar cisões nas cadeias siloxano, dando origem a grupos reativos, tais como silanóis e outros evidenciados em espectroscopia RMN. A alta reatividade desses gru-

pos associada ao aumento de mobilidade devido ao aquecimento progressivo permite que cadeias semi-liberadas executem movimentos no interior e na superfície do polímero, e acabem recombinando-se na interface entre dois filmes poliméricos. Esse mesmo fenômeno pode explicar a adesão entre óleo de sílica e vidro, observado por Botter e colaboradores¹⁸.

O efeito do tratamento térmico pode ser evidenciado por meio dos ensaios de tração, que mostraram que a maior tensão de ruptura das peças rejuntadas é obtida sob aquecimento a 250 °C por 2 horas. Isso demonstra que o prolongamento no tempo de aquecimento favorece a criação de grupos reativos e concomitante aumento de mobilidade, tornando as juntas mais tenazes. Por outro lado, a 280 °C, o tempo de aquecimento torna-se mais crítico; aquecimentos por 2 horas conduzem a um forte enrijecimento da rede, levando a perdas nas propriedades mecânicas da borracha.

A perda de massa determinada por termogravimetria isotérmica durante 2 horas¹⁹ é inferior a 2% na temperatura de 250 °C e igual a aproximadamente 6% na temperatura de 280 °C. A volatilização de oligômeros cíclicos e lineares nessas temperaturas pode conduzir a mudanças significativas nas propriedades da malha polimérica, que dependem da quantidade de oligômeros volatilizados, das mudanças de polaridade e conseqüentemente do parâmetro de solubilidade do filme de sílica. Borrachas de sílica têm um caráter de baixa polaridade e parâmetro de solubilidade de $7,3 (\text{cal.cm}^{-3})^{0,5}$ ²⁰. Entre os solventes usados, o solvente apolar com parâmetro de solubilidade mais próximo ao da sílica é o tetracloreto de carbono ($\delta = 8,6$), por isso filmes de PDMS são fortemente intumescidos por CCl₄. À medida que a temperatura de tratamento aumenta, o coeficiente de sorção diminui. Esse comportamento é verificado também no caso do tolueno ($\delta = 8,9$) e da MIK ($\delta = 8,4$). Embora o parâmetro de solubilidade de MIK esteja mais próximo ao da sílica, o da MIK tem uma forte componente polar que justifica o intumescimento menor.

A pequena diminuição no coeficiente de sorção de CCl₄, tolueno e MIK verificada em filmes aquecidos até 250 °C, associada à preservação das propriedades elásticas da sílica, juntamente com o aparecimento de grupos silanóis e outros (evidenciadas por espectroscopia NMR), corroboram a hipótese de que o processo de sorção em filmes aquecidos a 250 °C seja governado muito mais pelo apare-

cimento de novos grupos do que pelo aumento no grau de reticulação da borracha. Dessa forma justifica-se o aumento do coeficiente de sorção de butanol que é polar e por isso teria a sua afinidade à sílica aumentada.

Filmes de sílica aquecidos a 280 °C por 2 horas possuem uma quantidade de novos grupos polares ainda maior do que aqueles criados a 250 °C, o que justifica o aumento na sorção de butanol. A diminuição do coeficiente de sorção de CCl₄ e tolueno é justificada pelo aumento no grau de reticulação do filme de PDMS, já que nessa temperatura a borracha torna-se quebradiça.

Os histogramas das Figs. 3 e 4 mostram claramente o compromisso existente entre a temperatura e o tempo de tratamento sobre as propriedades finais da borracha: tratamento térmico em tempos de 15 minutos a 280 °C causa os mesmos efeitos verificados em filmes de sílica tratados por 2 horas a 250 °C.

Os resultados obtidos através da técnica XPS, mostram que a região de superfície amostrada, aproximadamente 25 Å, é essencialmente formada por dimetilsiloxano (Si/O = 0,5). A sílica, que é utilizada como reforço em borrachas de sílica, não participa significativamente da composição da superfície nem da borracha recém-preparada, nem da borracha sujeita a tratamentos térmicos.

Conclusões

A superfície de filmes de sílica é essencialmente formada por grupos dimetilsiloxano e as partículas de sílica não participam dos fenômenos de superfície, nesse polímero.

O aquecimento de filmes na temperatura de 200 °C não provoca alterações na malha polimérica. Quando aquecidos a 250 °C por 2 horas, esses filmes sofrem autoadesão, soldando uma superfície à outra, sem que ocorra perda nas propriedades mecânicas elásticas da borracha.

A soldagem e o caráter termoplástico verificado em filmes tratados nas faixas de temperatura e tempo, utilizadas neste trabalho, são resultantes de: *i*) abertura de elos de cadeias Si-O; *ii*) movimento de cadeias semi-liberadas; *iii*) difusão de grupos ativos formados devido ao aquecimento; *iv*) difusão de grupos lineares e cíclicos formados durante a vulcanização da borracha; *v*) recombinação desses grupos na interface ou no interior do polímero.

Referências Bibliográficas

1. Hardman, B. and Torkelson, A. - Silicones. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Wiley Interscience Publication. 15: 204-308 (1988).
2. Bork, P.G. and Roush, C.W. - Vulcanization of Elastomers. Principles and Practice of Vulcanization of Commercial Rubbers. Chap. 11 - The Vulcanization of Silicone Rubber. Ed. G. Allinger and I. J. Sjothum 1978.
3. Owen, M.J. - Siloxane Surface Activity. Silicon Based Science: A Comprehensive Resource; J. M. Zeigler, F. G. W. Fearon, Eds Advances in Chemistry Society 224. Am. Chem.Soc. 1990.
4. Bordeau, M., Frainnet, E. and Clement, C. - Etude Structural de Composés Organosilices par Diffusion Rayleigh Depolarisée. IV. Ethers-Oxides, Derivés Silicés Oxigènes, Tri-, Tetra-Alkylsilanes et N-Silylamines. J. Organomet. Chem., 229, 119-129, (1982).
5. Thomas, T.H. and Kendrick, T.C. - Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in Controlled Atmospheres. J. Polym. Sci., A-2, 7, 537-549, (1969).
6. Kucera, M. and Lanikova, J. - Thermal Stability of Polydimethylsiloxane. II. Formation of Stable Complexes on Basic Active Centers. J. Polym. Sci., 59, 79-83, (1962).
7. Ballistreri, A., Garozzo, D. and Montaudo, G. - Mass Spectral Characterization and Thermal Decomposition Mechanism of Poly(dimethylsiloxane). Macromolecules, 17, 1312-1315, (1984).
8. Kendrick, T.C., Parbhoo, B. and White, J.W. - The Chemistry of Organic Compounds. Part 2. Chap 21 - Siloxane Polymers and Copolymers. Patai, S. and Rappoport, Z. Eds. John Wiley & Sons, 1989.
9. Leite, C.A.P., Soares, R.F. and Galembeck, F. - Surface Dynamics of Poly(dimethylsiloxane) Rubber. Polymer, 35 (15), 3173-3177, (1994).
10. Scofield, J.H. - Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Section at 1254 and 1487 eV. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8, 129-137, (1976).
11. Engelhardt, G., Jancke, H., Magi, H., Pehk, M. und Lippmaa, E. - Über die ^1H , ^{13}C und ^{29}Si NMR. Chemischen Verschiebungen siniger Linearer, Verzweigter und Cyclischer Methylsiloxan-Verbindungen. J Organometallic Chem. 28, 293-300, (1971).
12. Lippmaa, E., Maggi, M., Samoson, A. Engelhardt, G. and Grimmer, A.R. - Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution ^{29}Si -NMR. J. Am. Chem. Soc. 102, 4889-4893, (1980).
13. Engelhardt, G., Jancke, H., Lippmaa, E. and Samoson, A. - Structure Investigations of Solid Organosilicon Polymers by High Resolution solid State ^{29}Si NMR. J. Organometallic Chem., 210, 295-301, (1981)
14. Levy, G.C. Cargioli, J.D., Juliano, P.C. and Mitchell, T.D. - Silicon 29 Spin-Lattice Relaxation in Organosilicon Compounds. J. Am. Chem. Soc., 95(11), 3445-3454, (1973).
15. Beshah, K., Mark, J. E. and Arckeman, J.L. - Characterization of PDMS Model Junction and Networks by Solution and Solid-State Silicon 29 NMR Spectroscopy. J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys., 24, 1207-1225, (1986).
16. Penn, D.R. - Quantitative Chemical Analysis by ESCA. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 9, 29-40, (1976).
17. Bevington, P.R. and Robinson, D.K. - Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. N. Y. McGraw-Hill, 2ed, 1992.
18. Botter Jr., W., Soares, R.F. and Galembeck, F. - Interfacial Reactions and Self-Adhesion of Polydimethylsiloxanes. J. Adhesion Sci. Technol., 6(7), 791-805, (1992).
19. Leite, C.A.P. - Dinâmica e Reatividade de Superfície de Poli(dimetilsiloxano)s. Campinas, Univ. Est. de Campinas, 1994, (Doutorado).
20. Tager, A. - Physical Chemistry of Polymers. 2ed. MIR Publishers. Moscow, 1978.