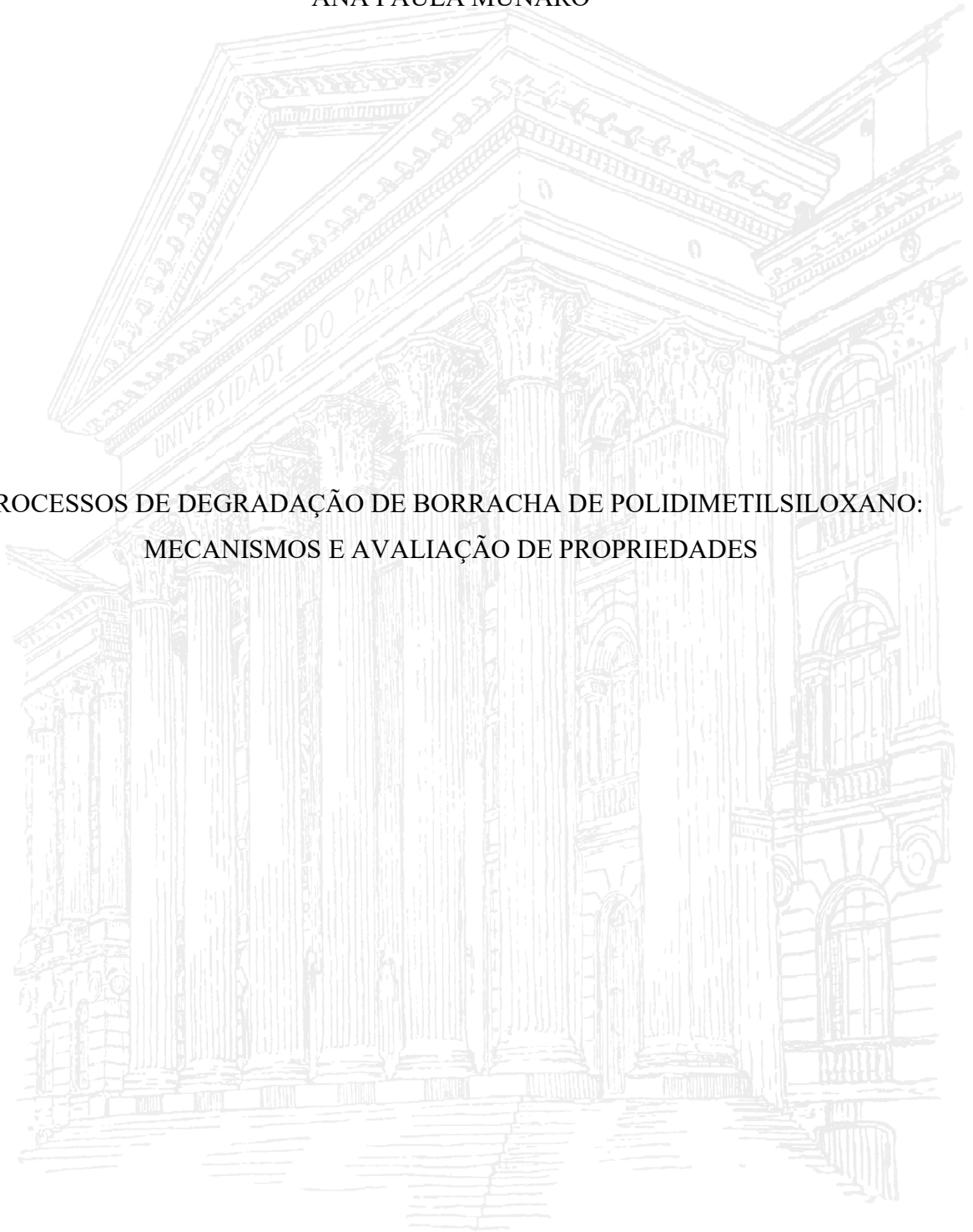


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA MUNARO

PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO:  
MECANISMOS E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES



CURITIBA

2019

ANA PAULA MUNARO

PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO:  
MECANISMOS E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud  
Coorientadora: Profa. Dra. Marilda Munaro

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M963p

Munaro, Ana Paula

Processos de degradação de borracha de polidimetilsiloxano: mecanismos e avaliação de propriedades [recurso eletrônico] / Ana Paula Munaro. – Curitiba, 2019.

Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientadora: Leni Campos Akcelrud. Coorientadora: Marilda Munaro.

1. Borracha. 2. Borracha- Indústria. 3. Isoladores e isolamentos elétricos. 4. Análise cromatográfica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni Campos. III. Munaro, Marilda. IV. Título.

CDD: 621.3193

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANA PAULA MUNARO** intitulada: **PROCESSOS DE DEGRAÇÃO DE BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO: MECANISMOS E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES**, sob orientação da Profa. Dra. LENI CAMPOS AKCELRUD, que após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

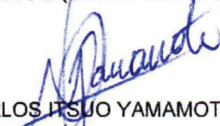
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Julho de 2019.



LENI CAMPOS AKCELRUD

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



CARLOS ITSUO YAMAMOTO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



*Aos meus pais, Avelino e  
Roseli, e ao meu irmão,  
Lucas, pelo incentivo, pelo  
carinho e por estarem  
sempre ao meu lado.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me acompanhado nessa jornada, me auxiliando a definir objetivos e o que é realmente importante na vida.

A minha família, base de tudo, meu maior orgulho. Meus pais, Avelino Munaro e Roseli B. Munaro, que sempre me mostraram o valor da educação, acreditaram em mim e torceram pelo meu sucesso, dando apoio e amor incondicional. Que Deus me permita ser para os meus futuros filhos, exemplo como vocês são para mim. Ao meu irmão, Lucas B. Munaro, pela amizade, companheirismo e incentivo sempre. Minha eterna gratidão e admiração por vocês. Eu amo muito vocês.

À Profa. Dra. Leni C. Akcelrud, pela qual tenho grande admiração, pela dedicação e orientação neste trabalho.

À Profa. Dra. Marilda Munaro, pelo apoio, incentivo, confiança, paciência e carinho. Pelos conhecimentos valiosos que me transmitiu, pela orientação e oportunidade de trabalhar neste projeto.

A todos os colegas e amigos do Lactec que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho. Em especial à Francyele I. C. Silva, que foi a responsável pelo ensaio de envelhecimento na câmara de intemperismo e pela qual tenho grande admiração e carinho. À Aline S. Salum e ao Fábio S. Richart por estarem dispostos a me auxiliar sempre que precisei.

Ao Mauro C. Ávila, pelo auxílio no desenvolvimento das formulações e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Eduardo R. de Azevedo da USP – São Carlos, pela realização dos ensaios de NMR e a parceria no estudo que resultou na publicação de um artigo.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa – LaPPS. Muito obrigada pelos momentos que passei com vocês e por toda ajuda.

Aos amigos que estiveram comigo nos mais diversos momentos, que tornaram essa caminhada mais leve, vocês foram fundamentais para a conclusão de mais esta etapa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (PPGQ-UFPR) e a todos os professores que fazem este processo ser possível.

A banca avaliadora deste trabalho, Profa. Dra. Izabel C. R. V. Miyata (que também esteve presente na qualificação) e o Prof. Dr. Carlos I. Yamamoto, por todas as contribuições e palavras de incentivo. Ao Prof. Dr. Ronilson Barbosa pelas contribuições na banca de

qualificação e à Profa. Dra. Sônia Zawadzki pelas colaborações na correção do projeto e relatório anual.

À COPEL Distribuição, ao Lactec e à CAPES pelo suporte financeiro e viabilidade de execução deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

*“...Ao transferir bens materiais, o doador perde a sua posse. Há, porém, alguns atributos intrínsecos que não podem ser transferidos de um indivíduo para o outro, como a beleza e a coragem. O conhecimento, por outro lado, é algo tão importante que os deuses decidiram que o doador pode retê-lo mesmo que o tenha transmitido...”*

*Atribuído a Pitágoras de Samos, cerca de 2.500 anos atrás.*

## RESUMO

A combinação de propriedades apresentada pela borracha de polidimetilsiloxano (PDMS) tais como boa estabilidade térmica, alta hidrofobicidade, excelente propriedade dielétrica e alta resistência à oxidação e ao intemperismo, torna este material amplamente empregado no setor elétrico, notadamente na fabricação de isoladores para linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, onde vêm substituindo seus similares de porcelana e vidro. Entretanto, os materiais poliméricos são mais suscetíveis à degradação e o comportamento em longo prazo de revestimentos de borracha de PDMS ainda não é bem esclarecido, pois o ambiente em que os artefatos são expostos determina os processos e reações que ocorrem, assim como a composição de cada fabricante. A fim de colaborar para o esclarecimento dos processos de envelhecimento que alteram as propriedades iniciais da borracha de PDMS e, conseqüentemente, comprometem a confiabilidade do sistema, este trabalho objetivou explorar os mecanismos de degradação de sistemas elastoméricos de PDMS, buscando correlacionar estrutura química, morfologia e propriedades físico-químicas e mecânicas, com as modificações ocasionadas pelo intemperismo. Para isso, foram submetidas ao envelhecimento em câmara de intemperismo artificial acelerado tanto amostras formuladas no laboratório, como amostras comerciais. As modificações resultantes foram avaliadas fazendo-se retiradas periódicas e as seguintes variáveis foram monitoradas: composição química, propriedades físico-químicas, mecânicas e microscópicas pelos ensaios de extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar (LMW), determinação da densidade de reticulação, espectroscopia na região do infravermelho, dureza, resistência à tração, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva acoplada, microscopia de força atômica e determinação do ângulo de contato. Também foi avaliado em perfil uma amostra retirada de campo por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo e análise térmica dinâmico-mecânica. Nas amostras formuladas em laboratório observou-se que a sílica, que é a principal carga utilizada em sistemas elastoméricos de PDMS, influenciou as propriedades antes e durante o envelhecimento. A hidrofobicidade, que é uma propriedade essencial para a aplicação em isoladores, aumentou para todas as amostras durante o envelhecimento acelerado, que foi atribuído ao aumento da rugosidade superficial, associado à mudanças na conformação das cadeias e migração de cadeias de LMW do interior para a superfície. De maneira geral, os resultados encontrados nesse trabalho para todas as amostras, indicaram que as principais alterações promovidas pela degradação são devidas às reações de reticulação entre as cadeias poliméricas do sistema elastomérico. O mecanismo predominante deve-se, principalmente, à quebra de ligações Si-C das metilas ligadas a cadeia principal do PDMS, seguido da formação de novos pontos de entrecruzamento por meio de ligações Si-O-Si. Também ocorrem processos de lixiviação e/ou entrecruzamento de cadeias de LMW e exposição de cargas na superfície. Foi constatado que a degradação, promovida especialmente pela radiação, é um fenômeno de superfície na borracha de PDMS e a dificuldade de se observar alterações significativas nos ensaios confirmam a elevada resistência às intempéries da borracha de PDMS.

Palavras-chave: Polidimetilsiloxano; Borracha de silicone; Isoladores poliméricos; Degradação.

## ABSTRACT

The combination of properties presents in polydimethylsiloxane (PDMS) rubber, such as good thermal stability, high hydrophobicity, excellent dielectric property and high resistance to oxidation and weathering, makes this material widely used in the energy sector, especially in manufacturing insulators for distribution and transmission lines, where they have been replacing their similar ones of porcelain and glass. However, polymeric materials are more susceptible to degradation, and the long-term behavior of the PDMS rubber insulators is still not well understood, principally because the kind of environment in which the artifacts are exposed determine the processes and reactions that occur. Another influence is the composition of PDMS of each manufacturer. In order to clarify the ageing processes that alter the initial properties of PDMS rubber and, consequently, compromise the reliability of the system, this study aimed to explore the mechanisms of degradation of PDMS elastomeric systems, correlating chemical structure, morphology and properties, with the modifications caused by weathering. For this, specimens were submitted to the ageing in chamber of accelerated artificial weathering, both samples formulated in the laboratory, as commercial ones. The effect of ageing was evaluated making periodic withdrawals and monitoring the following variables: chemical composition, physicochemical, mechanical and microscopic properties by extraction of low molecular weight (LMW) polymer chains, crosslink density, infrared spectroscopy, hardness, tensile strength, scanning electron microscopy with coupled energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy and contact angle. Samples collected from an insulator extracted from the electrical wiring that was exposed during 12 years to harsh atmospheric conditions was evaluated by time domain nuclear magnetic resonance and dynamic mechanical thermal analysis. It was observed that the silica, which is the main filler used in PDMS elastomers, influenced the properties before and during the ageing. Hydrophobicity, which is an essential property for application in insulators, increased in all samples during accelerated ageing, which was attributed to increased surface roughness associated with changes in chain conformation and migration of LMW polymer chains from bulk to surface of PDMS. In general, the results reported in this study for all the samples indicated that the main changes brought about by degradation are due to crosslinking reactions between the polymer chains of the elastomeric system. The predominant mechanism is mainly the scission of Si-C bonds of the methyl chains linked to the PDMS main chain, followed by the formation of new crosslinks through Si-O-Si bonds. Leaching and/or crosslinking of LMW chains and exposure of fillers to the surface also occurs. It was found that degradation, promoted especially by radiation, is a superficial phenomenon in the rubber of PDMS and the difficulty of observing significant changes in the tests confirm the high resistance to weathering of PDMS rubber.

Keywords: Polydimethylsiloxane; Silicone rubber; Polymeric insulators; Degradation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIDIMETILSILOXANO (PDMS). .....	1
FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLIORGANOSILOXANOS.....	5
FIGURA 3 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE METILCLOROSSILANOS.....	5
FIGURA 4 - SÍNTESE DO POLIDIMETILSILOXANO A PARTIR DO DIMETILDICLOROSSILANO. ....	6
FIGURA 5 - MECANISMO DE RETICULAÇÃO DO PDMS COM PERÓXIDO.....	7
FIGURA 6 - ISOLADORES COM REVESTIMENTO DE BORRACHA DE PDMS NA REDE DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA. ....	9
FIGURA 7 - MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UM ISOLADOR POLIMÉRICO.....	10
FIGURA 8 - ESTRUTURA DO PDMS, REPRESENTANDO AS METILAS PROTEGENDO A POLARIDADE DA CADEIA PRINCIPAL.....	11
FIGURA 9 - ESTRUTURA DA SÍLICA DESTACANDO OS GRUPOS (1) SILANOL VICINAL, (2) SILANOL GEMINAL E (3) SILOXANO. ....	12
FIGURA 10 - DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA ATH. ....	13
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE ARCO ELÉTRICO EM BANDA SECA.....	15
FIGURA 12 - AMOSTRAS M7 E M8. ....	20
FIGURA 13 - (a) ISOLADOR RETIRADO DE CAMPO E (b) A SAIA UTILIZADA NO ESTUDO.....	20
FIGURA 14 - AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4.....	21
FIGURA 15 - CLASSIFICAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE DA SUPERFÍCIE COM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE CONTATO.....	28
FIGURA 16 - DISPOSIÇÃO DOS CORTES NA SAIA DO ISOLADOR PARA ENSAIO DE TD-NMR. ....	30
FIGURA 17 - DISPOSIÇÃO DOS CORTES NA SAIA DO ISOLADOR PARA ENSAIO DE DMTA. ....	31
FIGURA 18 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS.....	32
FIGURA 19 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS. ....	33
FIGURA 20 - CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS POR DSC DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS. ....	34



FIGURA 21 - CADEIAS DE BAIXA MASSA MOLAR (VERMELHAS) ENTRECruzADAS NO SISTEMA ELASTOMÉRICO. ....	36
FIGURA 22 - CURVAS CALORIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS. ....	36
FIGURA 23 - CONTEÚDO EXTRAÍDO DE CADEIAS POLIMÉRICAS DE LMW DAS AMOSTRAS SEM EXTRAÇÃO (QXSE) E COM EXTRAÇÃO (QXCE), NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO. ....	37
FIGURA 24 - CONTEÚDO EXTRAÍDO DE CADEIAS POLIMÉRICAS DE LMW DAS AMOSTRAS SEM EXTRAÇÃO (M7SE E M8SE) E COM EXTRAÇÃO (M7CE E M8CE), NÃO ENVELHECIDAS E APÓS DE 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO. ....	39
FIGURA 25 - ESPECTRO DE FTIR OBTIDOS PARA O MATERIAL EXTRAÍDO DA AMOSTRA M8. ....	40
FIGURA 26 - ESPECTROS DE FTIR-ATR OBTIDOS DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS. ....	41
FIGURA 27 - ESPECTROS DE FTIR-ATR OBTIDOS DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS. ....	42
FIGURA 28 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DA AMOSTRA Q1SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO. ....	43
FIGURA 29 - ÍNDICE C-H (Si-CH <sub>3</sub> )/Si-O OBTIDO PARA A AMOSTRA Q1SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO. ....	44
FIGURA 30 - ÍNDICE C-H (Si-CH <sub>3</sub> )/Si-O OBTIDO PARA A AMOSTRA Q4SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO. ....	45
FIGURA 31 - DUREZA SHORE A DAS AMOSTRAS Q1SE, Q2SE, Q3SE E Q4SE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO. ....	48
FIGURA 32 - DUREZA SHORE A DAS AMOSTRAS Q1CE, Q2CE, Q3CE E Q4CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO. ....	49

FIGURA 33 - DUREZA SHORE A DAS AMOSTRAS M7SE, M7CE, M8SE E M8CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	50
FIGURA 34 - MÓDULO DE YOUNG DAS AMOSTRAS M7SE E M7CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	51
FIGURA 35 - MÓDULO DE YOUNG DAS AMOSTRAS M8SE E M8CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	52
FIGURA 36 - DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DAS AMOSTRAS M7SE E M7CE, NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	53
FIGURA 37 - DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DAS AMOSTRAS M8SE E M8CE, NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	53
FIGURA 38 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q1SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO. ....	54
FIGURA 39 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q1SE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	55
FIGURA 40 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS M7SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2500, (c) 3500 E (d) 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.	56
FIGURA 41 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA M7SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	57
FIGURA 42 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS M8SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2500, (c) 3500 E (d) 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.	57
FIGURA 43 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA M8SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	58
FIGURA 44 - MICROGRAFIA DA AMOSTRA M8CE APÓS 3500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	59

FIGURA 45 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA Q1SE (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.	60
FIGURA 46 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA M7SE (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.	61
FIGURA 47 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA M8SE (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.	62
FIGURA 48 - ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS Q1SE, Q2SE, Q3SE E Q4SE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	63
FIGURA 49 - ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS Q1CE, Q2CE, Q3CE E Q4CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	63
FIGURA 50 - ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS M7E E M7CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	64
FIGURA 51 - ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS M8SE E M8CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	65
FIGURA 52 - ÂNGULO DE CONTATO DA AMOSTRA M8SE (A) NÃO ENVELHECIDA E (B) APÓS 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.	65
FIGURA 53 - (a) DECAIMENTOS ORIUNDOS DO FID-MSE DAS AMOSTRAS L-1S, L-1M, L-1B, L-2M E L-2S. E OS CORRESPONTES (b) $f_1$ E $T_2^*$ .....	67
FIGURA 54 - (a) DISTRIBUIÇÕES DE $1/Mc^{DQ}$ E (b) VALORES DE $rG$ DAS AMOSTRAS L-1S, L-1M, L-1B, L-2M E L-2S. ....	69
FIGURA 55 - (a) $IDF - MSEN$ vs. T DAS AMOSTRAS L-1S, L-1M, L-1B, L-2M E L-2S. (b) CURVAS DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $E'$ ) E DO MÓDULO DE PERDA ( $E''$ ) DAS AMOSTRAS L-S, L-M E L-B.....	71
FIGURA 56 - REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO PDMS NO GRUPO LATERAL.....	73
FIGURA 57 - REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO PDMS POR MEIO DA CISÃO DO GRUPO LATERAL.....	73
FIGURA 58 - REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO PDMS POR MEIO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS METÁLICOS.....	74
FIGURA 59 - REAÇÕES DE COMBINAÇÃO DO RADICAL METÁLICO COM OUTRO RADICAL.....	74

FIGURA 60 - REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO PDMS POR MEIO DA CISÃO DA CADEIA PRINCIPAL.....	75
---	----

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPRIMENTO, ÂNGULO E ENERGIA DAS LIGAÇÕES C-C, SI-O E SI-C.....	7
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES Q1, Q2, Q3 E Q4 DESENVOLVIDAS NO LABORATÓRIO.....	19
TABELA 3 - PERDA DE MASSA E MASSA RESIDUAL DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS.....	33
TABELA 4 - PERDAS DE MASSAS E MASSA RESIDUAL DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS.....	34
TABELA 5 - VALORES DA TG, TM E ÁREA SOB O PICO DE FUSÃO DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS.....	35
TABELA 6 - VALORES DA TG, TM E ÁREA SOB O PICO DE FUSÃO DAS AMOSTRAS DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS.....	36
TABELA 7 - MW, MN E $\bar{M}^*$ DO MATERIAL EXTRAÍDO DA AMOSTRA M8.....	40
TABELA 8 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS Q1SE, Q2SE, Q3SE E Q4SE NÃO ENVELHECIDAS.....	46
TABELA 9 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS M7SE E M7CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	47
TABELA 10 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS M8SE E M8CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	47
TABELA 11 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS EM DIFERENTES REGIÕES DA AMOSTRA M8CE, APÓS 3500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PDMS	– Polidimetilsiloxano
LMW	– <i>Low molecular weight</i> (Baixa massa molar)
UV	– Ultravioleta
ATH	– <i>Aluminium trihydroxide</i> (Hidróxido de alumínio)
FTIR-ATR	– <i>Fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflection</i> (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - reflectância total atenuada)
ASTM	– <i>American Society for Testing and Materials</i>
TGA	– <i>Thermogravimetric analysis</i> (Análise termogravimétrica)
DSC	– <i>Differential scanning calorimetry</i> (Calorimetria exploratória diferencial)
T <sub>m</sub>	– Temperatura de fusão cristalina
T <sub>g</sub>	– Temperatura de transição vítrea
W <sub>i</sub>	– Massa inicial da amostra
W <sub>p</sub>	– Massa da amostra seca após imersão e evaporação do solvente
GPC	– <i>Gel permeation chromatography</i> (Cromatografia de permeação em gel)
W <sub>s</sub>	– Massa do solvente absorvido pela borracha
S (%)	– Grau de inchamento
v <sub>p</sub>	– Fração volumétrica de polímero no estado de equilíbrio de inchamento
χ	– Parâmetro adimensional de interação de Flory-Huggins
V <sub>s</sub>	– Volume molar do solvente
θ	– Densidade de reticulação
ρ <sub>p</sub>	– Massa específica da borracha seca
ρ <sub>s</sub>	– Massa específica do solvente
W <sub>ap</sub>	– Massa aparente
M <sub>c</sub>	– Massa molar média dos segmentos entre os pontos de cruzamento intercadeias
EDS	– <i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva)
SEM	– <i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopia eletrônica de varredura)
AFM	– <i>Atomic force microscopy</i> (Microscopia de força atômica)
NMR	– <i>Nuclear magnetic resonance</i> (Ressonância magnética nuclear)
TD - NMR	– <i>Time Domain NMR</i>
DQ	– <i>Double Quantum</i>
DF-MSE	– <i>Dipolar Filtered Magic Sandwich Echo</i>

DMTA	– <i>Dynamic mechanical thermal analysis</i> (Análise térmica dinâmico-mecânica)
$M_w$	– Massa molar ponderal média
$M_n$	– Massa molar numérica média
$\bar{D}$	– Polidispersividade
E	– Módulo de Young
$\sigma$	– Tensão
$\varepsilon$	– Deformação
FID	– <i>Free induction decay</i> (Decaimento livre de indução)
$I$	– Intensidade do sinal do FID
$f_r$	– Fração de $^1\text{H}$ em segmentos rígidos
$f_m$	– Fração de $^1\text{H}$ em segmentos móveis
$T_2^*$	– Tempo de relaxação transversal
$D_{\text{res}}$	– Acoplamento dipolar residual
$r_G$	– Grau de heterogeneidade
$I_{DF-MSE}^N$	– Intensidade do sinal do eco MSE normalizado
$E'$	– Módulo de armazenamento
$E''$	– Módulo de perda



## SUMÁRIO

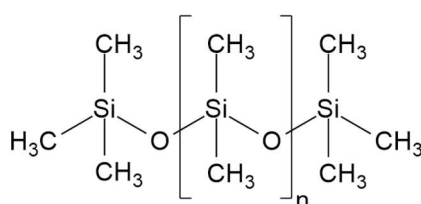
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	4
2.1	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	4
2.2	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	4
3	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	5
3.1	<b>O POLIDIMETILSILOXANO</b> .....	5
3.2	<b>APLICAÇÃO DA BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO NO SETOR ELÉTRICO</b> .....	9
3.2.1	<b>Principais cargas utilizadas</b> .....	12
3.2.1.1	<i>Sílica</i> .....	12
3.2.1.2	<i>Hidróxido de alumínio</i> .....	13
3.3	<b>ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO</b> .....	14
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	19
4.1	<b>MATERIAIS</b> .....	19
4.2	<b>MÉTODOS</b> .....	21
4.2.1	<b>Preparação das formulações em laboratório</b> .....	21
4.2.2	<b>Envelhecimento na câmara de intemperismo artificial acelerado Xenotest</b> ....	22
4.2.3	<b>Técnicas utilizadas para caracterização e estudo da degradação</b> .....	22
4.2.3.1	<i>Análise termogravimétrica</i> .....	23
4.2.3.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial</i> .....	23
4.2.3.3	<i>Extração de cadeias de baixa massa molar</i> .....	23
4.2.3.4	<i>Cromatografia de permeação em gel</i> .....	24
4.2.3.5	<i>Determinação da densidade de reticulação</i> .....	25
4.2.3.6	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i> .....	26
4.2.3.7	<i>Dureza Shore A</i> .....	27
4.2.3.8	<i>Resistência mecânica</i> .....	27
4.2.3.9	<i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva</i> .....	27
4.2.3.10	<i>Microscopia de força atômica</i> .....	28
4.2.3.11	<i>Determinação do ângulo de contato</i> .....	28
4.2.4	<b>Técnicas utilizadas para estudo da degradação do isolador retirado de campo</b> .....	28
4.2.4.1	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear</i> .....	29
4.2.4.2	<i>Análise térmica dinâmico-mecânica</i> .....	30

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>32</b>
5.1	FORMULAÇÕES DESENVOLVIDAS NO LABORATÓRIO E MANTAS COMERCIAIS.....	32
5.1.1	<b>Análise termogravimétrica</b> .....	32
5.1.2	<b>Calorimetria exploratória diferencial</b> .....	34
5.1.3	<b>Extração de cadeias de baixa massa molar</b> .....	37
5.1.4	<b>Cromatografia de permeação em gel e espectroscopia na região do infravermelho do material extraído da amostra M8</b> .....	40
5.1.5	<b>Espectroscopia na região do infravermelho</b> .....	41
5.1.6	<b>Determinação de densidade de reticulação</b> .....	46
5.1.7	<b>Dureza Shore A</b> .....	48
5.1.8	<b>Resistência mecânica</b> .....	51
5.1.9	<b>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva</b> .	54
5.1.10	<b>Microscopia de força atômica</b> .....	59
5.1.11	<b>Determinação do ângulo de contato</b> .....	62
5.2	AMOSTRA RETIRADA DE CAMPO .....	66
5.2.1	<b>Restrições estruturais avaliadas por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo</b> .....	66
5.2.1.1	<i>Decaimento livre de indução detectado por experimentos com filtro dipolar Magic Sandwich Echo</i> .....	66
5.2.1.2	<i>Experimentos pela técnica de double-quantum</i> .....	68
5.2.2	<b>Processos de relaxações moleculares por ressonância magnética nuclear e análise térmica dinâmico-mecânica</b> .....	70
5.3	MECANISMOS PREDOMINANTES NA DEGRADAÇÃO DA BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO.....	72
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>79</b>
	<b>APÊNDICE 1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO</b> .....	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE 2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE RETICULAÇÃO</b> .....	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE 3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA</b> .....	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE 4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA</b> .....	<b>103</b>
	<b>APÊNDICE 5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E PRODUÇÃO CIENTÍFICA.</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Poliorganosiloxanos, mais comumente denominados de silicones, são polímeros inorgânico-orgânicos, com fórmula química simplificada  $[R_2SiO]_n$ , em que átomos de silício são ligados uns aos outros por meio de átomos de oxigênio, e as outras duas ligações podem ser substituídas por radicais orgânicos diferentes, produzindo vários tipos de silicones. Destes, o mais comum é o polidimetilsiloxano (PDMS), em que dois radicais metila são ligados aos átomos de silício (Figura 1) <sup>1-3</sup>.

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIDIMETILSILOXANO (PDMS).



FONTE: NOLL (1968)<sup>2</sup>.

A presença de grupos orgânicos ligados a uma cadeia principal inorgânica confere à borracha de PDMS um conjunto de propriedades singulares, tais como: excepcional biocompatibilidade, alta hidrofobicidade, boa estabilidade e resistência térmica, excelente propriedade dielétrica, resistência química, alta resistência à oxidação e ao intemperismo, que possibilitam a sua utilização em diferentes setores, incluindo biomédico, odontológico, aeroespacial, automotivo, construção civil, elétrico e eletrônico, petróleo e gás, alimentos e revestimentos <sup>4-9</sup>.

As aplicações de borracha de PDMS têm se expandido em ritmo acelerado devido à demanda das indústrias por elastômeros mais confiáveis e uma das crescentes aplicações de compostos de silicone se dá no setor elétrico empregando-os no revestimento de isoladores utilizados nas redes de distribuição e transmissão de energia elétrica. E a combinação das propriedades apresentadas pelos isoladores com revestimento de borracha de PDMS tem feito com que esses artefatos substituam progressivamente seus similares de porcelana e vidro.

A principal vantagem da borracha de silicone é a superfície altamente hidrofóbica, conferida pelos grupos laterais orgânicos ligados à cadeia principal. Essa propriedade é muito importante para aplicação no setor elétrico, pois impede que sob umidade ou chuva se forme uma camada condutiva na superfície do isolador, garantindo que a resistividade elétrica se mantenha elevada, conseqüentemente, diminuindo a incidência de corrente de

fuga e proporcionando aumento da resistência às descargas disruptivas, melhorando o desempenho dos isoladores em campo<sup>10-16</sup>.

Além da superfície altamente hidrofóbica, os isoladores poliméricos com revestimento de borracha de silicone possuem outras vantagens em relação aos isoladores de porcelana e de vidro, tais como: melhor custo benefício, melhor desempenho sob contaminação, leveza, o que facilita o manuseio e instalação, alta resistência mecânica e menores problemas decorrentes da ação de vandalismo, que pode levar a falhas no sistema cujos isoladores tenham sido atingidos por projéteis de arma de fogo<sup>6,17</sup>.

Apesar dessas vantagens, os materiais poliméricos são mais suscetíveis à degradação e a vida útil é muito relacionada ao ambiente em que os materiais são expostos, o qual altera as propriedades iniciais dos compostos de PDMS. A superfície hidrofóbica, por exemplo, se altera parcialmente ou totalmente dependendo do ambiente em que o material é exposto e/ou pode ser perdida temporariamente durante descargas elétricas ou sob contaminação. Além disso, os defeitos são mais difíceis de serem visualizados em isoladores de borracha de silicone, dificultando a manutenção preventiva e corretiva<sup>16,18-20</sup>.

Além da influência dos estresses elétricos e ambientais em que os artefatos de borracha de PDMS são expostos, o efeito dos mecanismos de degradação às propriedades varia de formulação para formulação devido, especialmente, à variedade na estrutura da rede tridimensional e ao conteúdo de cargas inorgânicas adicionadas. Por essas razões, o entendimento do comportamento desses materiais em longo prazo frente às diversas solicitações é complexo e ainda não é bem esclarecido. E em virtude disso, as modificações causadas pelos processos de degradação devido às múltiplas solicitações, especialmente a radiação, tem sido objeto de muitos estudos nos últimos anos demonstrando a importância do entendimento dos mecanismos de degradação que afetam o desempenho do polímero<sup>8,17,19,21,22</sup>.

De maneira geral os estudos têm indicado que os processos de degradação de sistemas elastoméricos de PDMS envolvem, concomitantemente, cisão de cadeia e entrecruzamento, e que, normalmente, levam a alterações no comprimento das cadeias, na densidade de ligações cruzadas, na estrutura química, além de mudanças na dinâmica molecular do polímero<sup>23-27</sup>. É indicado também que a degradação promove a formação de trincas, aumento da rugosidade e da dureza, além de diminuição do conteúdo de grupos orgânicos na estrutura que leva, conseqüentemente, à diminuição da hidrofobicidade<sup>8,17,22,28-30</sup>. Além destes fatores, estudos têm demonstrado que cadeias de silicone de baixa massa molar (LMW – low molecular weight) contribuem para a resistência à degradação da

borracha de PDMS e que após o consumo destes compostos de LMW a velocidade de degradação do polímero aumenta <sup>15,31,32</sup>.

Dentro desse contexto, convém ressaltar que o isolamento elétrico é um dos componentes mais importantes na rede elétrica e a falha no sistema isolante pode levar à ocorrência de um curto circuito na rede que, por consequência, aciona o sistema de segurança e, normalmente, tem-se à interrupção parcial ou completa do fornecimento de energia na região onde ocorreu o problema <sup>17</sup>.

Motivado pelo fato que a classificação da qualidade dos serviços prestados pelas concessionárias, feita pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), compreende a avaliação das interrupções no fornecimento de energia elétrica, e que em eventos com interrupção por tempo maior que o limite estabelecimento pela ANEEL, a distribuidora deve compensar financeiramente o consumidor <sup>34</sup>, faz-se necessário o maior esclarecimento sobre os processos de degradação que envolvem a borracha de PDMS para ser determinado o seu comportamento em longo prazo e evitar falhas em isoladores no sistema.

Diante do exposto, este trabalho objetivou explorar os mecanismos de degradação de sistemas elastoméricos compostos à base de borracha de PDMS, buscando correlacionar estrutura, morfologia e propriedades físico-químicas, mecânicas e microscópicas, com as modificações ocasionadas pelo intemperismo.

Esta dissertação faz parte do projeto de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D ANEEL) intitulado “Metodologia de manutenção preventiva para definir a periodicidade da substituição de equipamentos e acessórios poliméricos usados em redes aéreas protegidas e nuas” que foi desenvolvido pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Lactec com a Companhia Paranaense de Energia (COPEL Distribuição).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Correlacionar estrutura química, morfologia e propriedades de sistemas elastoméricos à base de borracha de PDMS, empregados no setor elétrico, com as modificações ocasionadas pelo intemperismo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

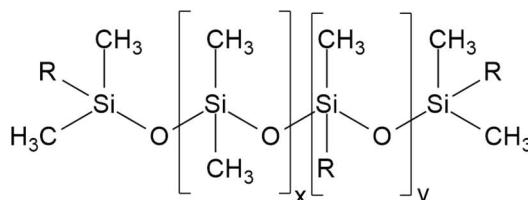
- Selecionar amostras comerciais novas de compostos à base de borracha de PDMS empregados na fabricação de isoladores poliméricos de dois fabricantes.
- Desenvolver formulações em laboratório.
- Submeter as amostras à extração de cadeias poliméricas de LMW, utilizando um solvente orgânico.
- Caracterizar as amostras antes e depois da extração de cadeias de LMW.
- Realizar o envelhecimento nas amostras (sem extração prévia de cadeias de LMW e com extração), utilizando câmara de intemperismo artificial acelerado.
- Avaliar as propriedades físico-químicas, mecânicas e microscópicas após diferentes períodos de exposição ao intemperismo.
- Avaliar amostras de um isolador comercial retirado de campo.
- Correlacionar os resultados das análises físico-químicas, mecânicas e microscópicas com os possíveis processos de degradação.
- Propor mecanismos para as alterações encontradas.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 O POLIDIMETILSILOXANO

O químico e professor inglês Frederick Stanley Kipping introduziu o termo silicone, em 1904, para descrever os compostos de organossilício que ele e seu grupo de pesquisa estavam investigando. Esses compostos foram rapidamente identificados como poliméricos correspondendo com a estrutura apresentada na Figura 2, em que R são radicais orgânicos: metila, fenila ou vinila <sup>9</sup>.

FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLIORGANOSILOXANOS.



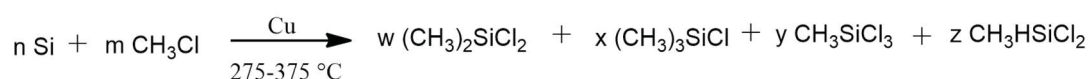
FONTE: SHIT; SHAH (2013)<sup>9</sup>.

O silicone mais comum é o polidimetilsiloxano (PDMS), em que átomos de silício são ligados uns aos outros por meio de átomos de oxigênio, e as duas outras ligações dos átomos de silício são substituídas por metilas <sup>1-3</sup>.

O PDMS é obtido por meio de três etapas de síntese, primeiramente a síntese do clorossilano, seguida da hidrólise do clorossilano e, por fim, a policondensação <sup>9</sup>.

Os clorossilanos são preparados pelo processo Rochow, também conhecido como síntese direta, que envolve a reação do cloreto de metila com silício (obtido por meio da redução da sílica), formando diferentes metilclorossilanos (Figura 3). A reação é exotérmica e ocorre na presença de cobre, o qual aumenta a reatividade e a seletividade para a formação de dimetildiclorossilano para 85-90% <sup>9,36,37</sup>. O cobre atua pelo abaixamento da energia da ligação de 224 kJ mol<sup>-1</sup> (Si-Si) para 128 kJ mol<sup>-1</sup> (Cu-Si) da fase Cu<sub>3</sub>Si, disponibilizando átomos de silício para a reação com cloreto de metila. Para ativação efetiva é necessário que ocorra ótima dispersão das partículas do catalisador sobre as partículas de silício além de granulometria adequada <sup>9,36-38</sup>.

FIGURA 3 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE METILCLOROSSILANOS.

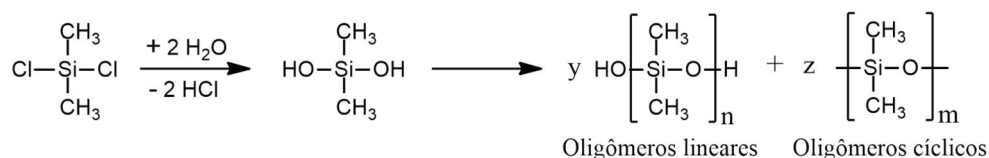


FONTE: SHIT; SHAH (2013)<sup>9</sup>.



Os clorossilanos são separados por destilação e o produto principal, o dimetildiclorossilano, após purificação é hidrolisado na presença de excesso de água. Essa reação heterogênea e exotérmica normalmente fornece um dissilanol que se condensa prontamente na presença de ácido clorídrico, o qual atua como catalisador, levando a uma mistura de oligômeros de silicones lineares ou cíclicos, por reação inter ou intramolecular, respectivamente. Essa mistura é separada da fase ácida aquosa, e a proporção entre os dois oligômeros depende das condições aplicadas durante a hidrólise (concentrações, pH, temperatura e solventes), sendo os cíclicos removidos numa etapa adicional de purificação<sup>5,9,16,39</sup>. Na Figura 4 é apresentada a síntese do PDMS a partir do dimetildiclorossilano.

FIGURA 4 - SÍNTESE DO POLIDIMETILSILOXANO A PARTIR DO DIMETILDICLOROSSILANO.

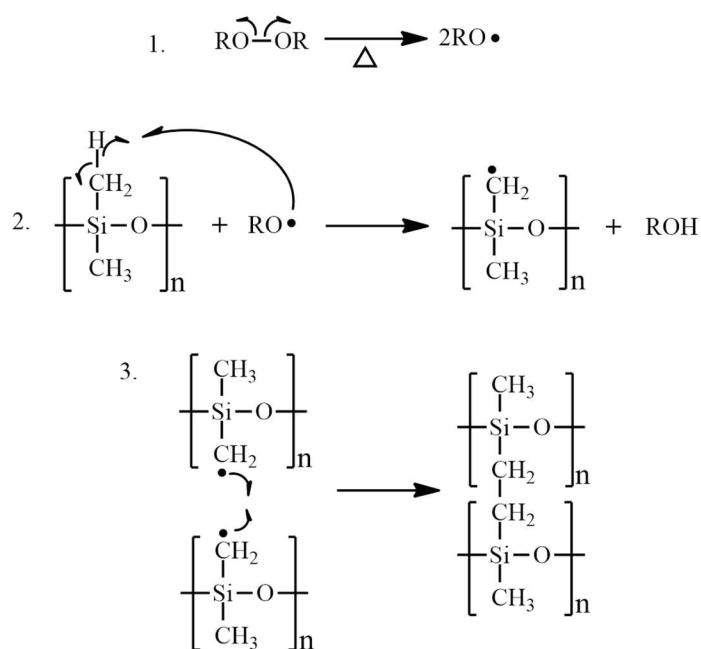


FONTE: SHIT; SHAH (2013)<sup>9</sup>.

Os oligômeros são então polimerizados para obter macromoléculas com a massa molar desejada. Essas reações podem ser catalisadas por uma grande variedade de ácidos ou bases<sup>2</sup>.

A maioria das aplicações do PDMS se dá na forma de elastômero, e devido a sua estrutura, este pode ser facilmente transformado em redes tridimensionais usando reações de reticulação química convencional com peróxido orgânico. Essa reação envolve a abstração dos hidrogênios das metilas pelos radicais livres formados na decomposição térmica do peróxido, originando macroradicaís que se combinam, formando a ligação cruzada por ligações etilênicas<sup>6,9,35,40</sup>. A reação de reticulação com peróxido está representada na Figura 5.

FIGURA 5 - MECANISMO DE RETICULAÇÃO DO PDMS COM PERÓXIDO.



FONTE: WARRICK et al. (1979)<sup>40</sup>.

Devido à estrutura química peculiar, que apresenta características orgânicas e inorgânicas, a borracha de PDMS apresenta uma associação de propriedades singulares que não são facilmente superadas por homólogos puramente orgânicos<sup>41</sup>.

A ligação dos átomos Si-O na cadeia principal do PDMS é mais forte e estável que a ligação C-C presente na cadeia dos polímeros puramente orgânicos e isso têm efeito sobre a estabilidade e a resistência do PDMS a uma variedade de solicitações<sup>9,42</sup>. Na Tabela 1 estão apresentados o comprimento, o ângulo e a energia das ligações C-C, Si-O e Si-C.

TABELA 1 - COMPRIMENTO, ÂNGULO E ENERGIA DAS LIGAÇÕES C-C, SI-O E SI-C.

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação (°)	Energia de ligação (kJ mol <sup>-1</sup> )
C-C	1,54	109,5 (C-C-C)	345
Si-O	1,64	145 (Si-O-Si)/110 (O-Si-O)	443
Si-C	1,92	106 (C-Si-C)	326

FONTE: FELDMAN; BARBALATA (1996)<sup>42</sup>.

A elevada energia de ligação dos átomos Si-O confere à borracha de PDMS excelente estabilidade térmica, sendo capaz de operar em temperaturas até 200°C em longo prazo e em intervalos menores pode suportar até 300°C<sup>5,9</sup>. Além disso, a energia da ligação Si-O significativamente maior do que a da ligação C-C, confere aos silicones maior resistência química e à radiação ultravioleta do que polímeros puramente orgânicos.<sup>9,13,15,43</sup>

Em comparação aos similares puramente orgânicos, os poliorganosiloxanos têm comprimentos de ligação mais longos e ângulos de ligação maiores. O ângulo da ligação Si-O-Si no equilíbrio é em torno de  $145^\circ$ , mas como essa ligação é muito flexível pode adotar conformações com ângulos entre  $140$  e  $180^\circ$ . A combinação dessas duas características associadas à rotação praticamente livre das ligações de siloxano no PDMS ( $3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e forças intermoleculares fracas entre os grupos metilas, conferem flexibilidade excepcionalmente alta à estrutura. Como consequência da singular mobilidade segmental e do alto volume livre, a temperatura de transição vítrea do PDMS apresenta-se bem abaixo da temperatura ambiente, situando-se em torno de  $-123^\circ\text{C}$  <sup>9,16,44,45</sup>.

A cadeia principal inorgânica do PDMS é semelhante aos silicatos, a qual é associada à alta energia superficial. Porém ligada a essa cadeia estão grupos laterais orgânicos que são associados a uma baixa energia superficial. E devido a singular flexibilidade dinâmica que permite movimentos macromoleculares, como a reorientação de cadeias, esse fenômeno possibilita que a cadeia de siloxano adote uma conformação preferencial em que a cadeia principal expõe o número máximo de grupos metila para fora, conferindo baixa energia superficial ao PDMS <sup>4,9,44</sup>.

A baixa energia superficial é uma das características mais especiais e requeridas desse material, sendo uma manifestação de forças intermoleculares fracas entre as cadeias, proveniente da fraca interação entre os grupos metila, resultando em efeito protetor da considerável polaridade das ligações Si-O da cadeia principal <sup>6,44</sup>. Como consequência destes fatores, a borracha de PDMS apresenta superfície altamente hidrofóbica, que é importante para uma ampla gama de aplicações.

Além da excelente estabilidade e resistência térmica, alta flexibilidade e hidrofobicidade, a borracha de PDMS apresenta outras propriedades singulares, tais como: excepcional biocompatibilidade, resistência química, boas propriedades dielétricas, alta resistência à oxidação e ao intemperismo, que possibilitam a sua utilização em diferentes setores, incluindo biomédico, odontológico, aeroespacial, automotivo, de construção civil, elétrico e eletrônico, de petróleo e gás, de alimentos e revestimentos <sup>4-9</sup>.

Um setor no qual se verificou grande expansão do emprego de borracha de PDMS é o setor elétrico, empregando-a, por exemplo, no revestimento de isoladores utilizados nas redes de distribuição e transmissão de energia elétrica <sup>22,46-48</sup>, os quais serão descritos na próxima seção.

### 3.2 APLICAÇÃO DA BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO NO SETOR ELÉTRICO

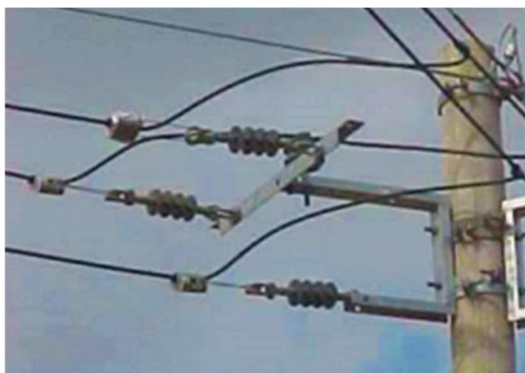
Os silicões tornaram-se materiais comerciais na década de 1940, após James Franklyn Hyde da *Dow Corning* demonstrar a estabilidade térmica e a alta resistividade elétrica de borrachas de silicone, e Rochow da *General Electric* encontrar um método direto para preparar silicões a partir de silício metálico e cloreto de metila <sup>7,49,50</sup>.

A *Dow Corning* desenvolveu os primeiros elastômeros de silicone com o objetivo principal de buscar melhores materiais isolantes para aplicação em motores elétricos de submarinos e sistemas de ignição de aviões <sup>50</sup>. Alavancado pelos estudos da *Dow Corning*, as propriedades singulares dos silicões foram estudadas mais detalhadamente e o seu potencial para a utilização mais ampla foi reconhecido.

A resistência ao intemperismo, às temperaturas extremas e às descargas elétricas apresentadas pela borracha de PDMS foram relatadas na década de 1950, época em que começaram a ser realizados ensaios para aplicação da borracha de silicone no revestimento de isoladores para rede elétrica. Entretanto, foi a partir de meados dos anos 70 que os primeiros isoladores com revestimento de borracha de silicone foram aplicados em ambiente externo numa linha de transmissão de energia elétrica <sup>44,51</sup>. Desde então a aplicação desse material no setor elétrico tem se expandido em larga escala.

Um isolador aplicado na rede elétrica tem a finalidade de evitar a passagem de corrente elétrica de partes energizadas como fios e cabos, aos pontos de sustentação, por exemplo, postes e torres de transmissão. Portanto, exige-se que o isolador tenha grande capacidade de se opor à passagem de corrente elétrica e elevada resistência mecânica <sup>6,18</sup>. Na Figura 6 é ilustrada a aplicação de três isoladores de ancoragem com revestimento de borracha de PDMS, na rede de distribuição de energia elétrica.

FIGURA 6 - ISOLADORES COM REVESTIMENTO DE BORRACHA DE PDMS NA REDE DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA.



FONTE: SOUZA (2015) <sup>52</sup>.

Um dos tipos de isoladores que atende a classe de tensão de 15 kV e que possui 4 saias, semelhante ao apresentado na Figura 6, tem aproximadamente 35 cm e pesa aproximadamente 1,3 kg <sup>53</sup>.

Para a fabricação de isoladores poliméricos com revestimento de borracha de PDMS, utiliza-se um bastão de fibra de vidro e resina epóxi, que confere resistência elétrica e mecânica, o qual é fixado nas ferragens de conexão e, por fim, aplica-se o revestimento de borracha de silicone <sup>6,17</sup>, conforme apresentado na Figura 7.

FIGURA 7 - MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UM ISOLADOR POLIMÉRICO.

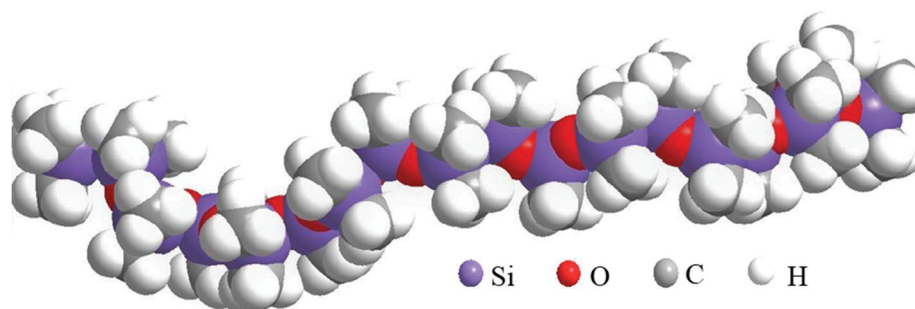


FONTE: MORA et al. (2010) <sup>54</sup>.

Apesar de ser um equipamento relativamente simples, o isolador é um dos componentes mais importantes na rede elétrica, e como a sua finalidade é isolar os condutores submetidos a uma diferença de potencial, quando ocorre falha no sistema isolante, ou seja, o rompimento dielétrico, há a ocorrência de um curto circuito na rede, o que aciona o sistema de proteção e, normalmente, tem-se a interrupção parcial ou completa do fornecimento de energia elétrica na região onde ocorreu o problema <sup>17,33</sup>.

Para a aplicação em isoladores, uma propriedade muito importante da borracha de PDMS é a superfície altamente hidrofóbica, que é conferida pelos grupos metila, os quais têm a capacidade de proteger, por efeito estérico, a considerável polaridade das ligações Si-O da cadeia principal do siloxano, que está associada a alta energia superficial (Figura 8).

FIGURA 8 - ESTRUTURA DO PDMS, REPRESENTANDO AS METILAS PROTEGENDO A POLARIDADE DA CADEIA PRINCIPAL.



FONTE: A autora (2019).

Essa propriedade é muito importante para aplicação em isoladores pois impede a formação de um filme condutivo na superfície polimérica do artefato quando exposto à umidade ou chuva, o que proporciona diminuição da incidência de corrente de fuga e aumento da resistência às descargas disruptivas, melhorando o desempenho dos isoladores em campo <sup>10-12</sup>. Complementar a isso, a borracha de silicone é conhecida por manter a sua superfície altamente hidrofóbica por longos períodos de tempo de exposição às intempéries, conferindo a capacidade de suportar a tensão aplicada em níveis mais elevados de contaminação do que matérias hidrofílicas, como a porcelana e o vidro <sup>55</sup>.

Além da capacidade intrínseca da borracha de PDMS de manter a hidrofobicidade durante longos períodos de exposição às intempéries, estudos têm indicado que esse sistema elastomérico também tem a capacidade de recuperar a hidrofobicidade perdida durante as múltiplas solicitações, que é justificada pela singular flexibilidade dinâmica associada ao volume livre no sistema, que permite movimentos macromoleculares, como a reorientação de cadeias superficiais e a migração de cadeias livres de PDMS de baixa massa molar (LMW) do interior para a superfície da borracha de silicone, recobrando a superfície degradada e/ou camada de poluição, regenerando-a <sup>4,9,44</sup>.

Além da superfície altamente hidrofóbica, os isoladores poliméricos com revestimento de borracha de silicone possuem outras vantagens em relação aos isoladores de porcelana e de vidro, tais como: leveza (isoladores de porcelana com vinte saias, aplicados em linhas de transmissão, pesam aproximadamente 40 kg, os de vidro 92 kg e de borracha de silicone 2,9 kg <sup>18</sup>), o que requer estruturas de sustentação menos robustas, e facilita o manuseio e instalação, alta resistência mecânica, melhor desempenho em regiões com alta contaminação, menores problemas decorrentes da ação de vandalismo, que pode levar a falhas no sistema cujos isoladores tenham sido atingidos por projéteis de arma de fogo, além de menor custo <sup>6</sup>. Devido à combinação destas propriedades, os isoladores de borracha de silicone vêm substituindo seus similares de porcelana e vidro <sup>10-17</sup>.

Em algumas composições à base de borracha de PDMS podem ser adicionadas cargas que modificam algumas propriedades do material, sendo geralmente materiais inorgânicos sólidos. Na borracha de silicone para aplicação no setor elétrico, as cargas mais utilizadas são a sílica e o hidróxido de alumínio <sup>7,9,32</sup>.

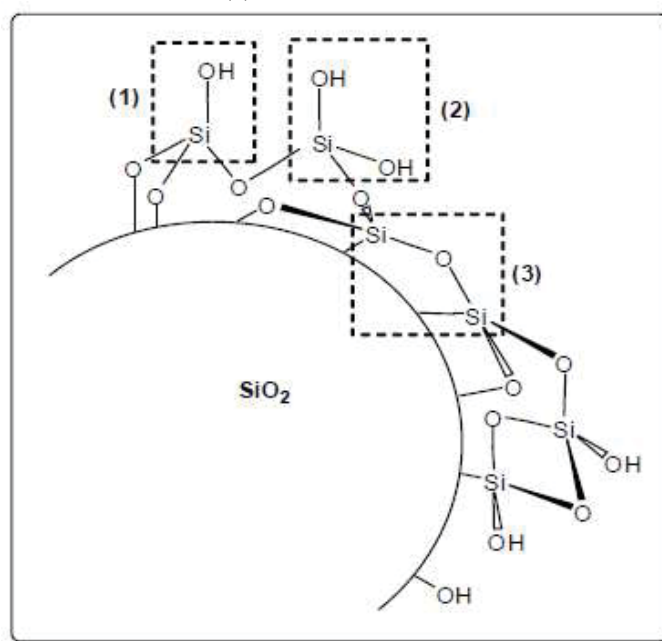
### 3.2.1 Principais cargas utilizadas

#### 3.2.1.1 Sílica

O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), mais conhecido como sílica, é a carga mais comum utilizada em borracha de PDMS, não só para aplicações no setor elétrico, devido a melhora conferida às propriedades mecânicas do sistema elastomérico, tais como aumento do módulo, da dureza e resistência à abrasão <sup>9,40,43,56</sup>. A sílica pode também aumentar a estabilidade térmica do PDMS, além de melhorar a resistência à chama <sup>7,43,57</sup>.

A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas, com os grupos  $\text{SiO}_4$  distribuídos aleatoriamente no interior das partículas unidos por pontes de siloxanos, na superfície estão os grupos silanóis vicinais,  $\text{Si-OH}$ , e os geminais,  $\text{HO-Si-OH}$ , os quais são mais suscetíveis às reações com a cadeia do PDMS. A representação da estrutura da sílica está apresentada na Figura 9 <sup>58,59</sup>.

FIGURA 9 - ESTRUTURA DA SÍLICA DESTACANDO OS GRUPOS (1) SILANOL VICINAL, (2) SILANOL GEMINAL E (3) SILOXANO.



FONTE: GOMES et al. (2018) <sup>58</sup>.



As fortes interações entre a sílica e o PDMS ocorrem especialmente por ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis da superfície da sílica e átomos de oxigênio da cadeia do PDMS. As fortes interações formam um entrecruzamento físico que é um dos responsáveis pela melhoria nas propriedades do sistema elastomérico <sup>7,9,57,60,61</sup>. Além da interação polímero-carga, é importante considerar a interação carga-carga, na qual se forma uma rede de interação secundária entre uma partícula e outra por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis na superfície da sílica. Estas interações secundárias promovem o aumento da viscosidade do material podendo levar também a um aumento da resistência mecânica <sup>58</sup>.

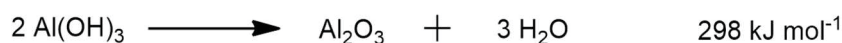
Devido à semelhança química com a estrutura do silicone, esta carga é facilmente incorporada à formulação.

### 3.2.1.2 Hidróxido de alumínio

O hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), também conhecido como alumina trihidratada (ATH - aluminium trihydroxide), é uma carga inorgânica utilizada em borrachas de silicone para aplicações na rede elétrica, porque é agente retardante de chama e melhora a resistência ao trilhamento elétrico, fenômeno definido como a formação de um caminho condutor permanente na superfície do material motivado pela degradação oriunda das descargas superficiais <sup>7,9,62-67</sup>.

A propriedade retardante de chama da ATH é devido à sua decomposição térmica, que ocorre entre 200 e 350°C, a qual absorve energia da fonte de calor e resulta na liberação dos 35% de água quimicamente combinada e na formação de óxido de alumínio <sup>6,7,62,64,65,68</sup>. A reação endotérmica de desidratação é mostrada na Figura 10 <sup>7</sup>.

FIGURA 10 - DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA ATH.



FONTE: HAMDANI et al. (2009) <sup>7</sup>.

A liberação do vapor d'água resfria a superfície e arrasta gases combustíveis e a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  age como uma camada inorgânica protetora na superfície do produto, reduzindo a difusão de oxigênio para o meio reativo, proporcionando uma maior estabilidade aos isoladores de silicone <sup>6,7,62,64,65,68,69</sup>.

Além da melhora na estabilidade térmica e resistência à chama, é barato, seguro e facilmente incorporado à borracha de silicone, além de ser livre de halogênio e não produzir

fumaça tóxica <sup>7,64</sup>. Entretanto, para que a ATH seja uma carga retardante de chama eficaz é requerido uma quantidade relativamente alta na composição (>30 % m/m) o que influencia significativamente em outras propriedades como resistência mecânica e hidrofobicidade <sup>7,68</sup>.

### 3.3 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO

O envelhecimento causado por estresses elétricos e ambientais altera as propriedades iniciais do revestimento de borracha de PDMS aplicado nos isoladores, o que pode diminuir o desempenho desses na rede, comprometendo a confiabilidade do sistema. Por isso, esses materiais tem sido objeto de muitos estudos acerca do entendimento dos processos que envolvem a degradação para melhorar a qualidade dos materiais e prever o seu tempo de vida útil. Entretanto, os processos degradativos que ocorrem nos compostos de borracha de silicone constituem tema complexo, uma vez que o tipo de exposição determina as reações que ocorrem e essas também são influenciadas pela composição de cada material.

Os principais fatores prejudiciais são: calor, umidade, poluentes, radiação UV (UVA de 400-320 nm e UVB de 320-280 nm), campo elétrico e, no Brasil que tem enorme faixa litorânea, a névoa salina <sup>6,8,70</sup>. Embora a borracha de PDMS tenha alta hidrofobicidade, estabilidade térmica, resistência a radiação UV e à oxidação, explicados pela sua estrutura química, a exposição prolongada às condições prejudiciais geralmente inicia dois tipos de reações: cisão e entrecruzamento de cadeias <sup>16,71</sup>. Como a ligação Si-C é de menor energia que a ligação Si-O, é provável que a degradação durante a exposição comece a partir da parte orgânica -CH<sub>3</sub>, para depois afetar a cadeia principal Si-O-Si <sup>17,72</sup>.

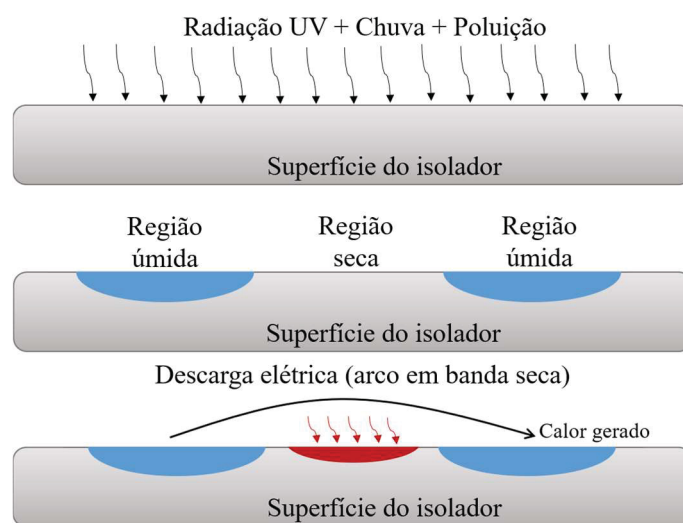
É bem sabido que o ambiente em que a borracha de PDMS é exposta tem efeito importante sobre as reações que ocorrem. Se o ambiente favorecer reações de cisão de cadeias, o efeito líquido será o enfraquecimento do sistema elastomérico com o envelhecimento. Se o processo de entrecruzamento for predominante, o efeito será um endurecimento do polímero durante o envelhecimento <sup>17,73</sup>. Por exemplo, na exposição à radiação UV em atmosfera inerte são formados macrorradicais e esses tendem, preferencialmente, a se combinar com outros macrorradicais para formar ligações cruzadas, porém não é descartada a possibilidade de cisão de cadeia. Sob atmosfera reativa com ar é possível que o oxigênio reaja com radicais formados pela radiação e inicie uma degradação oxidativa, que leva ao enfraquecimento do material mas também pode levar à formação de espécies reativas, como peróxidos, que podem competir com reações de reticulação <sup>17,21,74</sup>.

Juntamente com a radiação UV, durante descargas elétricas algumas espécies reativas, como radicais livres, são formadas e podem iniciar reações de cisão da cadeia <sup>17,75</sup>.

Isoladores poliméricos à base de PDMS exibem superfície com alta hidrofobicidade quando novos, apresentando ângulos de contato em torno de 110-120°. No entanto, a hidrofobicidade que garante que a resistividade elétrica se mantenha elevada, pode ser parcialmente ou totalmente perdida sob exposição prolongada à estresses elétricos e ambientais. Com a diminuição da hidrofobicidade, a umidade pode dissolver poluentes acumulados na superfície do isolador levando a formação de uma camada condutiva, e nesta região pode ocorrer corrente de fuga <sup>11,13-17</sup>.

O desenvolvimento da corrente de fuga gera calor, que evapora a água e leva a formação de bandas secas nesses locais. Sob um campo elétrico não uniforme, ocorre o arco elétrico em banda seca (Figura 11) <sup>13,17,73</sup>.

FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE ARCO ELÉTRICO EM BANDA SECA.



FONTE: Adaptada de SZYMANSKI (2017) <sup>76</sup>.

Enquanto o isolador é submetido à descarga de banda seca, a borracha de PDMS é rapidamente aquecida podendo chegar a 1200°C no local. Consequentemente as cadeias poliméricas são termicamente degradadas e até carbonizadas, sendo as principais razões do trilhamento e erosão do material <sup>7,13,48,55,77,78</sup>. Descargas sucessivas na superfície da borracha de PDMS durante um curto período de tempo podem levar à falha do isolador, tanto que esse fenômeno é considerado uma das principais causas de falha do revestimento de borracha de silicone em isoladores <sup>11,13-17</sup>.

Muitos pesquisadores têm relatado que a difusão de cadeias de PDMS de baixa massa molar (LMW) do interior para a superfície tem a capacidade de contribuir para a recuperação da hidrofobicidade que foi perdida por poeira, contaminação e arcos em banda seca. Isso ocorre porque a camada degradada e/ou contaminada é recoberta com esses compostos de LMW que têm baixa energia superficial e propensão para se espalharem<sup>13-15,17,32,44,79,80</sup>. Esses fluidos são encontrados em proporções variadas nos elastômeros de silicone e também são possíveis de se formarem a partir da cisão de cadeias maiores à medida que o polímero envelhece<sup>44</sup>.

Devido a importância das cadeias de PDMS de LMW para a recuperação da hidrofobicidade, estudos têm demonstrado que após o consumo destes compostos ocasionado pelas múltiplas solicitações (tensão elétrica, radiação ultravioleta, poluição, ciclo de temperatura, etc), a velocidade de degradação do polímero aumenta, alterando as propriedades do material, comprometendo a funcionalidade do equipamento em campo. Por essa razão, têm sido indicado que uma forma de obter informação do estado de envelhecimento e degradação de isoladores confeccionados com borracha de silicone é por meio da avaliação do consumo de componentes de LMW<sup>8,13,81,14,15,22,28,29,32,44,79</sup>.

Estudos com materiais comerciais em que avaliaram o efeito da radiação ultravioleta (UV) em câmara de intemperismo artificial acelerado relataram que a borracha de silicone é altamente resistente a radiação UV, mas em condições severas pode ocorrer aumento da dureza e rugosidade, formação de trincas e danos a estrutura com diminuição do conteúdo de grupos orgânicos e, conseqüente, diminuição da hidrofobicidade<sup>8,17,22,28-31,82</sup>.

Os estudos com isoladores retirados de campo com diferentes tempos de serviço, em que foi avaliada a composição dos elementos (Si, C, O e Al), indicaram diminuição do conteúdo de carbono (C) e aumento do conteúdo de oxigênio (O) nas amostras mais expostas ao intemperismo. Foi sugerido que o processo de degradação se dá predominantemente pela eliminação dos grupos orgânicos e aumento do grau de entrecruzamento, que levam ao aumento da dureza, perda da hidrofobicidade e diminuição da resistência ao trilhamento<sup>8,22,29</sup>.

A técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, pelo método de reflectância total atenuada tem sido utilizada para o estudo da degradação de borracha de PDMS durante envelhecimento tanto de materiais retirados de campo como envelhecidos em câmara de intemperismo acelerado. Nestes estudos foi analisada a proporção da intensidade das bandas de absorção das ligações Si-O e Si-C e foi observado que os grupos laterais orgânicos são mais vulneráveis do que a cadeia

principal durante a degradação e a redução do conteúdo de grupos orgânicos leva a diminuição contínua da hidrofobicidade<sup>22,28,30,83,84</sup>.

As alterações na estrutura química, no comprimento das cadeias, na densidade de ligações cruzadas e mudanças na dinâmica molecular do polímero têm sido monitoradas usando espectroscopia de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo<sup>23-27</sup>. O inchamento no equilíbrio é outra propriedade que pode ser usada para determinação da densidade de ligações cruzadas e normalmente baseia-se na teoria de Flory-Rehner<sup>21,85,86</sup>. Tem sido observado que a combinação desses ensaios com experimentos mecânicos, geralmente, mostra uma boa concordância.

A morfologia da superfície também desempenha papel importante no desempenho do isolador, sendo assim, essa característica foi avaliada durante o envelhecimento tanto em câmara de intemperismo artificial, quanto em campo e nas micrografias foram observadas aumento contínuo da rugosidade e pequenas fissuras com o envelhecimento. Esses fatores podem facilitar a coalescência de contaminação aumentando a absorção de umidade, podendo levar a formação de uma fina camada condutiva e, conseqüentemente, desencadear em descarga elétrica na superfície do isolador<sup>8,17,70,87</sup>.

Os resultados de estudos sobre degradação em condições simuladas estão, de maneira geral, em concordância com os obtidos com materiais comerciais coletados em campo, com diferentes tempos de exposição. E tem sido verificado que uma deterioração lenta, mas constante, das propriedades iniciais ocorre nos isoladores durante o serviço.

A grande desvantagem dos isoladores poliméricos com revestimento de borracha de PDMS é a dificuldade de se observar indícios da deterioração desta peça ao longo da sua vida útil. Em materiais cerâmicos e vítreos, se observa claramente onde estão as trincas e as áreas que sofreram deterioração, enquanto que os materiais poliméricos muitas vezes não apresentam, aparentemente, indícios de que houve uma falha interna. Sendo o defeito mais facilmente encontrado quando o isolador já está na iminência de apresentar falha, dificultando, portanto, a detecção e planejamento da substituição do mesmo<sup>33</sup>.

Outra desvantagem é que estes materiais ainda não têm uma vida útil tão conhecida e longa quanto os de vidro e de porcelana, e ainda não é bem esclarecido o comportamento desses isoladores em longo prazo. Sendo assim, é difícil avaliar a previsibilidade de troca e a expectativa de vida do isolador.

Neste estudo, a fim de colaborar para o esclarecimento dos processos de envelhecimento que alteram as propriedades da borracha de PDMS, foram submetidas ao envelhecimento em câmara de intemperismo artificial acelerado tanto amostras formuladas

no laboratório bem como amostras comerciais. Também foi avaliada em perfil amostras retiradas de um isolador que estava em serviço e os resultados comparados com os observados nas amostras envelhecidas artificialmente.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Foram formuladas quatro composições para avaliar a influência da composição do material no processo de degradação, especialmente relacionado à sílica e cadeias de PDMS de LMW adicionadas artificialmente. As amostras foram denominadas Q1, Q2, Q3 e Q4, conforme descritas na Tabela 2.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES Q1, Q2, Q3 E Q4 DESENVOLVIDAS NO LABORATÓRIO.

Amostra	PDMS (pcr)*	Peróxido de dicumila (pcr)*	Óxido de zinco (pcr)*	Sílica (pcr)*	Óleo de silicone (pcr)*
Q1	100	1	3	-	-
Q2	100	1	3	5	-
Q3	100	1	3	5	5
Q4	100	1	3	-	5

\*pcr - partes por cem partes de resina.

A goma de PDMS foi cedida pela Bluestar Silicones. O peróxido de dicumila (40 % em carbonato de cálcio), fornecido pela Retilox e o óxido de zinco (99 % de pureza) pela Brasóxidos, utilizados em todas as formulações, são, respectivamente, o agente de reticulação e o ativador, o qual aumenta a eficiência da reação de reticulação diminuindo o tempo de cura.

A maioria das borrachas de silicone para as mais diversas aplicações são reforçadas com sílica devido ao efeito promovido pelas interações entre a sílica e as cadeias poliméricas e com o objetivo de avaliar o efeito dessa carga no processo de envelhecimento essa foi adicionada às amostras Q2 e Q3. A sílica utilizada foi fornecida pela Evonik, tipo precipitada (Zeosil 175) com tamanho médio de partícula de 29 nm.

O óleo de silicone (polidimetilsiloxano fluido), fornecido pela Brenntag, foi adicionado com o objetivo de aumentar artificialmente o conteúdo de cadeias de LMW, os quais são indicadas como uma das responsáveis pela propriedade de recuperação do silicone sob envelhecimento.

A preparação das formulações no laboratório está descrita no item 4.2.1.

A empresa Companhia Brasileira de Polímeros (CBPol Indústria) forneceu mantas de (110 x 110 x 2) mm (comprimento x largura x espessura) de borracha de PDMS do mesmo material utilizado na fabricação de isoladores poliméricos aplicados na rede de

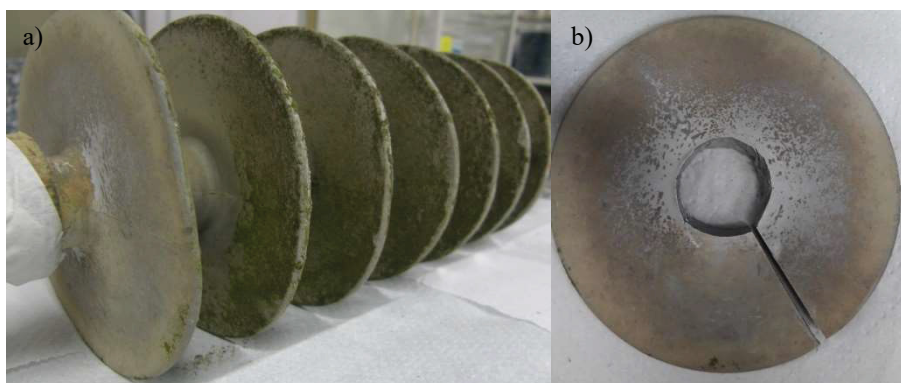
distribuição de energia elétrica de dois fabricantes, denominados genericamente de M7 e M8 (Figura 12), para estudar o comportamento das suas propriedades quando novos e durante envelhecimento em câmara de intemperismo artificial acelerado. Segundo o fornecedor, a composição contém PDMS, negro de carbono, sílica e hidróxido de alumínio (ATH). Por questões de confidencialidade comercial não nos foram passadas as proporções de cada constituinte e outras informações sobre as amostras.

FIGURA 12 - AMOSTRAS M7 E M8.



Corpos de prova foram retirados de um isolador com revestimento de borracha de PDMS que atende a classe de tensão de 25 kV (Figura 13), fabricado em março de 2005, que estava em serviço durante 12 anos na região litorânea do município de Barra do Sul (SC), latitude  $26^{\circ} 27' 20''$ , longitude  $48^{\circ} 36' 43''$ , próximo à Praia do Bispo, onde era exposto a um ambiente altamente agressivo, com altos níveis de radiação ultravioleta, umidade e névoa salina. Essa amostra, denominada genericamente de L, por ter sido retirada de campo não se tem informações fornecidas pelo fabricante.

FIGURA 13 - (a) ISOLADOR RETIRADO DE CAMPO E (b) A SAIA UTILIZADA NO ESTUDO.



Com o objetivo de resguardar os fabricantes e por questões de confidencialidade, não será citada a marca das amostras fornecidas pela CBPol e da amostra retirada de campo.



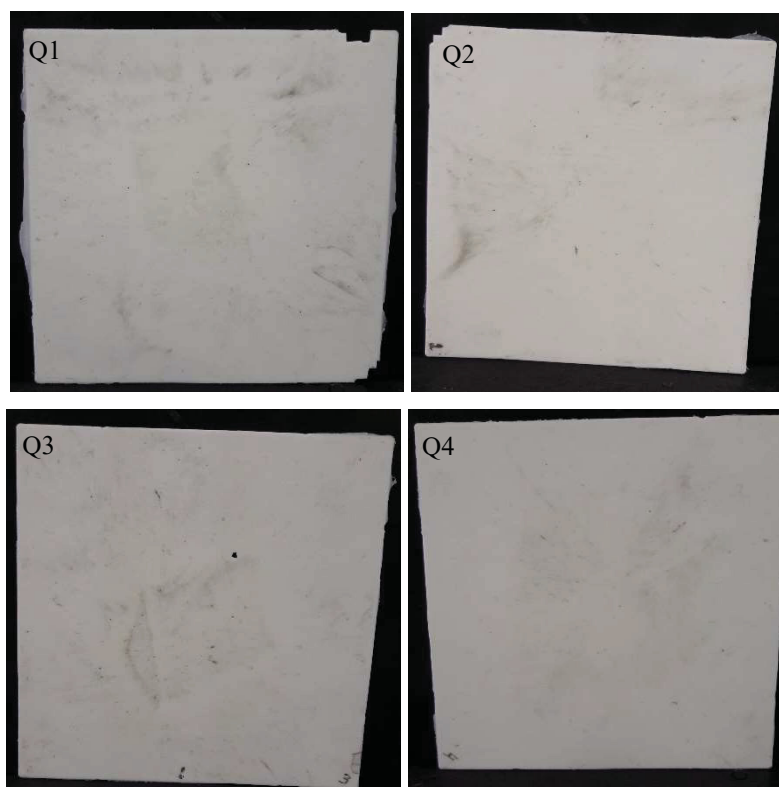
## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Preparação das formulações em laboratório

Os reagentes foram misturados em uma calandra de dois rolos à aproximadamente 60 °C, em seguida foi feita a reometria das quatro formulações. Com os dados da reometria os compostos das quatro formulações foram moldados por compressão em placas de alumínio de (110 x 110 x 2) mm, a 40 kgf cm<sup>-2</sup> e 170°C por 3 min, no Lactec.

Na Figura 14 estão apresentadas as amostras Q1, Q2, Q3 e Q4.

FIGURA 14 - AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4.



Os materiais formulados em laboratório foram avaliados quanto às suas propriedades quando novos e durante envelhecimento conduzido em ambiente controlado de temperatura, radiação UV e umidade em câmara de intemperismo artificial acelerado.

#### 4.2.2 Envelhecimento na câmara de intemperismo artificial acelerado Xenotest

A degradação da borracha de PDMS em serviço é resultado do efeito sinérgico e cumulativo das diferentes formas de estresses elétricos e ambientais. E embora nos testes acelerados em laboratório os materiais sejam submetidos a tipos de estresses separadamente e que não haja um método estabelecido para determinar a equivalência temporal entre esses e a exposição em campo <sup>79</sup>, é importante ressaltar que os testes em laboratório podem indicar a influência de cada estresse no processo de envelhecimento o que é muito útil para o esclarecimento dos processos envolvidos durante o envelhecimento em campo.

Amostras desenvolvidas no laboratório (Q1, Q2, Q3 e Q4) e mantas comerciais (M7 e M8) de (45 x 20 x 2) mm e amostras M7 e M8 no formato de gravata, nas dimensões do tipo IV da norma ASTM D638-10 e com espessura de 2 mm <sup>88</sup>, foram caracterizadas por meio de ensaios térmicos, físico-químicos, mecânicos e microscópicos, e em seguida foram colocadas na câmara de intemperismo artificial. Os períodos máximos de exposição foram de 5000 horas para as amostras Q1, Q2, Q3 e Q4 e de 4500 horas para as amostras M7 e M8, sendo retiradas amostras em diferentes períodos de exposição e caracterizando-as, procurando-se relacionar o comportamento do material frente ao ensaio de intemperismo, que tem como objetivo simular as condições as quais esses polímeros são submetidos durante seu ciclo de vida, com as alterações macromoleculares promovidas pela degradação.

A exposição ao envelhecimento foi realizada no Laboratório de Condições Climáticas e Intemperismo Artificial do Lactec, em uma câmara Xenotest, marca Atlas, modelo 440, com sistema de lâmpada de arco de xenônio refrigerada por ar, tendo intensidade de radiação de  $(0,35 \pm 0,05) \text{ W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$  a 340 nm, a temperatura foi mantida em 60°C conforme a norma ASTM G155 (ciclo 1) <sup>89</sup>. Essa configuração foi adotada porque o espectro da lâmpada de xenônio aproxima-se da luz solar real.

#### 4.2.3 Técnicas utilizadas para caracterização e estudo da degradação

A caracterização e avaliação da degradação da borracha de PDMS quanto às suas propriedades térmicas, físico-químicas, mecânicas e microscópicas foi realizada pelas técnicas descritas a seguir. Das técnicas apresentadas somente espectroscopia de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo e cromatografia de permeação em gel, bem como o preparo da amostra encaminhada para a análise cromatográfica, não foram realizadas no Lactec.

#### 4.2.3.1 *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica (TGA - thermogravimetric analysis) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras, teor de polímero e cargas. Os ensaios foram realizados em um equipamento da Netzsch, modelo TG 209, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) da temperatura ambiente (25°C) até 550°C, seguido de atmosfera de oxigênio (O<sub>2</sub>) até 900°C, com fluxo de gases de 20 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, utilizando cadinho de óxido de alumínio.

#### 4.2.3.2 *Calorimetria exploratória diferencial*

A calorimetria exploratória diferencial (DSC - differential scanning calorimetry) foi utilizada para determinar as principais transições térmicas como a temperatura de fusão cristalina (T<sub>m</sub>) e de transição vítrea (T<sub>g</sub>). As curvas de DSC foram obtidas utilizando um equipamento DSC 204 F1 da Netzsch, em atmosfera inerte de nitrogênio (20 mL min<sup>-1</sup>), utilizando cadinho de alumínio aberto. Como a borracha de PDMS tem a T<sub>m</sub> de -43°C<sup>45</sup>, à temperatura ambiente as amostras já se encontram no estado fundido, não sendo necessário apagar o efeito da história térmica. Portanto o ensaio de DSC foi realizado com somente uma corrida, resfriando a amostra da temperatura ambiente até -150°C, seguido de aquecimento de -150 a 25°C, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3.3 *Extração de cadeias de baixa massa molar*

As cadeias de LMW têm sido relatadas como uma das responsáveis pelas propriedades da borracha de PDMS, especialmente relacionadas à regeneração da superfície degradada bem como recuperação da hidrofobicidade. Por essa razão, foi avaliado o comportamento quando adicionado artificialmente cadeias de siloxanos de LMW (amostras Q3 e Q4). Além disso, foi realizado extração de cadeias de PDMS de LMW nas amostras, tanto formuladas em laboratório como comerciais, e essas amostras juntamente com amostras virgens foram submetidas ao envelhecimento para avaliar se havia alteração quando extraído previamente cadeias de LMW.

Estudos têm demonstrado que após o consumo dos compostos de LMW ocasionado pelos estresses elétricos e ambientais, a velocidade de degradação do polímero aumenta, alterando as propriedades do material<sup>8,13-15,22,28,29,32,44,79</sup>. Partindo dessa premissa, foi

realizado o ensaio de extração em todas as amostras, tanto formuladas em laboratório como comerciais, após diferentes tempos de envelhecimento, para avaliar o consumo e/ou formação das cadeias de LMW.

O procedimento consistiu em pesar corpos de prova de aproximadamente (20 x 20 x 2) mm e submetê-los à imersão em 50 mL de tolueno a temperatura ambiente por 72 horas. Após este período de imersão, as amostras foram retiradas do solvente e mantidas em ambiente livre de poeira, a temperatura ambiente para permitir que todo o solvente evaporasse, até massa constante, em seguida pesou-se novamente. A diferença da massa inicial ( $W_i$ ) e a massa da amostra seca após imersão e evaporação de todo solvente até massa constante ( $W_p$ ) indica a quantidade de cadeias de LMW extraída (equação 1).

$$\% \text{ LMW} = \frac{(W_i - W_p)}{W_i} 100 \% \quad (1)$$

Com o material extraído da amostra M8 não envelhecida foi evaporado o solvente em um evaporador rotativo, EEQ-9027 no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da UFPR para então ser realizado análise por espectroscopia na região do infravermelho em cristal de KBr e cromatografia de permeação em gel.

#### 4.2.3.4 Cromatografia de permeação em gel

As cadeias de LMW são componentes importantes da borracha de PDMS. O material extraído da amostra M8 sem envelhecimento, após evaporação do solvente, foi encaminhado para realização do ensaio de cromatografia de permeação em gel (GPC - gel permeation chromatography), no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros (São Leopoldo - RS), para obtenção da massa molar das cadeias extraídas. A análise foi feita em triplicata utilizando o tolueno como solvente, pois esse tem índice de refração significativamente mais alto, enquanto que o tetrahydrofurano é isorefrativo<sup>90</sup>. O detector utilizado foi por índice de refração, concentração da amostra de 210,0 mg mL<sup>-1</sup>, fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção de 200 µL e temperatura de 50°C. A coluna foi calibrada com padrões monodispersos de poliestireno na faixa de Mw 370 g mol<sup>-1</sup> e 45120 g mol<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3.5 Determinação da densidade de reticulação

As ligações cruzadas, além de introduzidas durante a reação de reticulação, podem ser formadas adicionalmente no processo de degradação<sup>91</sup>. A determinação experimental do grau de reticulação, normalmente, baseia-se na teoria de Flory-Rehner e usa o inchamento no equilíbrio, para o qual quanto maior for a densidade de ligações cruzadas, menor será o espaço disponível para a permeação do solvente<sup>85</sup>.

O grau de inchamento do polímero é influenciado pela interação polímero-solvente e no caso da borracha de PDMS o solvente mais utilizado é o tolueno que apresenta parâmetro de interação de Flory-Huggins (PDMS/Tolueno) de  $\chi = 0,465$  a 25°C<sup>24,26,45,92</sup>.

Para realização deste ensaio foram utilizados, concomitantemente, os mesmos corpos de prova do ensaio de extração de cadeias de LMW. O procedimento consistiu em submeter corpos de prova de aproximadamente (20 x 20 x 2) mm ao inchamento em 50 mL de tolueno a temperatura ambiente por 72 horas que, segundo a norma ASTM D6814 (2013), é o tempo em que é alcançado um grau de intumescimento de equilíbrio<sup>93</sup>. Após este período de imersão, foram retirados e o excesso de solvente removido da superfície da borracha, suavemente, com papel toalha, então pesou-se a borracha inchada ( $W_p + W_s$ ) para obtenção da massa do solvente absorvido pela borracha ( $W_s$ ). As amostras foram então mantidas em ambiente livre de poeira, a temperatura ambiente para permitir que todo o solvente evapore, até massa constante, em seguida pesou-se novamente. A massa da amostra seca após o inchamento foi considerada como a massa da amostra ( $W_p$ ) com o objetivo de desconsiderar os produtos extraíveis.

O grau de inchamento (S) foi calculado usando a equação (2):

$$S (\%) = \frac{W_s}{W_p} \times 100\% \quad (2)$$

A densidade de ligação cruzada foi obtida usando-se a equação de Flory-Rehner, que relaciona o inchamento com a densidade de reticulação, fornecida na equação (3):

$$-\left[\ln(1-v_p) + v_p + \chi v_p^2\right] = V_s \theta \left[ v_p^{1/3} - \frac{v_p}{2} \right] \quad (3)$$

$v_p$  é a fração volumétrica de polímero no estado de equilíbrio de inchamento;  $\chi$  é o parâmetro adimensional de interação polímero/solvente de Flory-Huggins;  $V_s$  é o volume molar do solvente ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ),  $\theta$  é a densidade de ligações cruzadas no elastômero ( $\text{mol cm}^{-3}$ ).

A fração  $v_p$  foi calculada pela equação (4):

$$v_p = \frac{\left(\frac{W_p}{\rho_p}\right)}{\left(\frac{W_p}{\rho_p}\right) + \left(\frac{W_s}{\rho_s}\right)} \quad (4)$$

$\rho_p$  é a massa específica da borracha seca e  $\rho_s$  a massa específica do solvente ( $0,871 \text{ g cm}^{-3}$ ).

A massa específica da borracha seca foi calculada pela equação (5):

$$\rho_p = \frac{W_p}{W_p + W_{ap}} \rho_s \quad (5)$$

$W_p$  é a massa da borracha seca e  $W_{ap}$  é a massa aparente, que é medida dentro da água, que vem da resultante entre o peso da borracha e o empuxo.

Para a determinação da massa específica da borracha foi utilizado um aparato montado sobre a balança analítica, que usa o princípio de Arquimedes para a determinação da massa específica do sólido. O aparato consiste de um suporte fixado sobre o centro da balança que sustenta um prato imerso na água, sobre o prato é colocado o corpo de prova.

A massa molar média dos segmentos entre os pontos de cruzamento intercadeias ( $M_c$ ) foi obtido pela equação (6).

$$M_c = \frac{\rho_p}{\theta} \quad (6)$$

#### 4.2.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, pelo método de reflectância total atenuada (FTIR-ATR - Fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflection), foi utilizada para caracterização das amostras e para acompanhar modificações químicas na superfície dos materiais poliméricos antes e durante o envelhecimento. Os ensaios foram realizados em um

espectrofotômetro de infravermelho com microscópio acoplado, micro-FTIR Bruker, modelo Lumos, em que as aquisições dos espectros foram feitas em 5 pontos na superfície dos corpos de prova, na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com 64 varreduras, utilizando um cristal de germânio.

#### 4.2.3.7 Dureza Shore A

A dureza está relacionada ao nível de entrecruzamento bem como ao teor de carga no material e o durômetro Shore é um dispositivo amplamente utilizado para determinar essa propriedade em elastômeros<sup>94</sup>. A dureza das amostras, antes e durante o envelhecimento foi medida em 5 pontos na superfície dos corpos de prova, após 5 segundos de penetração do indentador na amostra, com carga de 1 kg, em um durômetro Asker CL-150 - Shore A.

#### 4.2.3.8 Resistência mecânica

Com o objetivo de avaliar a influência do envelhecimento na resistência mecânica dos materiais, utilizou-se uma Máquina Universal de Ensaio Instron, modelo 33R4467. Os ensaios foram realizados pelo modo de tração, com velocidade de 100  $\text{mm min}^{-1}$ , utilizando uma célula de carga de 1 kN. Para cada grupo de avaliação, foram ensaiados cinco corpos de prova cortados no formato de gravata, nas dimensões do tipo IV da norma ASTM D638- 10, com espessura de 2 mm<sup>88</sup>.

#### 4.2.3.9 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS - energy dispersive X-ray spectroscopy) foi utilizada associada à microscopia eletrônica de varredura (SEM - scanning electron microscopy), para avaliar a composição elementar de uma área específica e comparar os resultados dos testes para diferentes áreas, com objetivo de estudar a relação entre aparência microestrutural e a composição elementar na superfície das amostras antes e durante o envelhecimento. Inicialmente as amostras foram metalizadas com ouro (20 mA por 120 segundos) em um metalizador Bal-Tec SCD 005. Os ensaios microscópicos foram realizados em um microscópio Tescan, modelo Veja 3 LMU, com voltagem de 20,0 kV. O mapeamento da superfície foi determinado utilizando um equipamento para microanálise química (EDS), Oxford, modelo X-ACT.

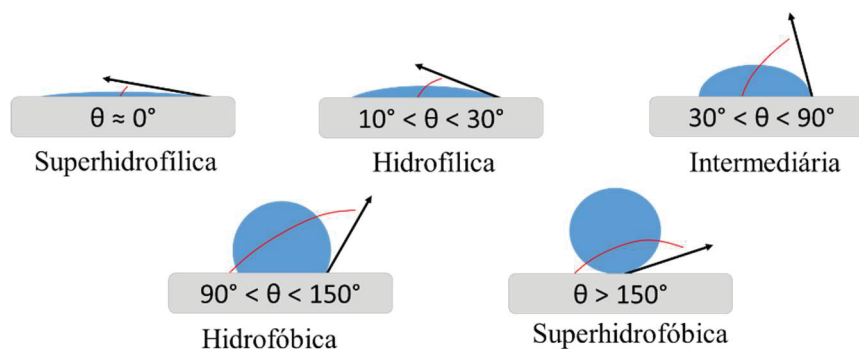
#### 4.2.3.10 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM - atomic force microscopy) foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície das amostras antes e durante o envelhecimento. Os ensaios foram realizados utilizando um microscópio de força atômica da Park Systems, modelo Park XE7, com cantiléver de não-contato de (125 x 30 x 4)  $\mu\text{m}$  (comprimento x largura x espessura), frequência de ressonância de 300 a 330 kHz, amplitude de 16,5 nm e força constante de  $24 \text{ N m}^{-1}$ .

#### 4.2.3.11 Determinação do ângulo de contato

Foi feita a avaliação da hidrofobicidade nas amostras antes e durante o envelhecimento pelo método do ângulo de contato, o qual consiste na medição do ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície da amostra de borracha de PDMS. Quanto maior for o ângulo, menor a interação da água com a superfície, e conseqüentemente, maior a hidrofobicidade <sup>10</sup>. Os ensaios foram realizados em um tensiômetro óptico Theta Lite, com uma micropipeta de 10  $\mu\text{L}$ , durante 10 segundos de contato da gota com a superfície. O ensaio foi realizado em cinco pontos na superfície. A relação dos ângulos com a hidrofobicidade está ilustrada na Figura 15.

FIGURA 15 -CLASSIFICAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE DA SUPERFÍCIE COM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE CONTATO.



FONTE: Adaptada de ABNT (2010) <sup>10</sup>.

#### 4.2.4 Técnicas utilizadas para estudo da degradação do isolador retirado de campo

O efeito da degradação no isolador que estava em campo foi avaliado por meio da retirada de corpos de prova em diferentes profundidades da saia, uma vez que não se tem material novo com a mesma composição que represente o material não envelhecido.



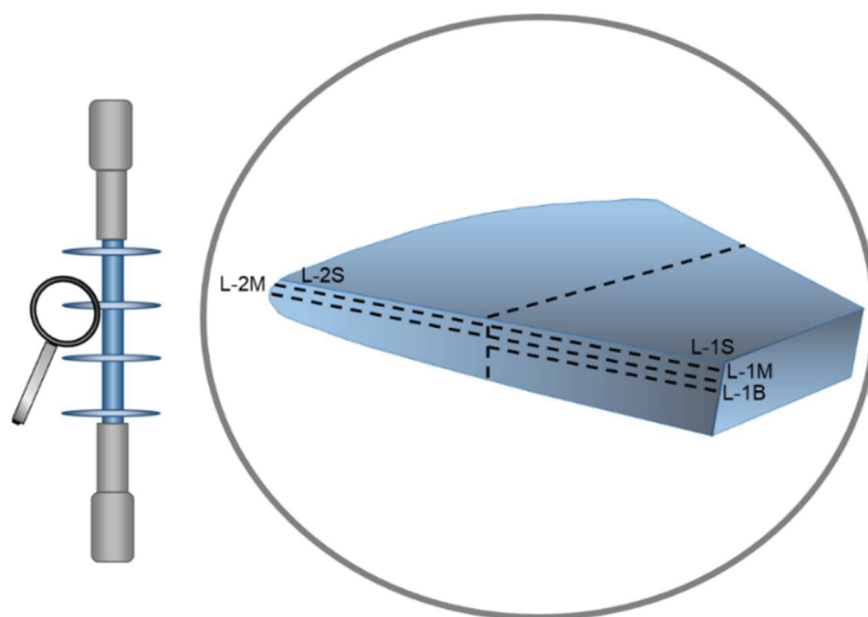
Os corpos de prova foram retirados de um isolador com revestimento de borracha de PDMS que atende a classe de tensão de 25 kV, fabricado em março de 2005, que estava em serviço em região litorânea durante 12 anos, onde era exposto a altos níveis de radiação ultravioleta, umidade e névoa salina. Com o objetivo de estudar a microestrutura da amostra envelhecida foi realizada a avaliação em perfil, em que foram cortados corpos de prova em diferentes profundidades a partir da superfície, cada camada com 0,10 mm de espessura. Os cortes foram feitos em um micrótomo Leica, modelo RM2165, a temperatura ambiente.

#### 4.2.4.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

O processo de envelhecimento causa, além de alterações na estrutura química, mudanças no movimento molecular do polímero, e estas podem ser monitoradas usando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR - nuclear magnetic resonance) <sup>24,26,91</sup>. Visto que a modalidade de NMR no domínio do tempo (TD - Time Domain), especialmente as técnicas de <sup>1</sup>H Double Quantum (<sup>1</sup>H DQ) e utilizando filtro dipolar Magic Sandwich Echo (DF-MSE - Dipolar Filtered Magic Sandwich Echo) têm demonstrado serem ferramentas poderosas para identificação de mudanças estruturais ocasionadas pela degradação, foram encaminhadas amostras para realização desses ensaios no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Para o ensaio de TD-NMR a saia do isolador foi dividida em duas partes, uma mais próxima do núcleo e outra mais próxima da borda externa. Três camadas sequenciais foram cortadas na região mais próxima do núcleo: uma externa, outra interna e uma intermediária entre essas duas. Duas camadas mais próximas da borda também foram cortadas. As amostras foram denominadas como L-XY, em que X representa as regiões da saia: X = 1 mais próxima do núcleo e X = 2, mais próxima da borda. As camadas foram distinguidas por Y = S (*surface*) superfície externa (mais exposta), Y = M (*middle*) intermediária e Y = B (*bulk*) interna (menos exposta), conforme Figura 16.

FIGURA 16 - DISPOSIÇÃO DOS CORTES NA SAIA DO ISOLADOR PARA ENSAIO DE TD-NMR.



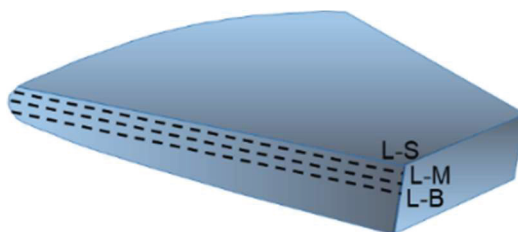
Os experimentos de NMR foram realizados em um espectrômetro de NMR Bruker Minispec mq20 operando em campo magnético de 0,5 T (observando o núcleo de  $^1\text{H}$  a 20 MHz) e utilizando uma sonda de temperatura variável com tempo morto de 11,5  $\mu\text{s}$ , pulsos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  com tempo de pulsos de 2,5 e 5  $\mu\text{s}$ , respectivamente. O tempo de espera entre aquisições para recuperação da magnetização foi de 2 s. O processamento do decaimento do sinal de FID e MSE-FID foi realizado usando os primeiros 200  $\mu\text{s}$  do decaimento para garantir a menor influência da inhomogeneidade do campo magnético. O tempo característico de decaimento devido a inhomogeneidade de campo foi de cerca de 1 ms. Os experimentos de MSE foram realizados com o tempo entre os pulsos de 2,5  $\mu\text{s}$  e ecos de 100  $\mu\text{s}$ . Os experimentos de DQ-NMR de  $^1\text{H}$  foram realizados utilizando 64 transientes e com tempos de evolução máximos de 15 ms. Experimentos de DF-MSE foram realizados com tempos de filtro dipolar de 40, 80 e 120  $\mu\text{s}$  e a temperatura variando de  $-80$  a  $0^\circ\text{C}$ . Todos os outros experimentos de NMR foram realizados a  $40^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.4.2 Análise térmica dinâmico-mecânica

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos por TD-NMR foram realizados ensaios por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA - dynamic mechanical thermal analysis) para estudar a degradação por meio da detecção dos processos de relaxação. Neste caso os corpos de prova precisaram ser cortados em fatias com pelo menos 20 mm de comprimento, por isso não foi possível retirar corpos de prova que representassem as duas

regiões, mais próxima do núcleo e mais próxima da borda. Nesse caso, três camadas foram avaliadas: superfície exposta (S), intermediária (M) e interna (B), conforme Figura 17, cada corpo de prova com aproximadamente 4 mm de largura e 0,10 mm de espessura

FIGURA 17 - DISPOSIÇÃO DOS CORTES NA SAIA DO ISOLADOR PARA ENSAIO DE DMTA.



As análises foram realizadas em um equipamento DMTA 242 Netzsch no modo de tração, na faixa de temperatura de  $-150$  a  $20^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ), com frequência de 1 Hz, força estática de 0,2 N e dinâmica de 1 N, amplitude de  $80\text{ }\mu\text{m}$  e taxa de aquecimento do forno de  $3,0^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em duas seções. Primeiramente, serão apresentados a caracterização e estudo das alterações promovidas pelo intemperismo artificial acelerado nas formulações desenvolvidas no laboratório e nas amostras comerciais e, em seguida, será apresentado o estudo realizado com a amostra L retirada de campo.

### 5.1 FORMULAÇÕES DESENVOLVIDAS NO LABORATÓRIO E MANTAS COMERCIAIS

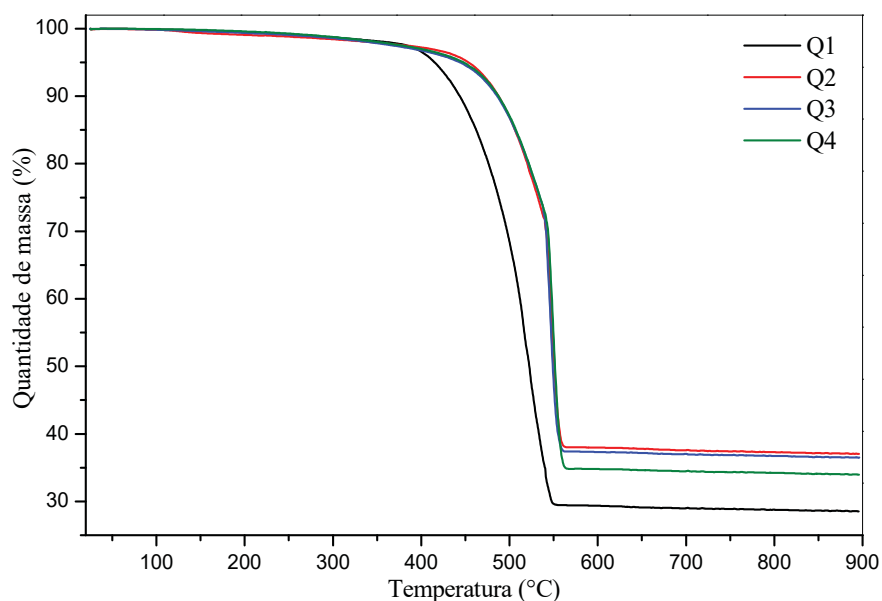
Nessa seção serão apresentados os resultados das amostras formuladas no laboratório (Q1, Q2, Q3 e Q4) e das mantas comerciais (M7 e M8), apresentadas nas Figuras 14 e 12, respectivamente.

A amostra Q1 é a referência, essa é composta apenas de PDMS reticulado, a amostra Q2: PDMS e sílica, Q3: PDMS, sílica e óleo de silicone e a amostra Q4: PDMS e óleo de silicone, conforme apresentado na Tabela 2.

#### 5.1.1 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica é uma característica muito importante para a borracha de silicone utilizada em isoladores na rede elétrica. Na Figura 18 está apresentada a sobreposição das curvas termogravimétricas que caracterizam a decomposição térmica das amostras Q1, Q2, Q3 e Q4 antes da exposição ao envelhecimento.

FIGURA 18 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS.



Observou-se que todas as amostras formuladas no laboratório se apresentaram estáveis até 350°C, demonstrando a boa estabilidade térmica do PDMS. A partir da temperatura de 350°C até 550°C ocorre a decomposição térmica do polímero. O resíduo remanescente é o dióxido de silício <sup>17,62,63,68,83</sup>.

A porcentagem de perda de massa e a massa residual apresentadas nas curvas termogravimétricas das amostras Q1, Q2, Q3 e Q4, estão apresentadas na Tabela 3.

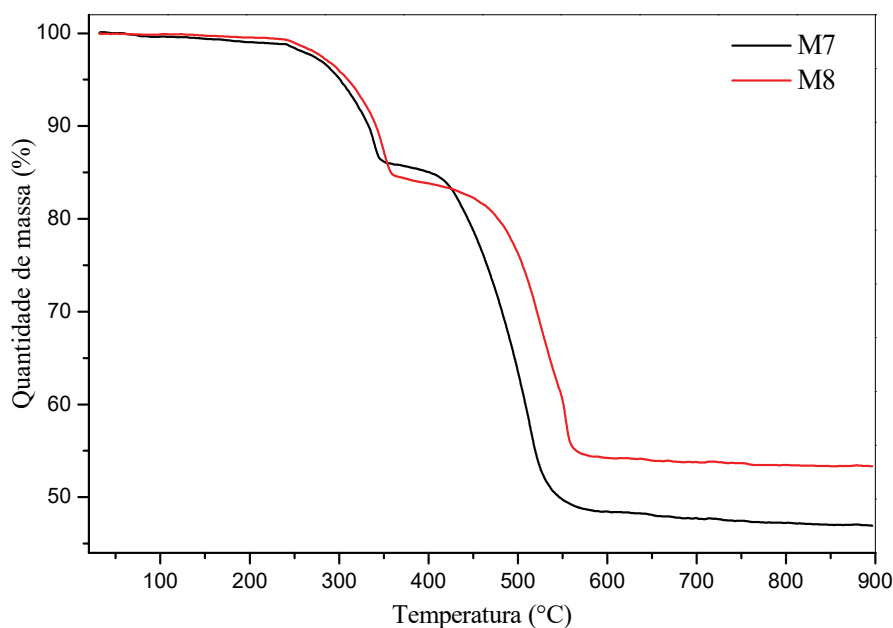
TABELA 3 - PERDA DE MASSA E MASSA RESIDUAL DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS.

Amostra	1ª Perda de massa	Massa residual
Q1	71,5	28,5
Q2	63,0	37,0
Q3	64,0	36,0
Q4	66,0	34,0

As amostras Q2 e Q3, nas quais foi adicionada sílica, apresentaram maior estabilidade térmica. Essas amostras também apresentaram maior teor de massa residual devido ao fato que soma-se ao óxido de silício formado na decomposição do PDMS, o óxido de silício adicionado como carga na composição <sup>62</sup>. Em conformidade, a amostra de PDMS puro, Q1, apresentou o maior teor de polímero.

Na Figura 19 está apresentada a sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras M7 e M8 antes da exposição ao envelhecimento.

FIGURA 19 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS.



A porcentagem de perda de massa e a massa residual apresentadas nas curvas termogravimétricas das amostras M7 e M8, estão apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4 - PERDAS DE MASSAS E MASSA RESIDUAL DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS.

Amostra	1ª Perda de massa	2ª Perda de massa	Massa residual
M7	13,5	39,5	47,0
M8	15,0	31,5	53,5

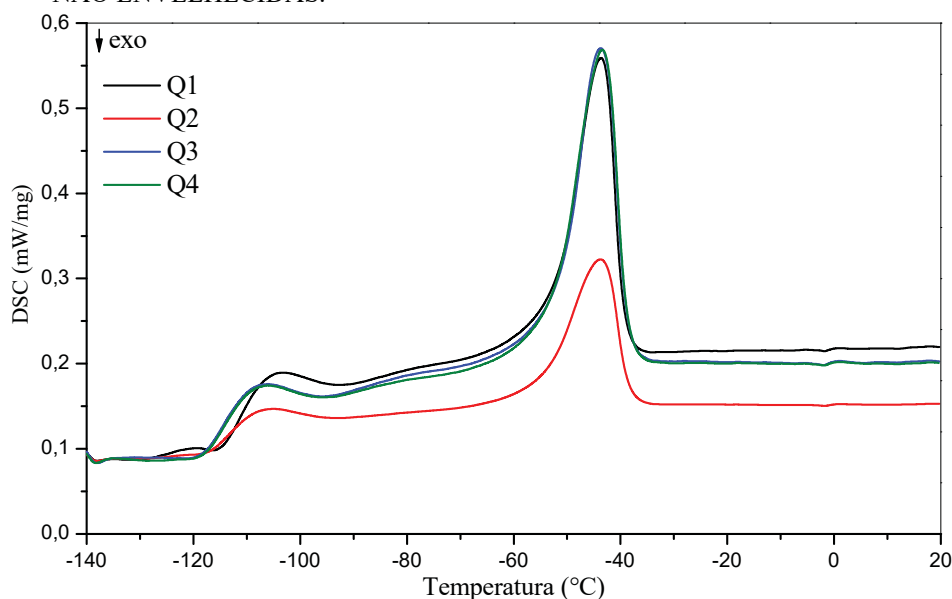
Diferente das amostras formuladas no laboratório, as amostras comerciais apresentaram duas perdas de massa, sendo a primeira, na faixa de 200 a 350°C, relacionada à reação endotérmica que resulta na perda de água do hidróxido de alumínio (ATH), utilizado para melhorar a resistência ao trilhamento elétrico e como agente retardante de chama<sup>7,63-66</sup>, nesta observou-se que a amostra M8 apresentou maior variação na perda de massa se comparado à amostra M7.

A amostra M8 apresentou maior massa residual que a amostra M7, que no caso das amostras comerciais representa o óxido de silício e o óxido de alumínio formado na decomposição da ATH, indicando que M8 contém maior teor de carga inorgânica na composição.

### 5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

Os perfis das curvas calorimétricas das formulações de PDMS antes da exposição ao envelhecimento estão apresentados na Figura 20.

FIGURA 20 - CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS POR DSC DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS.



Os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e da área do pico de fusão cristalina das formulações de PDMS estão apresentados na Tabela 5. O valor de  $T_g$  foi determinado pela inflexão da curva na região entre  $-120$  a  $-105^\circ\text{C}$  e a  $T_m$  foi determinada no ponto máximo do pico endotérmico.

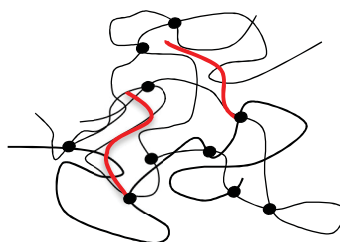
TABELA 5 - VALORES DA  $T_g$ ,  $T_m$  E ÁREA SOB O PICO DE FUSÃO DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS.

Amostra	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	Área sob o pico de fusão ( $\text{J g}^{-1}$ )
Q1	-113,0	-43,6	19,6
Q2	-113,5	-43,7	11,3
Q3	-113,8	-43,6	21,3
Q4	-113,8	-43,4	22,1

Pode-se verificar que a  $T_g$  está dentro dos valores já relatados de  $-110$  a  $-125^\circ\text{C}$ <sup>45</sup> e que as amostras não mostraram alteração significativa com a adição de sílica e/ou óleo de silicone<sup>45,72,95</sup>. A  $T_m$  também não foi alterada em função da adição de sílica e/ou óleo de silicone, e ficou em concordância com valores apresentados na literatura entre  $-40$  e  $45^\circ\text{C}$ <sup>43,45,96</sup>.

A amostra Q2 apresentou a menor área sob o pico de fusão cristalina, que é proporcional ao teor cristalino formado na amostra sob resfriamento. Essa diminuição na capacidade do polímero cristalizar deve-se às interações entre a sílica e as cadeias poliméricas, que diminui a mobilidade segmental como resultado do aumento do grau de entrecruzamento (item 5.1.6) e também pela diminuição da quantidade relativa de polímero na formulação<sup>43,61,96</sup>. Na amostra Q3 que contém sílica e óleo, a adição do óleo influenciou no sentido de facilitar a cristalização, pois diminui o grau de entrecruzamento pelo afastamento das cadeias e/ou por ser entrecruzado no lugar das cadeias longas (Figura 21), facilitando a mobilidade segmental das cadeias em baixas temperaturas. A amostra Q4 apresentou a maior cristalinidade, que é justificada pelo fato de não conter sílica, ou seja, tem maior quantidade relativa de material polimérico e também, devido a adição de óleo de silicone que facilita a cristalização.

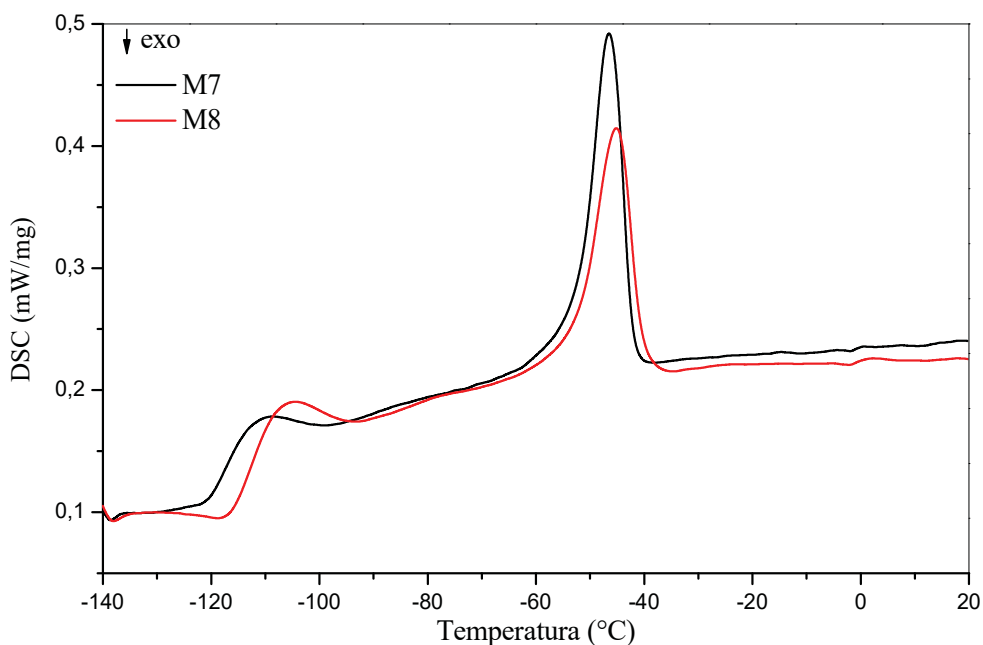
FIGURA 21 - CADEIAS DE BAIXA MASSA MOLAR (VERMELHAS) ENTRECruzADAS NO SISTEMA ELASTOMÉRICO.



FONTE: A autora (2019).

As amostras comerciais M7 e M8 apresentaram perfis semelhantes, a sobreposição das curvas calorimétricas está apresentada na Figura 22.

FIGURA 22 - CURVAS CALORIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS.



Na Tabela 6 estão apresentados os valores de Tg, de Tm e da área sob o pico de fusão cristalina das amostras M7 e M8.

TABELA 6 - VALORES DA Tg, Tm E ÁREA SOB O PICO DE FUSÃO DAS AMOSTRAS DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS.

Amostra	Tg (°C)	Tm (°C)	Área sob o pico de fusão (J g <sup>-1</sup> )
M7	-116,2	-46,6	12,3
M8	-111,7	-45,2	10,4



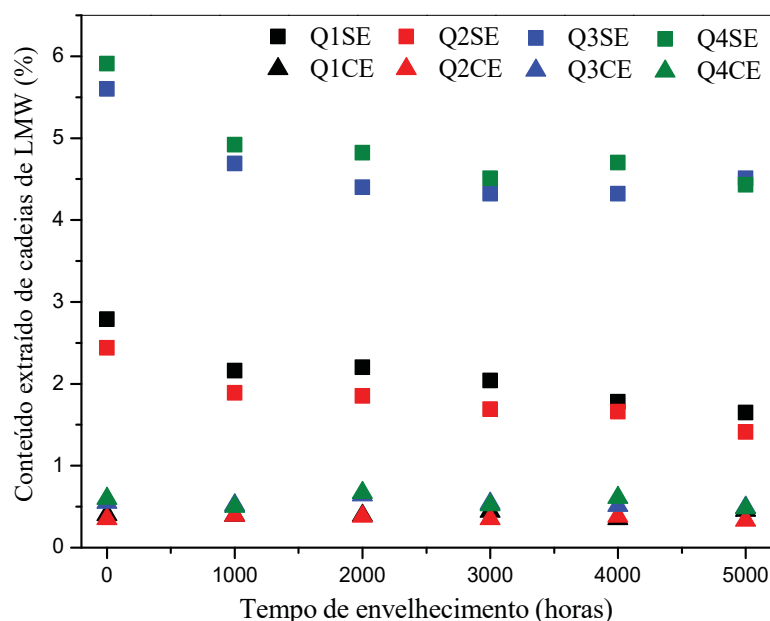
A  $T_g$  e a  $T_m$  ficaram em concordância com valores apresentados na literatura 43,45,72,95,96. Observou-se que as amostras comerciais apresentaram o teor cristalino sob resfriamento semelhante a amostra Q2, a qual tem sílica adicionada à composição, provavelmente porque essa é a amostra que mais se assemelha às comerciais. As amostras comerciais apresentaram  $T_m$  em temperaturas mais baixas que as amostras formuladas no laboratório, o que pode estar associado ao maior teor de carga e grau de entrecruzamento, que dificultam a formação de cristais maiores.

### 5.1.3 Extração de cadeias de baixa massa molar

Foi realizada a extração de siloxanos de LMW das amostras Q1, Q2, Q3 e Q4 antes do envelhecimento e estas, juntamente com amostras sem extração (virgens), foram colocadas na câmara de intemperismo artificial. As amostras sem extração prévia antes do envelhecimento foram denominadas de QXSE e as amostras que haviam sido submetidas à extração de QXCE, sendo X igual a 1, 2, 3 ou 4.

A cada 1000 horas de envelhecimento retiraram-se da câmara amostras sem extração (QXSE) e as respectivas amostras que haviam sido submetidas a extração antes do envelhecimento (QXCE) e realizou-se, dentre os outros ensaios que serão descritos na sequência, a extração após envelhecimento para avaliar o comportamento do conteúdo extraído de cadeias de LMW, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 23.

FIGURA 23 - CONTEÚDO EXTRAÍDO DE CADEIAS POLIMÉRICAS DE LMW DAS AMOSTRAS SEM EXTRAÇÃO (QXSE) E COM EXTRAÇÃO (QXCE), NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



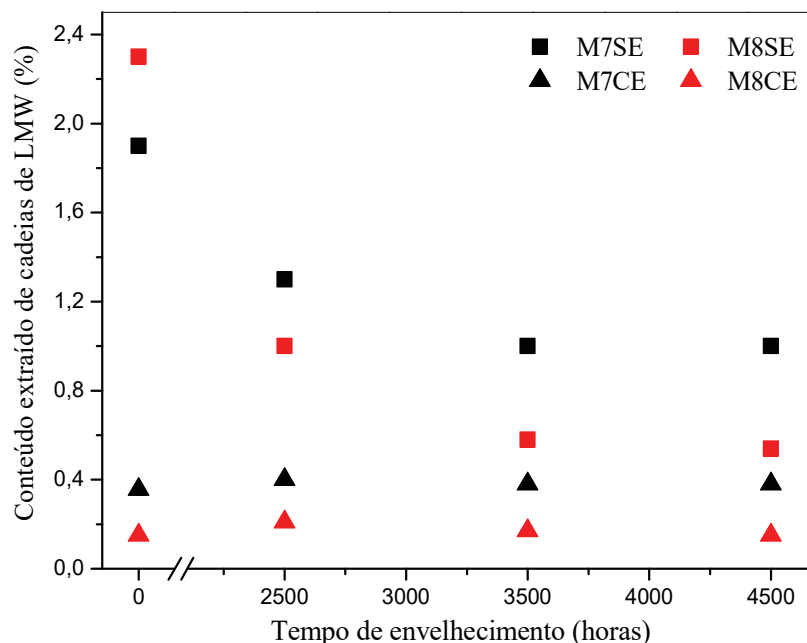
A amostra Q1SE apresenta somente silicone reticulado, ou seja, o conteúdo extraído está relacionado exclusivamente a cadeias de LMW livres que não foram entrecruzadas no sistema. A amostra Q2SE, na qual só foi adicionada sílica apresentou o menor conteúdo extraído devido à interação da sílica com o polímero, que dificulta a saída das cadeias de LMW. A amostra Q4SE que contém só óleo de silicone apresentou a maior quantidade extraída, que representa as cadeias de LMW livres e parte do óleo que foi adicionado e que não entrou no processo de reticulação. A amostra Q3SE que tem sílica e óleo apresentou teor extraído pouco menor que Q4SE devido à influência da sílica.

A eficiência da extração depende da quantidade de siloxanos com LMW presentes no meio <sup>4</sup>, esses compostos são indicados como uns dos responsáveis pelas propriedades de regeneração da superfície e de recuperação da hidrofobicidade de materiais de borracha de silicone e pode-se verificar que o conteúdo extraído após envelhecimento diminui para as amostras que não haviam sido submetidas à extração prévia, provavelmente, em função do consumo destes devido ao processo de entrecruzamento ou formação de compostos voláteis e/ou lixiviação dos mesmos <sup>8,13,15,79</sup>.

Nas amostras que haviam sido submetidas à extração prévia, observou-se que não houve aumento do conteúdo extraído de cadeias de LMW, indicando que durante esse tempo de envelhecimento não houve formação de compostos de LMW que pudesse ser mensurável pelo ensaio, ou o que foi formado nos processos de degradação pode ter sido lixiviado devido a ser formado na superfície do material. O conteúdo extraído foi, majoritariamente, resíduo da primeira extração, proveniente de cadeias de LMW que migraram do interior da amostra para a superfície.

Foi também realizada a extração de cadeias de LMW das amostras M7 e M8 antes do envelhecimento e estas, juntamente com amostras sem extração, foram colocadas na câmara de intemperismo artificial. A cada retirada de amostras (MXSE e MXCE) da câmara realizou-se a extração após envelhecimento para avaliar o teor extraído de cadeias poliméricas de LMW, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 24.

FIGURA 24 - CONTEÚDO EXTRAÍDO DE CADEIAS POLIMÉRICAS DE LMW DAS AMOSTRAS SEM EXTRAÇÃO (M7SE E M8SE) E COM EXTRAÇÃO (M7CE E M8CE), NÃO ENVELHECIDAS E APÓS DE 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



As amostras comerciais apresentaram comportamento semelhante das amostras formuladas em laboratório.

É relatado que materiais novos têm sempre certa quantidade de cadeias de LMW que são intrínsecas, as quais conferem a capacidade de regeneração da superfície e recuperação da hidrofobicidade, porém à medida que esses compostos de LMW são lixiviados e/ou consumidos, a borracha de silicone perde a propriedade de se autorregenerar. No entanto, se houver, durante o envelhecimento, a possibilidade de formação contínua de cadeias de LMW por mecanismos de cisão de cadeias, então o material poderá ainda recuperar suas propriedades por longos períodos de tempo <sup>79</sup>. Nesse sentido, esse ensaio também teve o objetivo de avaliar se ocorreria a formação de cadeias de LMW durante o envelhecimento, indicado pelo aumento do conteúdo extraído de amostras que haviam sido submetidas previamente à uma extração de cadeias de LMW (QXCE e MXCE), porém foi observado que até esse período de envelhecimento, o conteúdo extraído foi, majoritariamente, remanescente da primeira extração, e que não houve formação de cadeias de LMW em quantidade que pudesse ser mensurável nesse ensaio. Entretanto, tal processo não deve ser descartado porque parte desses compostos de LMW podem ter sido lixiviados e volatilizados durante o envelhecimento.

### 5.1.4 Cromatografia de permeação em gel e espectroscopia na região do infravermelho do material extraído da amostra M8

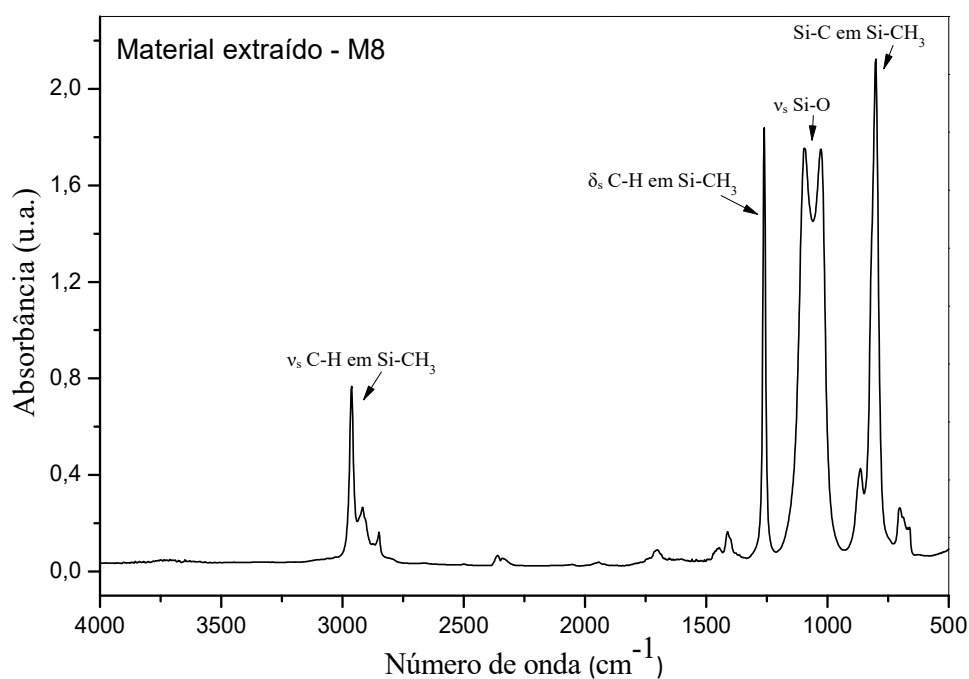
Na Tabela 7 estão apresentadas a massa molar ponderal média ( $\bar{M}_w$ ), a massa molar numérica média ( $\bar{M}_n$ ) e a polidispersividade ( $\mathcal{D}$ ) obtidos pela análise de GPC e na Figura 25 o espectro de FTIR realizado pelo método de transmitância com o material extraído da amostra M8 não envelhecida suportado em placa de KBr.

TABELA 7 -  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  E  $\mathcal{D}^*$  DO MATERIAL EXTRAÍDO DA AMOSTRA M8.

$\bar{M}_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	$\mathcal{D}^*$
23100	14100	1,6

$$* \mathcal{D} = \bar{M}_w / \bar{M}_n$$

FIGURA 25 - ESPECTRO DE FTIR OBTIDOS PARA O MATERIAL EXTRAÍDO DA AMOSTRA M8.

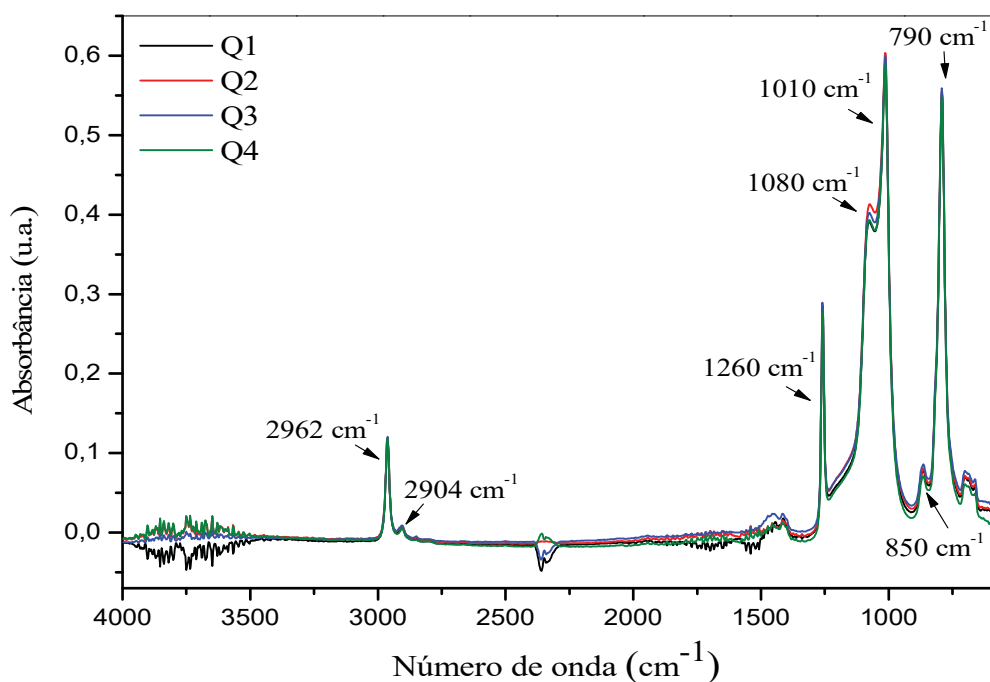


A massa molar ponderal média das cadeias que foram extraídas está de acordo com o que já foi relatado em estudos anteriores ( $<25000 \text{ g mol}^{-1}$ )<sup>13,97</sup> e o espectro de FTIR apresentou as bandas características do PDMS, descritas detalhadamente no item 5.1.5, confirmando que o produto extraído das amostras é constituído de cadeias de PDMS que não estavam entrecruzadas no sistema.

### 5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 26 são apresentados os espectros das amostras Q1, Q2, Q3 e Q4 não envelhecidas, obtidos pela média dos espectros de cinco pontos da superfície.

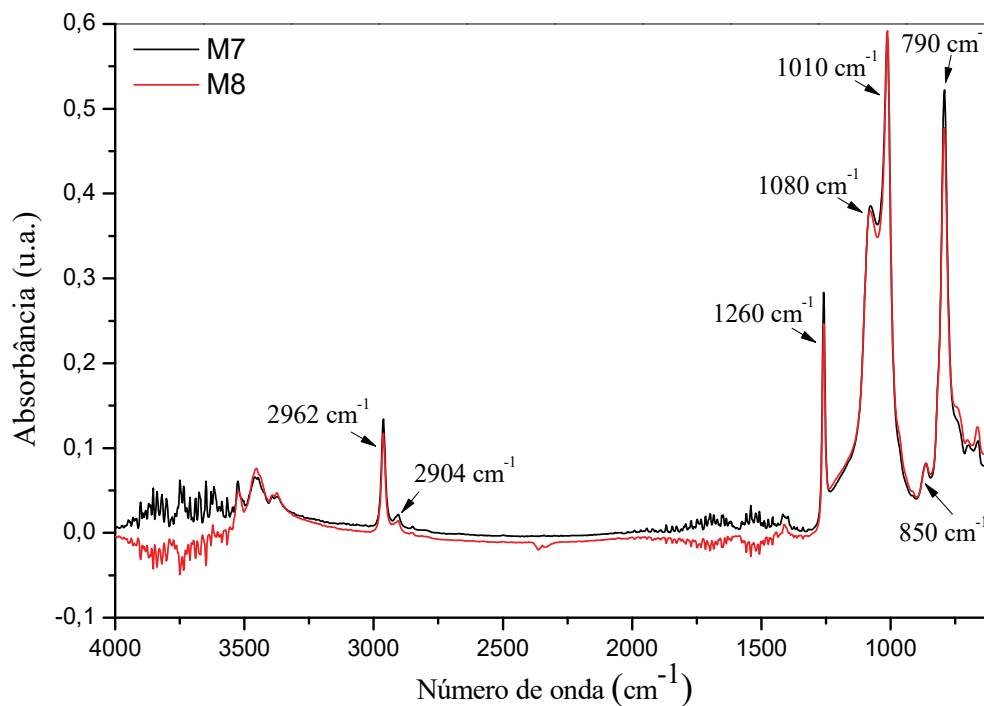
FIGURA 26 - ESPECTROS DE FTIR-ATR OBTIDOS DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4 NÃO ENVELHECIDAS.



Observa-se a grande semelhança entre os espectros, o que era esperado uma vez que o polímero é o mesmo nas quatro formulações, o PDMS. As duas bandas em 2962 e 2904  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento simétrico das ligações C-H nos grupos metila ligados aos silícios da cadeia polimérica do silicone. A banda em 1260  $\text{cm}^{-1}$  é relacionada com à deformação simétrica de ligações C-H em grupos Si-CH<sub>3</sub> e na região de 1226  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem absorções referentes ao estiramento das ligações Si-O-Si<sup>98</sup>. A região entre 1100 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , com maior evidência de uma banda em 1080  $\text{cm}^{-1}$  e outra em 1010  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída ao estiramento assimétrico das ligações Si-O na sílica e na cadeia principal do PDMS. Na região compreendida entre 870 e 850  $\text{cm}^{-1}$  aparecem bandas referentes ao estiramento de ligações Si-C em grupos Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, presentes nas extremidades das cadeias poliméricas. Já as absorções atribuídas ao estiramento das ligações Si-C e à deformação (*rocking*) das ligações C-H em grupos Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que ocorrem repetidamente nas cadeias, aparecem na região entre 840 e 780  $\text{cm}^{-1}$ <sup>3,22,30,43,84,101-108</sup>. Na região de 795  $\text{cm}^{-1}$  também ocorre a absorção atribuída ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si<sup>106,107</sup>.

Na Figura 27 são apresentados os espectros das amostras M7 e M8 não envelhecidas, obtidos pela média dos espectros de cinco pontos da superfície.

FIGURA 27 - ESPECTROS DE FTIR-ATR OBTIDOS DAS AMOSTRAS M7 E M8 NÃO ENVELHECIDAS.



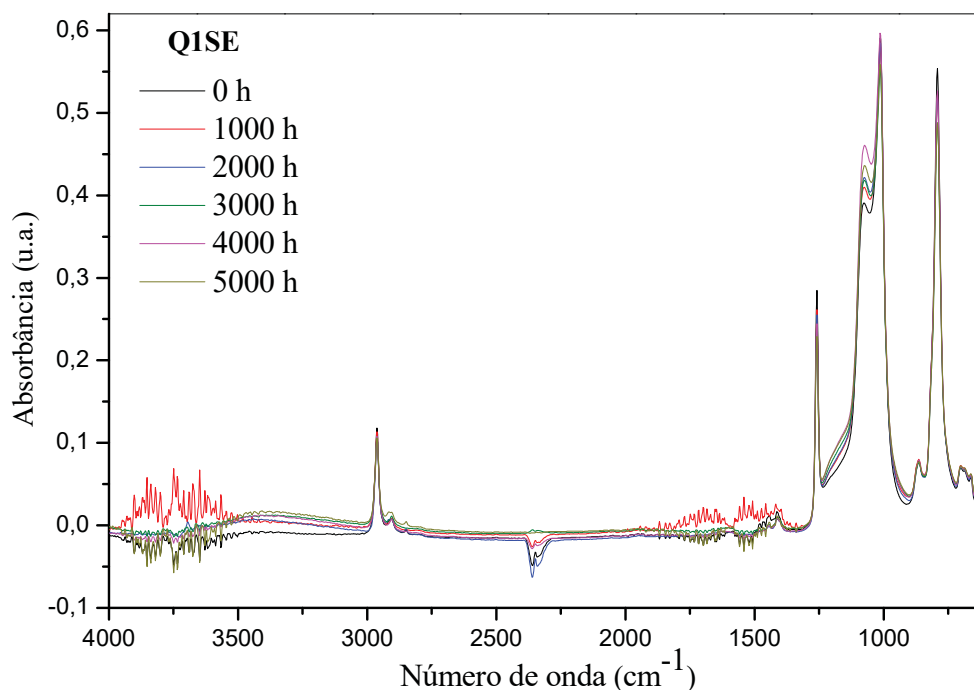
Observa-se a grande semelhança entre os espectros das duas amostras e destas com as formuladas em laboratório, o que era esperado uma vez que o polímero é o mesmo, e a principal carga utilizada é a sílica que apresenta bandas de absorção na mesma região que a cadeia principal do PDMS. Nas amostras comerciais as absorções na região entre 3700 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações OH provenientes do hidróxido de alumínio presente na formulação <sup>22</sup>.

Não houve diferença significativa entre as amostras sem extração prévia (QXSE e MXSE) e as respectivas amostras com extração (QXCE e MXCE), tanto nas amostras não envelhecidas (Figuras A1.1 e A1.2 do Apêndice 1) como após diferentes períodos de exposição, sendo assim, serão apresentados nessa seção apenas os resultados das amostras sem extração.

Foram realizados ensaios de FTIR-ATR nas amostras após diferentes tempos de envelhecimento na câmara de intemperismo artificial. Porém deve ser ressaltado que a avaliação semiquantitativa da composição de amostras de PDMS por FTIR é complicada, especialmente para amostras que contém sílica na composição, porque o dióxido de silício apresenta bandas de absorção em regiões que coincidem com as bandas relacionadas com a

cadeia principal do PDMS, dificultando a separação da influência da carga no processo de degradação. Com o objetivo de excluir a influência da sílica foi formulado a amostra Q1, que contém só PDMS e na Figura 28 estão apresentados os espectros da amostra Q1SE não envelhecida e após 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 horas de envelhecimento, obtidos com a média de cinco pontos na superfície.

FIGURA 28 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DA AMOSTRA Q1SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



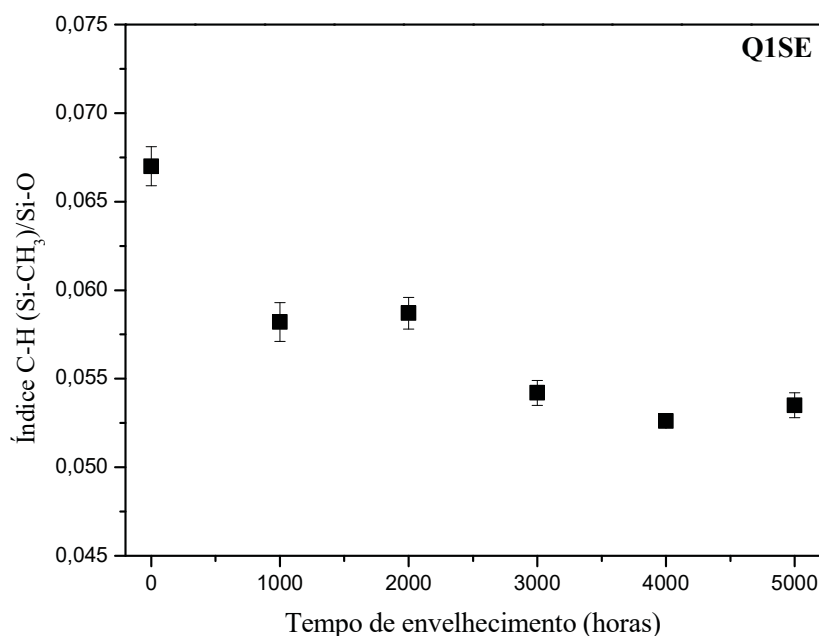
Observou-se alterações nas intensidades das bandas durante o envelhecimento. Entretanto, deve-se considerar que como os espectros foram obtidos por ATR, a intensidade das bandas depende do contato do cristal na amostra. Para normalizar os resultados visando eliminar a interferência do contato do cristal de ATR com a amostra, possibilitando assim a avaliação e comparação entre as amostras, é necessário obter razões entre áreas de bandas de interesse e uma banda que não se altera com o envelhecimento, porém, no caso do PDMS, todas as bandas podem sofrer alterações, tornando difícil a obtenção de um índice que traga informações semiquantitativas.

Como tentativa de se obter um índice que nos trouxesse informação do conteúdo de grupos orgânicos no sistema e que diminuísse interferências indesejadas foram obtidas as áreas da banda entre 3010 e 2870  $\text{cm}^{-1}$  que são relacionadas às ligações C-H em grupos metila ligados a cadeia principal, e que não coincide com as absorções da ligação Si-O, e a área das bandas na região entre 1200 e 900  $\text{cm}^{-1}$  relacionada à ligação Si-O da cadeia

principal e/ou da ligação cruzada formada durante envelhecimento. Foi obtida a área das bandas de interesse dos cinco espectros da amostra Q1SE não envelhecida e das amostras após cada período de envelhecimento na câmara de intemperismo artificial. Após a obtenção dessas áreas, calculou-se o índice C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O (equação (7)), os resultados estão apresentados na Figura 29.

$$\text{Índice C-H (Si-CH}_3\text{)/Si-O} = \frac{\text{Área das banda na região entre } 3010 \text{ e } 2870 \text{ cm}^{-1}}{\text{Área das bandas na região entre } 1200 \text{ e } 900 \text{ cm}^{-1}} \quad (7)$$

FIGURA 29 - ÍNDICE C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O OBTIDO PARA A AMOSTRA Q1SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

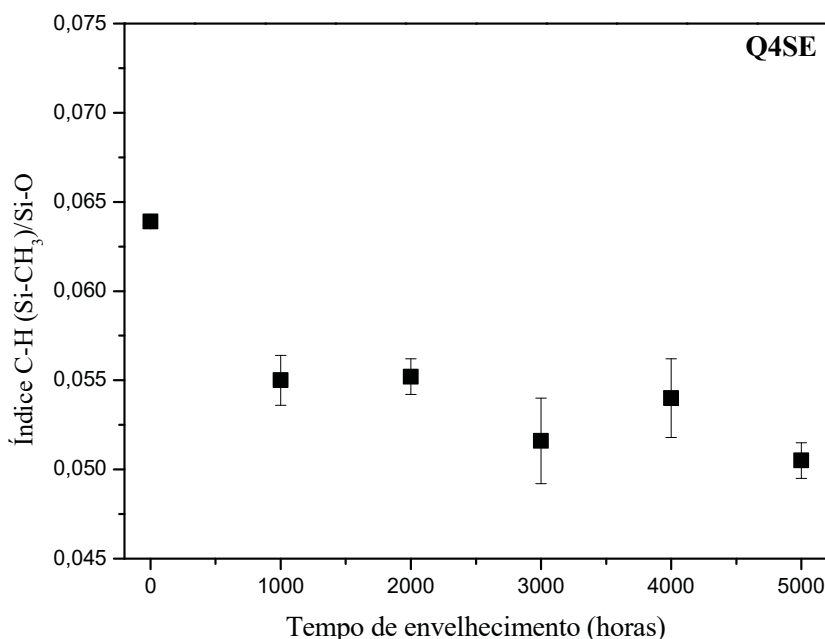


Observou-se diminuição do conteúdo de ligações C-H na superfície do material durante envelhecimento, indicando perda de grupos metila, o que caracteriza um dos mecanismos de degradação do PDMS, justificado pela quebra de ligações Si-CH<sub>3</sub> e formação de ligações cruzadas Si-O-Si<sup>22,28,29</sup>.

O mesmo tratamento foi realizado com os espectros da amostra Q4SE (Figura A1.5 do Apêndice 1), na qual também não contém sílica, mas foi adicionado óleo de silicone, os resultados estão apresentados na Figura 30.



FIGURA 30 - ÍNDICE C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O OBTIDO PARA A AMOSTRA Q4SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



Observou-se que a amostra Q4SE apresentou diminuição do conteúdo de ligações C-H na superfície do material até 2000 horas de envelhecimento, seguido de estabilização até 5000 horas. O comportamento pode ser justificado pela migração das cadeias livres do óleo do interior para a superfície da amostra.

O tratamento dos espectros das amostras Q2SE e Q3SE (Figuras A1.3 e A1.4 do Apêndice 1) também foi realizado, os resultados apresentaram comportamentos semelhantes à amostra Q1SE, porém deve ser lembrado que no caso dessas amostras há a influência da exposição da sílica na superfície. Os resultados do índice C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O, para as amostras Q2SE e Q3SE estão apresentados nas Figuras A1.6 e A1.7 do Apêndice 1.

Os espectros das amostras comerciais M7SE e M8SE durante o envelhecimento estão apresentados nas Figuras A1.8 e A1.9 do Apêndice 1, respectivamente. Também foi calculado o índice C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O para essas amostras, e os resultados (Figuras A1.10 e A1.11 do Apêndice 1) também mostraram diminuição do conteúdo de ligações C-H, porém, como comentado para as amostras Q2 e Q3, nas amostras comerciais há a influência da exposição da sílica na superfície.

Deve-se fazer uma ressalva que a avaliação por FTIR-ATR é complicada porque não se pode considerar quantitativo apenas pelas relações diferentes de intensidade das bandas, pois no método de ATR a intensidade depende do contato do cristal na amostra, além de que nas amostras em que é adicionado sílica (SiO<sub>2</sub>), devido a semelhança estrutural com a cadeia principal do PDMS constituída de ligações Si-O alternadas, as bandas de absorção de ambas

coincidem sendo difícil separar a contribuição da carga no processo de degradação, ou seja, quanto maior for o teor de sílica exposta menor será o valor do índice, e não necessariamente indica que ocorreu maior remoção dos grupos laterais.

### 5.1.6 Determinação de densidade de reticulação

As ligações cruzadas, além de introduzidas durante a reação de reticulação, podem ser formadas adicionalmente no processo de degradação<sup>91</sup>. A determinação experimental do grau de reticulação, normalmente, baseia-se na teoria de Flory-Rehner e usa o inchamento no equilíbrio, para o qual quanto maior for a densidade de ligações cruzadas, menor será o espaço disponível para a permeação do solvente<sup>85</sup>.

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados da determinação do grau de inchamento e da massa molar média entre pontos de reticulação, das amostras Q1SE, Q2SE, Q3SE e Q4SE, não envelhecidas.

TABELA 8 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS Q1SE, Q2SE, Q3SE E Q4SE NÃO ENVELHECIDAS.

Amostra	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )
Q1SE	194,0	6370
Q2SE	171,0	5380
Q3SE	191,0	6500
Q4SE	219,0	7950

Sistemas elastoméricos com maior densidade de ligações cruzadas apresentam menos espaços livres para a permeação do solvente, apresentando menor grau de inchamento. Isso pode ser observado experimentalmente comparando a amostra Q2SE, na qual foi adicionado sílica, em que mostrou aumento significativo da densidade de reticulação, observado pela diminuição de  $M_c$ , em comparação a amostra Q1SE e, consequentemente, menor grau de inchamento, confirmando o resultado obtido pelo ensaio de DSC (Figura 20). Isso se deve, especialmente, à interação da sílica com o polímero que pode ocorrer durante o processamento, formando uma espécie de entrecruzamento físico<sup>9</sup>. A amostra Q4SE, apresentou a maior massa molar entre os pontos de reticulação e, consequentemente, maior grau de inchamento, comportamento promovido pela adição do óleo de silicone que atua como plastificante, afastando as cadeias e que também pode ter sido reticulado no lugar de cadeias poliméricas maiores, visto que a estrutura química é a

mesma. A amostra Q3SE, apresentou resultados semelhantes à amostra Q1SE devido ao equilíbrio promovido pela presença de ambos, sílica e óleo de silicone.

Com o objetivo de avaliar a influência do processo de intemperismo acelerado, foi realizado este ensaio nas amostras Q1, Q2, Q3 e Q4, sem e com extração (QXSE e QXCE, respectivamente), retiradas após 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 horas, porém não foram observadas alterações significativas durante o envelhecimento, provavelmente devido ao fato que a degradação em que as amostras são submetidas na câmara ocorre superficialmente e o método do inchamento avalia a amostra como um todo, incluindo o *bulk*. Os resultados podem ser visualizados no Apêndice 2, nas Tabelas A2.1 e A2.4.

Nas Tabelas 9 e 10 estão apresentados os resultados do grau de inchamento e da massa molar média entre os pontos de reticulação para as amostras M7 e M8, sem extração e com extração de cadeias de LMW, não envelhecidas e após 2500, 3500 e 4500 horas de envelhecimento.

TABELA 9 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS M7SE E M7CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

Tempo (h)	M7SE		M7CE	
	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )
0	88,0	2720	88,0	2710
2500	85,0	2600	84,0	2550
3500	85,0	2600	84,5	2570
4500	85,0	2600	83,0	2510

TABELA 10 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS M8SE E M8CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

Tempo (h)	M8SE		M8CE	
	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )
0	59,0	1600	59,0	1600
2500	56,0	1480	55,0	1440
3500	55,0	1440	55,0	1440
4500	55,0	1440	54,0	1400

As amostras M8SE e M8CE apresentaram menor grau de inchamento que as amostras M7SE e M7CE. Este fato está relacionado com o maior grau de entrecruzamento, e ao maior teor de carga no sistema. Os resultados mostraram que após 2500 horas de

envelhecimento, ocorreu aumento do grau de reticulação em todas as amostras, dificultando a difusão do solvente entre as cadeias poliméricas, indicando que o processo de entrecruzamento pode estar ocorrendo no material comercial. Esse aumento da densidade de ligação cruzadas em 2500 horas de envelhecimento também pode estar associado a uma pós cura do material que ocorreu devido a temperatura e tempo na câmara de intemperismo, visto que a penetração da radiação na amostra é de poucos micrometros e não afetaria de forma tão significativa toda espessura da amostra.

### 5.1.7 Dureza Shore A

Os resultados da dureza obtidos com a média de cinco pontos da superfície das amostras Q1, Q2, Q3 e Q4, sem extração prévia e com extração (QXSE e QXCE, respectivamente), antes e durante envelhecimento estão apresentados nas Figuras 31 e 32.

FIGURA 31 - DUREZA SHORE A DAS AMOSTRAS Q1SE, Q2SE, Q3SE E Q4SE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

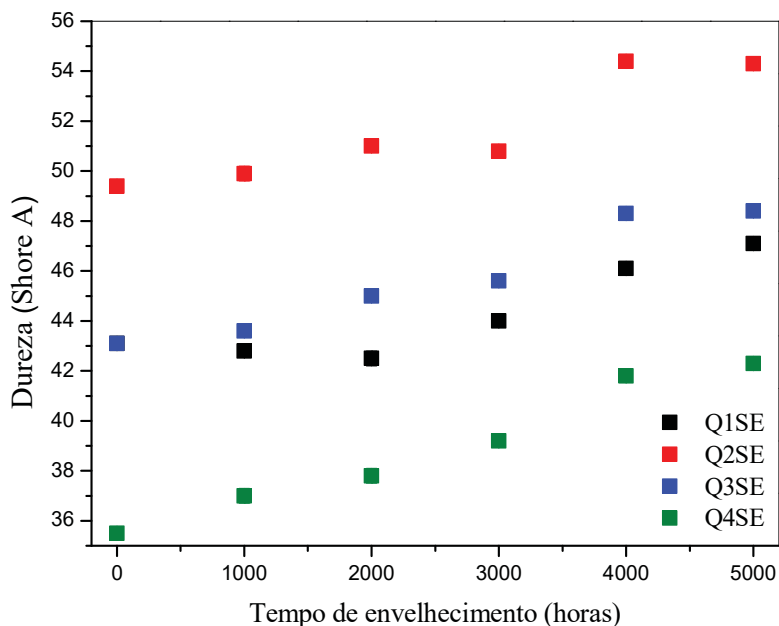
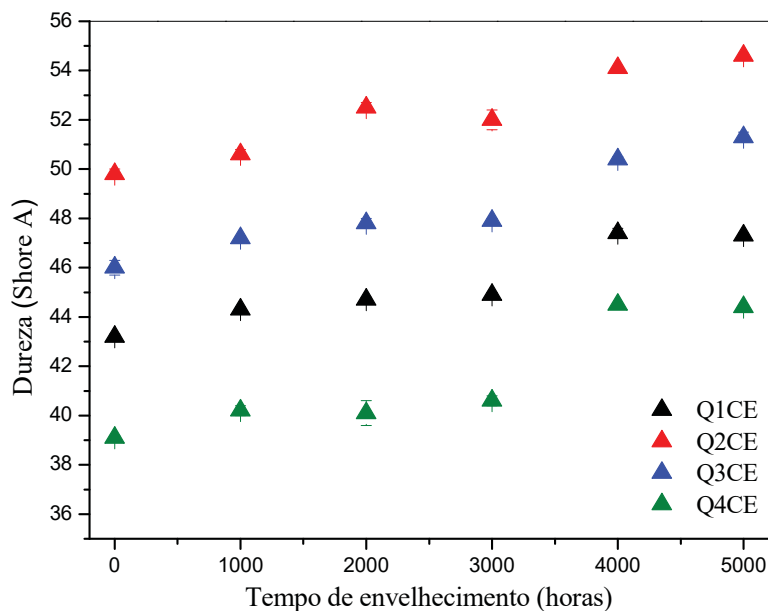


FIGURA 32 - DUREZA SHORE A DAS AMOSTRAS Q1CE, Q2CE, Q3CE E Q4CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



Nas amostras Q3CE e Q4CE antes do envelhecimento, pode-se verificar que a dureza dos compostos de PDMS foi superior a dureza dos respectivos compostos sem extração, Q3SE e Q4SE, devido à remoção de parte do óleo de silicone adicionado na formulação.

Comparando as formulações antes do envelhecimento, observou-se que as amostras Q2SE e Q2CE apresentaram-se as mais rígidas, o que está relacionado ao maior grau de entrecruzamento e a adição de carga reforçante <sup>48</sup>. A amostra Q3SE apresentou dureza semelhante às amostras Q1SE e Q1CE devido à presença de óleo de silicone que não foi extraído. A amostra Q3CE apresentou dureza sutilmente maior que as amostras Q1SE e Q1CE, devido ao efeito reforçante da sílica, porém o comportamento foi equilibrado pela presença do óleo de silicone na sua composição, o qual, mesmo com a extração prévia, tem seu papel durante o processamento. As amostras Q4SE e Q4CE, sem sílica e com óleo de silicone, apresentaram as menores durezas dentre todas as amostras devido ao menor grau de ligações cruzadas, promovido pelo óleo de silicone.

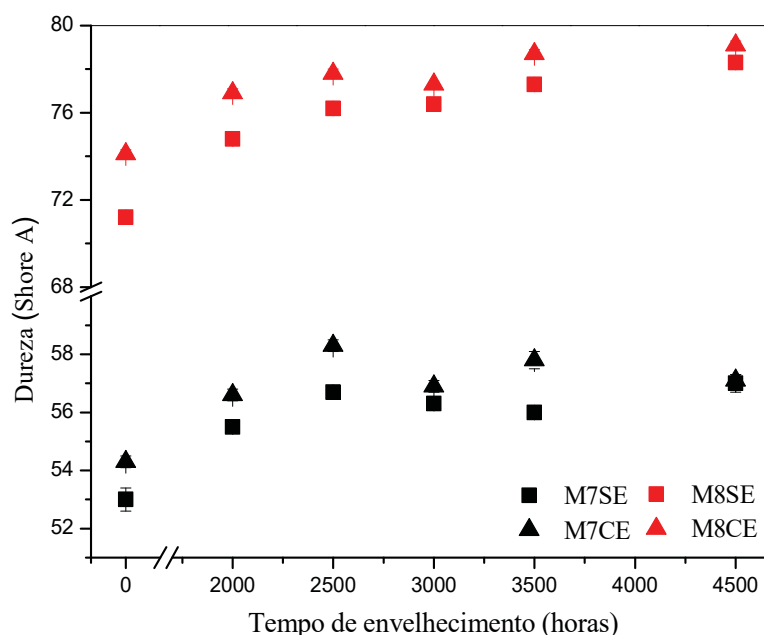
Durante o envelhecimento, claramente, as amostras Q3CE e Q4CE, e mais sutilmente Q1CE e Q2CE, apresentaram maior dureza do que as respectivas amostras sem extração o que mostra que os compostos de LMW extraídos influenciam no comportamento do material.

A formação de ligações cruzadas aumenta a dureza dos materiais poliméricos <sup>22,63</sup>. Portanto, é provável que o aumento observado na dureza das amostras durante envelhecimento, tenha ocorrido em função de processos de degradação que aumentam o grau

de ligações cruzadas na superfície do material e/ou pela lixiviação das cadeias de LMW que atuam como plastificante. Nas amostras Q2SE, Q2CE, Q3SE e Q3CE, as quais contém sílica na composição, o aumento da dureza durante o envelhecimento também pode ter influência da exposição da carga na superfície.

Os resultados do ensaio de dureza para as amostras comerciais M7SE, M7CE, M8SE e M8CE, estão apresentados na Figura 33.

FIGURA 33 - DUREZA SHORE A DAS AMOSTRAS M7SE, M7CE, M8SE E M8CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



As amostras comerciais apresentaram-se mais rígidas que as amostras formuladas em laboratório, devido ao maior grau de entrecruzamento e teor de cargas no material.

Observou-se que as amostras M8SE e M8CE são mais rígidas que as amostras M7SE e M7CE, que se deve ao maior grau de entrecruzamento, bem como ao maior teor de carga inorgânica<sup>48</sup>. Observou-se que as amostras comerciais que foram submetidas a extração de cadeias de LMW também apresentaram maior dureza, devido à remoção dos compostos que atuam como plastificantes no material, comentado anteriormente.

Todas as amostras comerciais apresentaram aumento significativo da dureza até 2500 horas de envelhecimento comparado as amostras não envelhecidas. Após 3000 horas a dureza das amostras M8SE e M8CE continuaram aumentando, devido ao maior teor de carga, enquanto que as amostras M7SE e M7CE não apresentaram alteração significativa. O aumento observado na dureza, como comentado para as amostras Q, pode ser atribuído ao

aumento da densidade de reticulação, observado nas Tabelas 9 e 10, indicando a ocorrência de prováveis mecanismos de degradação que levam ao aumento do grau de entrecruzamento entre as cadeias do polímero na superfície do material, além da exposição de carga na superfície.

### 5.1.8 Resistência mecânica

A resistência mecânica das amostras comerciais M7 e M8, sem extração e com extração de cadeias de baixa massa molar (MXSE e MXCE), foi avaliada pelo modo de tração. A resposta dos materiais no ensaio de tração foi avaliada por meio da deformação na ruptura e do módulo de elasticidade a 300 % de deformação.

O módulo de Young das amostras M7SE, M7CE, M8SE e M8CE, não envelhecidas e durante o envelhecimento, obtido pela média dos resultados de cinco corpos de prova, estão apresentadas nas Figuras 34 e 35.

FIGURA 34 - MÓDULO DE YOUNG DAS AMOSTRAS M7SE E M7CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

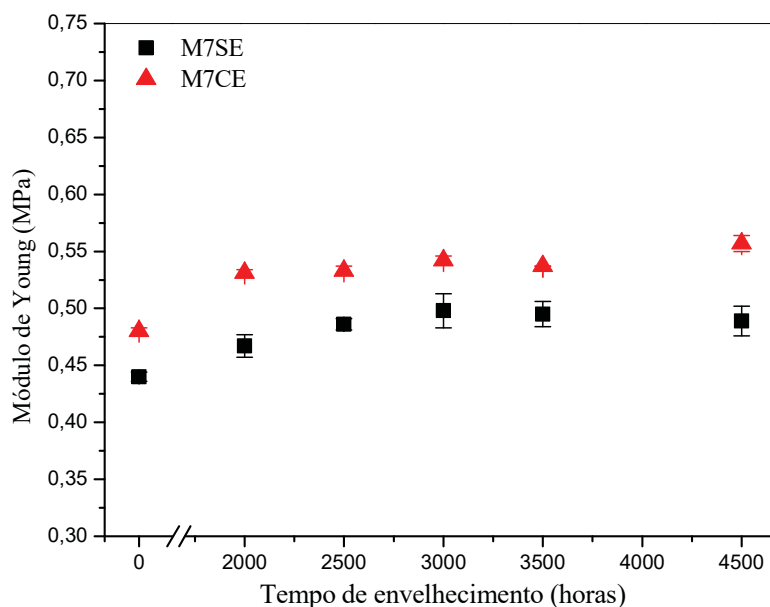
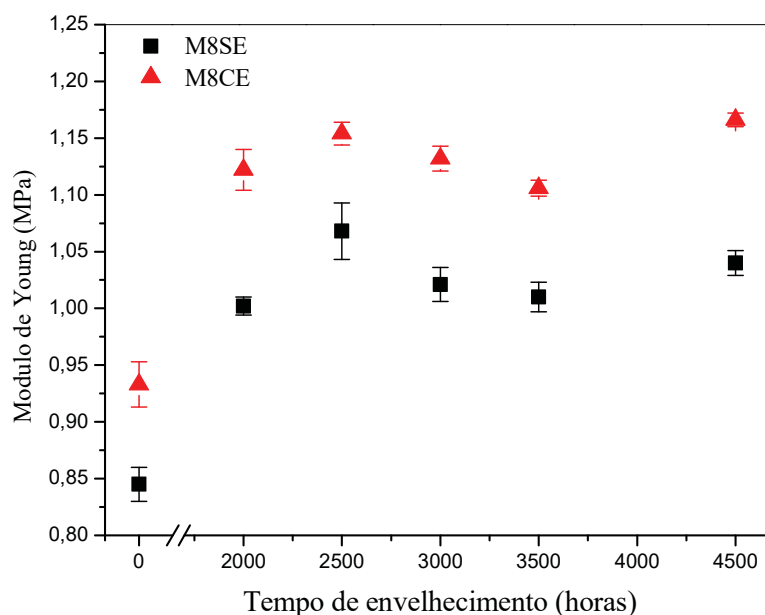


FIGURA 35 - MÓDULO DE YOUNG DAS AMOSTRAS M8SE E M8CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



O módulo de Young ( $E = \sigma/\epsilon$ ) é diretamente proporcional a rigidez do material e os baixos módulos apresentados pelos elastômeros de silicone são resultado da excepcional flexibilidade das cadeias de siloxano e da baixa interação entre as cadeias do PDMS no sistema elastomérico (van der Waals) <sup>108</sup>.

As amostras M7CE e M8CE, as quais foram submetidas à extração de cadeias de LMW, apresentaram-se mais rígidas do que as respectivas amostras sem extração, o que é justificado pela remoção de compostos que atuam como plastificantes.

As amostras M8SE e M8CE apresentaram-se mais rígidas do que as amostras M7SE e M7CE, o que está relacionado ao maior grau de entrecruzamento e teor de carga inorgânica <sup>35,43,48,56</sup>. Observou-se também aumento do módulo de Young para todas as amostras que foram submetidas ao envelhecimento até 2500 horas, indicando aumento de rigidez das amostras com o envelhecimento, que pode ser atribuído à ocorrência de prováveis mecanismos que levam ao aumento do grau de entrecruzamento entre as cadeias no polímero <sup>6,83</sup>, que corroboram com os resultados da densidade de reticulação e dureza apresentado para as amostras nos itens 5.1.6 e 5.1.7, respectivamente. Entretanto, após 3000 horas a alteração não foi significativa. Essa alteração mais acentuada até 2500 horas, como já relatado anteriormente, também pode estar associado à uma pós cura do material.

Os resultados da deformação na ruptura das amostras comerciais, não envelhecidas e durante envelhecimento, obtidos pela média dos resultados de cinco corpos de prova, estão apresentadas nas Figuras 36 e 37.



FIGURA 36 - DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DAS AMOSTRAS M7SE E M7CE, NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

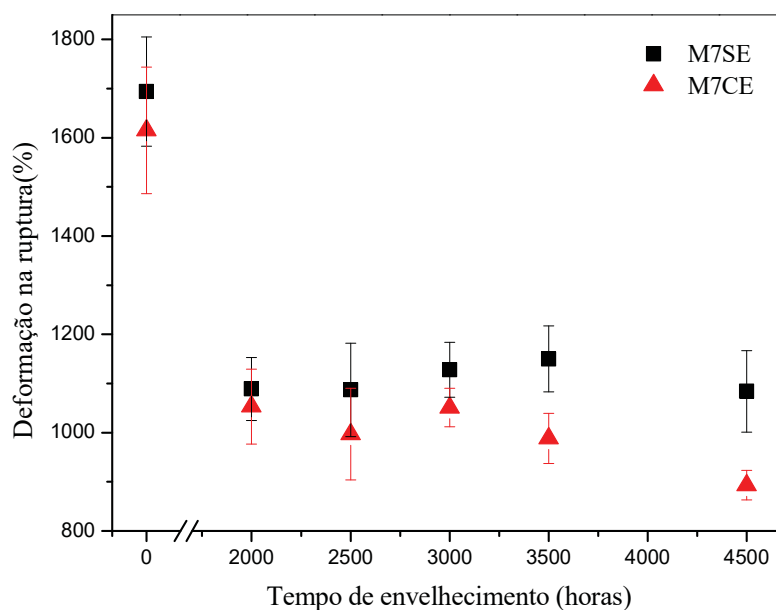
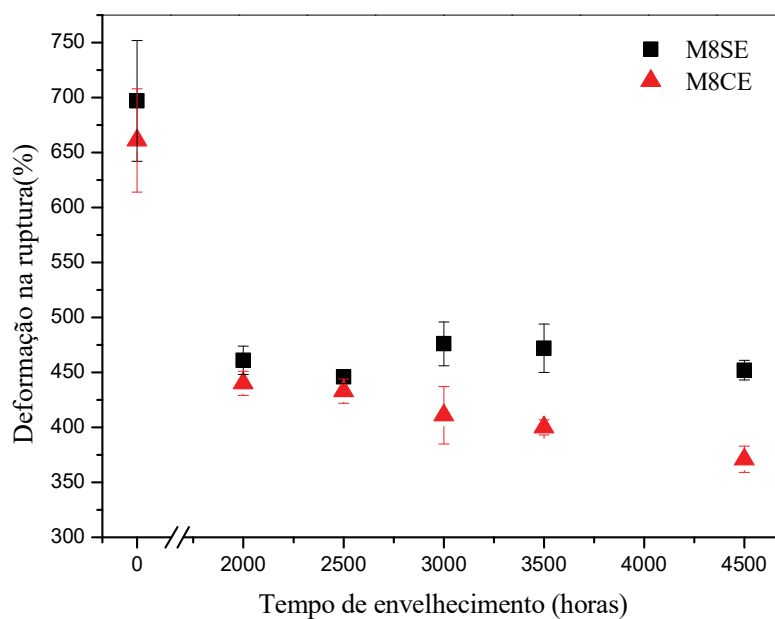


FIGURA 37 - DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DAS AMOSTRAS M8SE E M8CE, NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



As amostras que foram submetidas à extração prévia de cadeias de LMW apresentaram menor deformação na ruptura do que as respectivas amostras sem extração. Essa diferença está relacionada com a extração de compostos de LMW que atuam como plastificante.

Houve diminuição da deformação na ruptura após 2000 horas de envelhecimento para todas as amostras avaliadas. Observou-se que o rompimento da amostra M7SE após

2000 horas de envelhecimento ocorreu com deformação 36 % menor do que a amostra não envelhecida e para a amostra M8SE com 34 % menor. Como já comentado anteriormente, esse comportamento mais frágil é indicativo de aumento do grau de entrecruzamento entre as cadeias no polímero, mas essa alteração mais acentuada até 2000 horas seguido de estabilização também pode estar associado à uma pós cura do material.

### 5.1.9 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Na Figura 38 estão apresentadas as micrografias da superfície da amostra Q1SE, não envelhecidas e depois de 2000, 4000 e 5000 horas de envelhecimento, com aumento de 1000 vezes, e na Figura 39, está apresentado as respectivas composições elementares, da amostra não envelhecida e após 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 horas de envelhecimento.

FIGURA 38 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q1SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

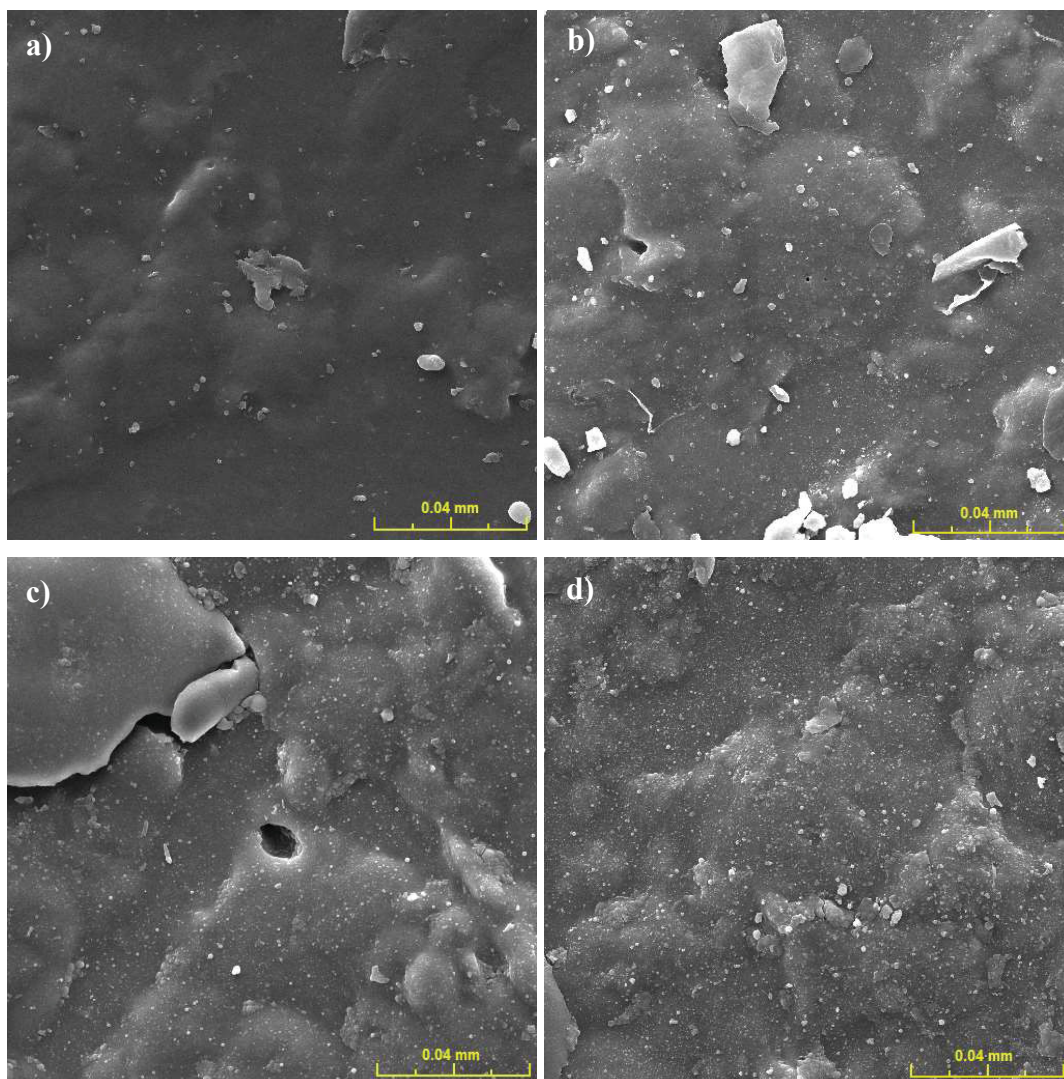
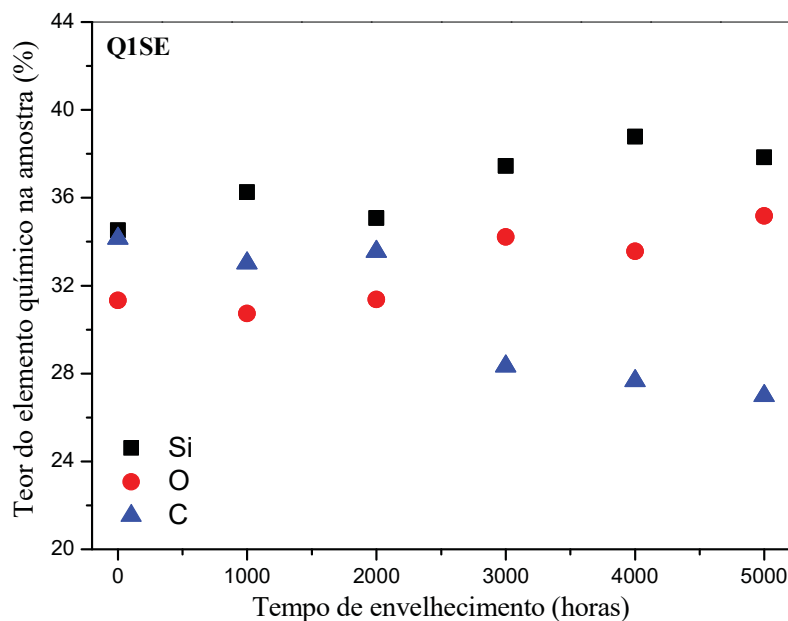


FIGURA 39 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q1SE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



Nas micrografias da amostra Q1SE, compostas apenas de PDMS reticulado, após envelhecimento observou-se que essas apresentaram aspecto sutilmente mais rugoso em toda sua extensão, devido a degradação e/ou lixiviação de camadas superiores do material.

Notou-se que houve diminuição do teor de carbono (C) e aumento do teor de oxigênio (O) no decorrer do envelhecimento, o que sugere que a exposição ao intemperismo promoveu a saída dos grupos orgânicos metila presentes na cadeia do PDMS. Este é o efeito de maior relevância nessa amostra visto que não tem carga para ser exposta.

As amostras Q1CE, Q2SE, Q2CE, Q3SE, Q3CE, Q4SE e Q4CE apresentaram comportamentos semelhantes, com diminuição do conteúdo de C e aumento de O na superfície do material, especialmente até 3000 horas de envelhecimento. Os resultados estão apresentados no Apêndice 3, nas Figuras A3.1 a A3.14.

Às amostras Q2SE, Q2CE, Q3SE e Q3CE, somam-se ao processo de saída dos grupos orgânicos, lixiviação de cadeias de LMW e degradação de camadas superiores do material, a exposição da carga na superfície, que influencia no aumento da rugosidade das amostras bem como na composição elementar. E na amostra Q4SE, a estabilização do conteúdo de C e O após 3000 horas pode ser justificado pela migração das cadeias livres do óleo do interior para a superfície da amostra, corroborando com o que foi observado no FTIR-ATR (Figura 30).

As micrografias das superfícies, com aumento de 1000 vezes, das amostras comerciais M7SE e M8SE, não envelhecidas e depois de 2500, 3500 e 4500 horas de

exposição ao envelhecimento, estão apresentadas nas Figuras 40 e 42 e nas Figuras 41 e 43, estão apresentadas as respectivas composições elementares.

FIGURA 40 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS M7SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2500, (c) 3500 E (d) 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

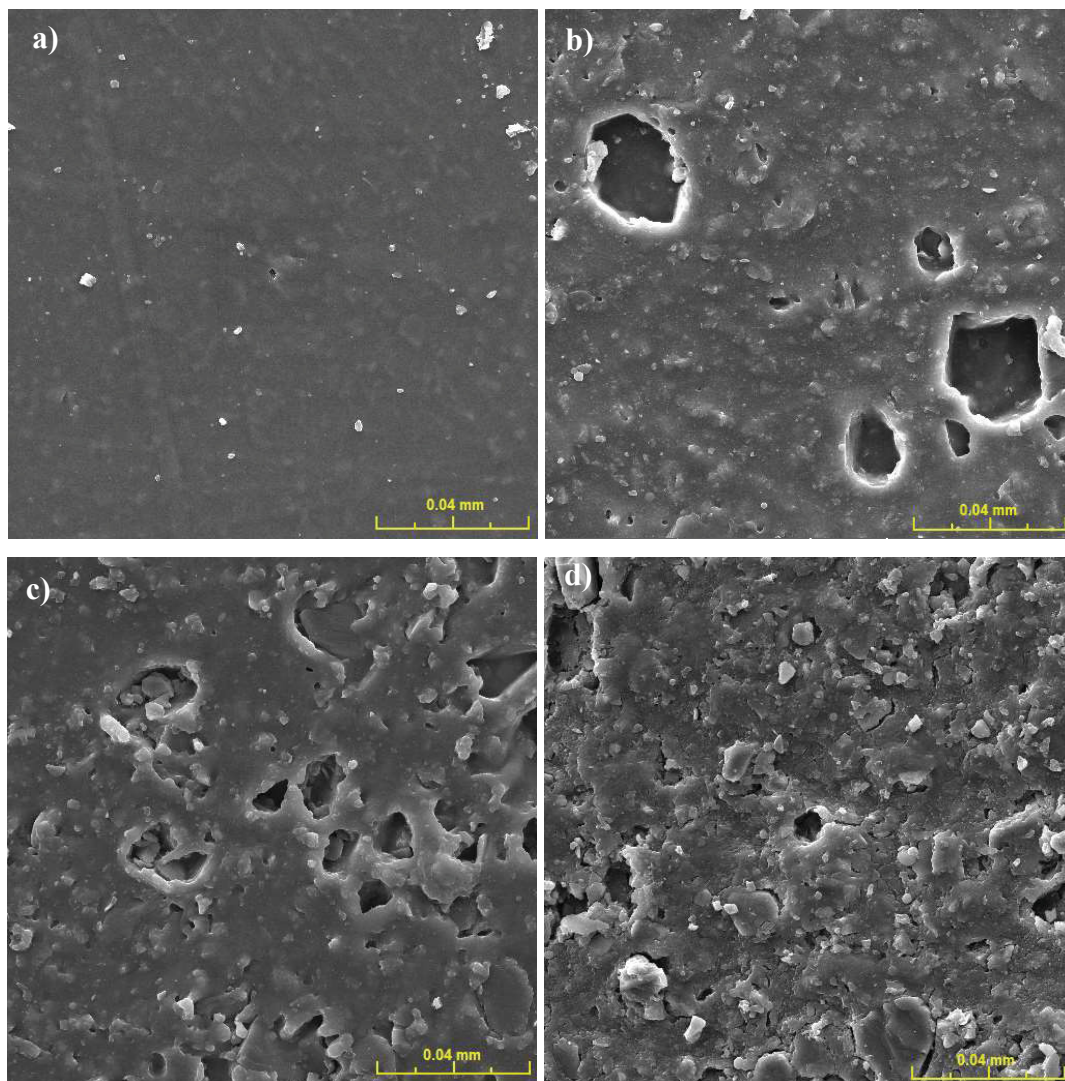




FIGURA 41 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA M7SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

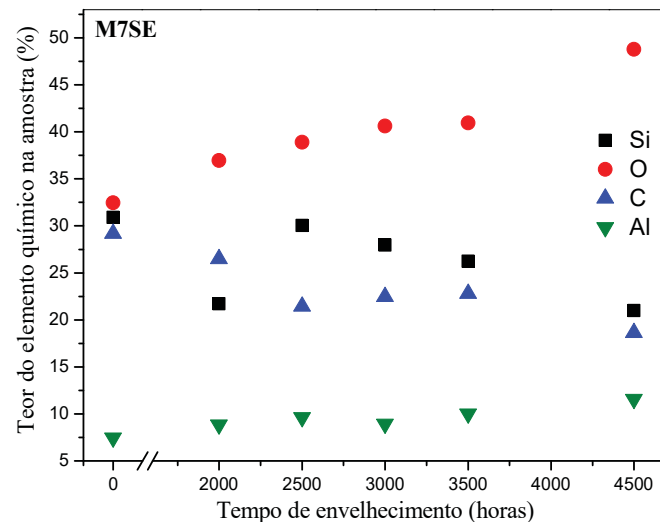


FIGURA 42 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS M8SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2500, (c) 3500 E (d) 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

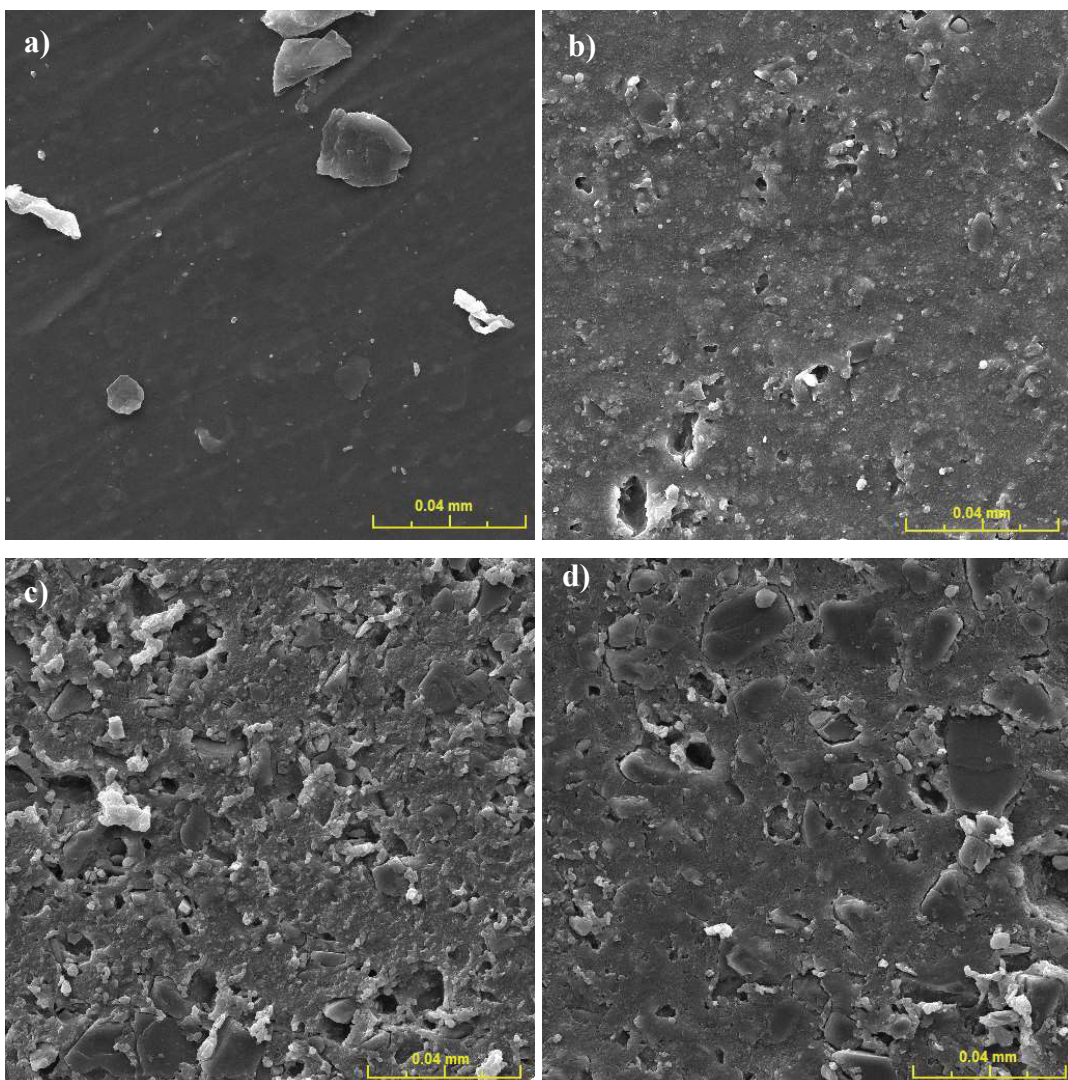
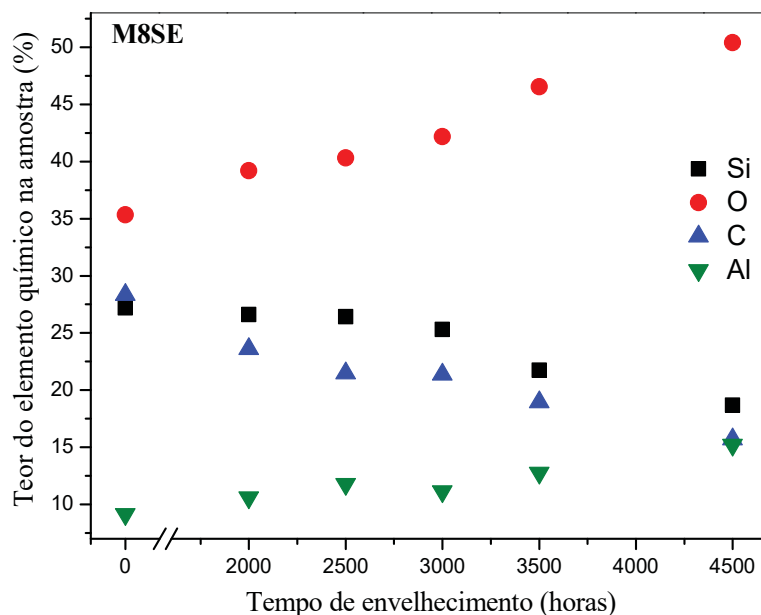


FIGURA 43 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA M8SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



Nas amostras comerciais não envelhecidas observou-se que a camada superior do polímero está praticamente intacta, recobrendo as cargas adicionadas na composição e, portanto, a superfície apresenta-se mais lisa. Já nas amostras envelhecidas, a camada superior é removida e as cargas são expostas na superfície, o que contribui para o aumento da rugosidade <sup>8</sup>.

A composição elementar seguiu comportamento semelhante às amostras formuladas no laboratório, em que apresentou diminuição do teor de carbono (C) e aumento do teor de oxigênio (O) no decorrer do envelhecimento para todas as amostras. No caso das amostras comerciais, como já comentado para as amostras Q2 e Q3, além da saída dos grupos metila, lixiviação das cadeias poliméricas de LMW e/ou camadas superiores do material, ocorre a exposição de cargas inorgânicas na superfície, sílica e ATH, que influencia na composição e contribui para o nítido aumento da rugosidade dos materiais <sup>13</sup>.

As amostras que tinham sido submetidas à extração de cadeias de LMW (M8CE e M8CE) apresentaram o mesmo comportamento das respectivas amostras sem extração e os resultados são apresentados no Apêndice 3, nas Figuras A3.15 a A3.18.

Realizou-se o SEM e EDS nas regiões de algumas amostras comerciais nas quais observou-se claramente a exposição de cargas e comprovou-se que se trata do hidróxido de alumínio e, especialmente da sílica, que são as principais cargas utilizadas nas borrachas de silicone porque melhoram propriedades elétricas e mecânicas <sup>13</sup>. Na Figura 44 e na Tabela 11

estão apresentados a micrografia, com aumento de 250 vezes, da amostra M8CE após 3500 horas de envelhecimento, e a composição elementar em diferentes regiões que mostram a exposição das cargas.

FIGURA 44 - MICROGRAFIA DA AMOSTRA M8CE APÓS 3500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

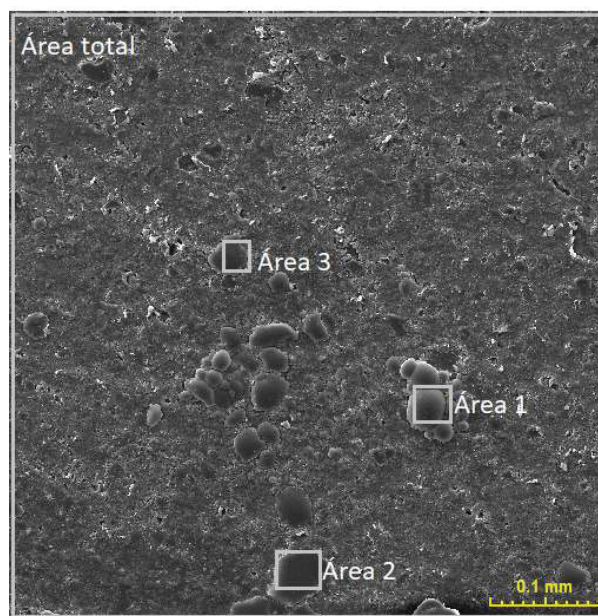


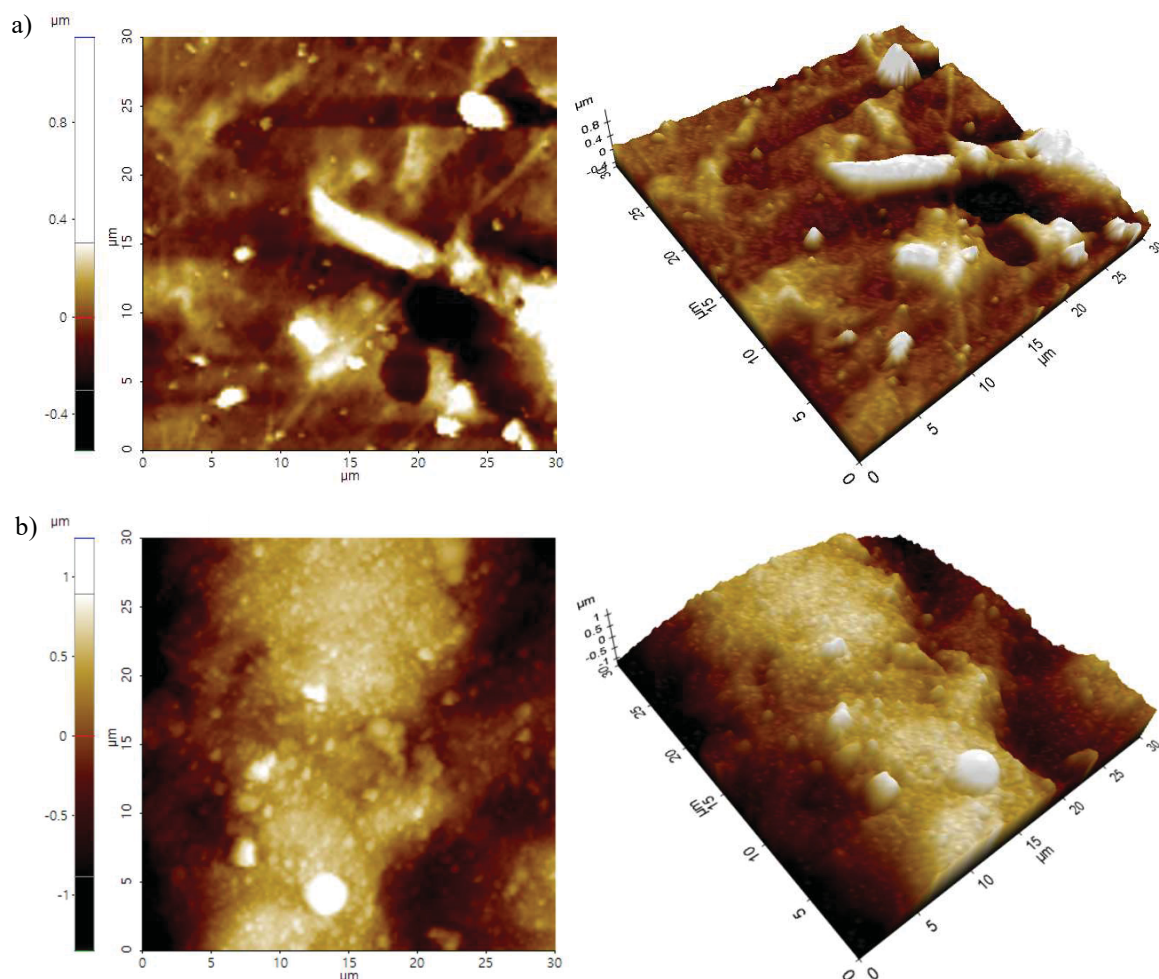
TABELA 11 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS EM DIFERENTES REGIÕES DA AMOSTRA M8CE, APÓS 3500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

	% Elemento químico			
	Si	C	O	Al
Área total	22,7	16,5	48,5	12,4
Área 1	47,1	-	52,9	
Área 2	51,7	-	45,5	2,8
Área 3	45,5	-	49,1	5,4

### 5.1.10 Microscopia de força atômica

O aumento da rugosidade apresentado pela amostra Q1SE nas imagens de SEM foi confirmado pela avaliação da topografia da superfície da amostra não envelhecida e após 5000 horas de envelhecimento, os resultados estão apresentados na Figura 45. Nessa amostra, na qual não foi adicionado sílica, o aumento da rugosidade se dá especialmente a degradação e/ou lixiviação de camadas superiores do material.

FIGURA 45 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA Q1SE (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



Às amostras Q2SE e Q3SE, soma-se ao processo de degradação de camadas superiores, a exposição da carga na superfície, que contribui para o aumento da rugosidade<sup>8</sup>. Os resultados dessas, juntamente com a Q4SE estão apresentados no Apêndice 4, nas Figuras A4.1 a A4.3.

As amostras comerciais também apresentaram superfície bastante irregular após envelhecimento, com aumento acentuado da rugosidade devido a degradação de camadas superiores e exposição das cargas na superfície, corroborando com os resultados obtidos por SEM. Os resultados das amostras M7SE e M8SE, não envelhecidas e após 4500 horas de envelhecimento, estão apresentados nas Figuras 46 e 47.



FIGURA 46 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA M7SE (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

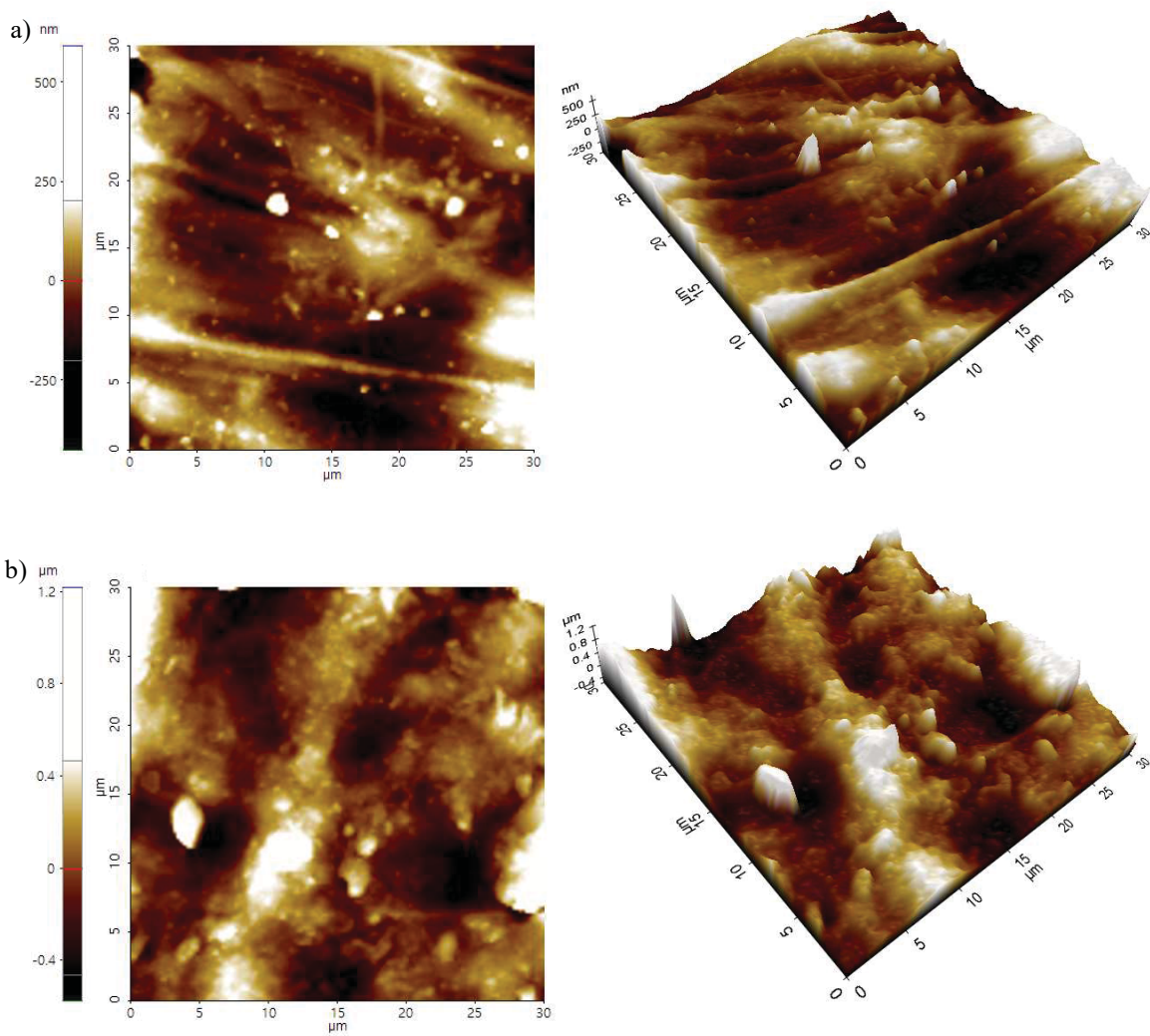
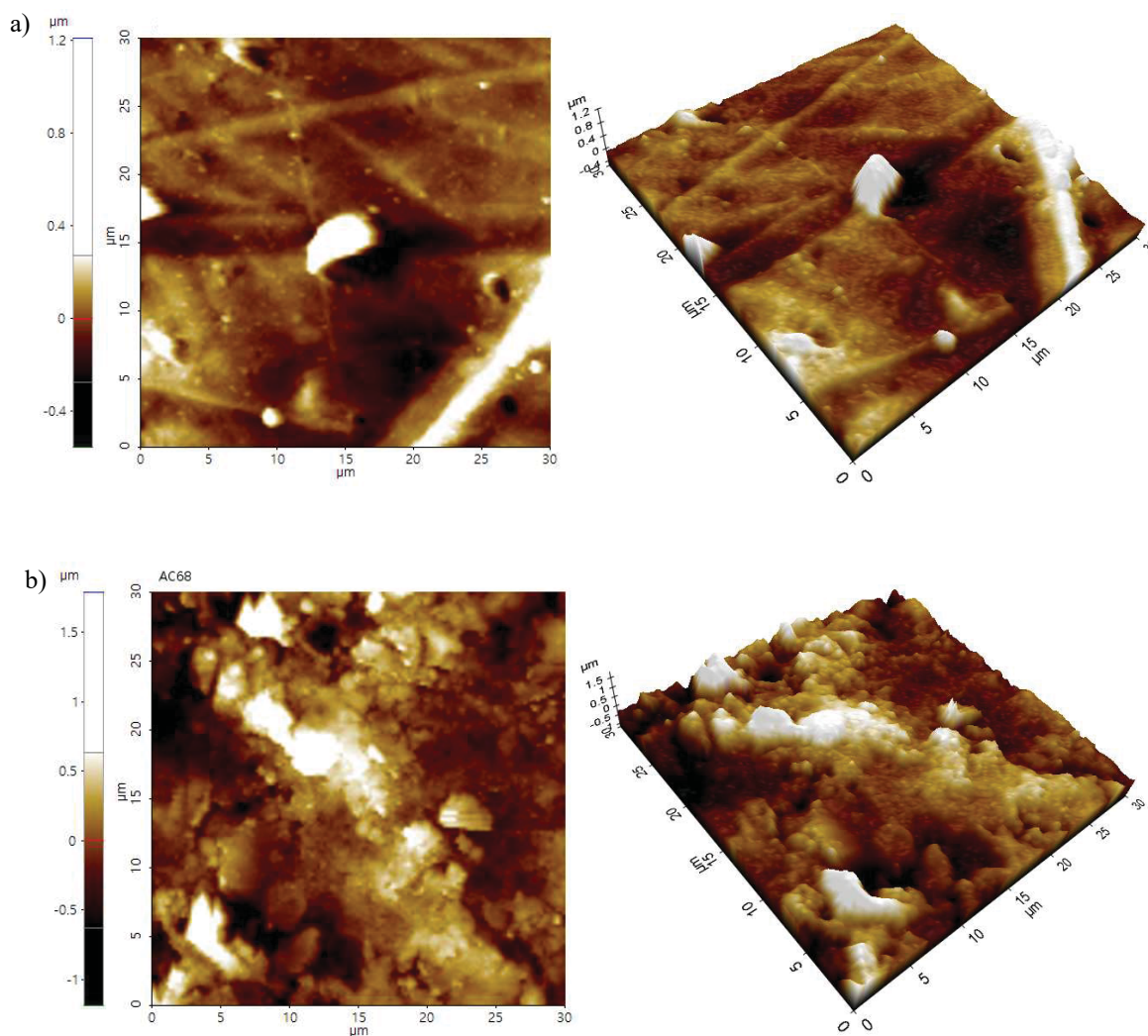


FIGURA 47 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA M8SE (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



O aumento da rugosidade influencia diretamente o desempenho do isolador. A mudança na rugosidade pode levar à distorção do campo elétrico na superfície, maior acúmulo de poluentes e retenção de umidade o que, por sua vez, aumenta a incidência de corrente de fuga e, conseqüentemente, descargas elétricas que podem levar a falha do isolador <sup>8,14</sup>.

### 5.1.11 Determinação do ângulo de contato

As variações do ângulo de contato após o envelhecimento das amostras Q1, Q2, Q3 e Q4, sem extração prévia e com extração (QXSE e QXCE), após 24 horas da retirada da câmara, obtidas com a média de 5 pontos na superfície, estão apresentadas nas Figuras 48 e 49, respectivamente.

FIGURA 48 - ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS Q1SE, Q2SE, Q3SE E Q4SE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

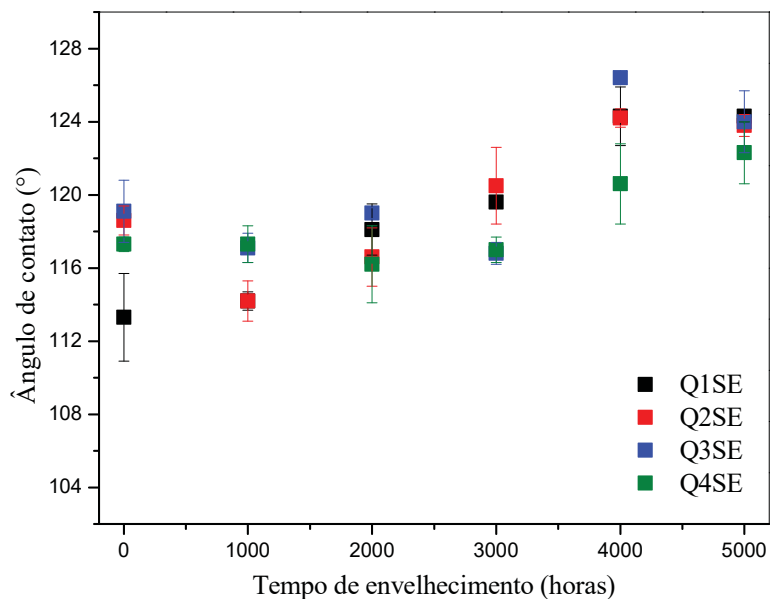
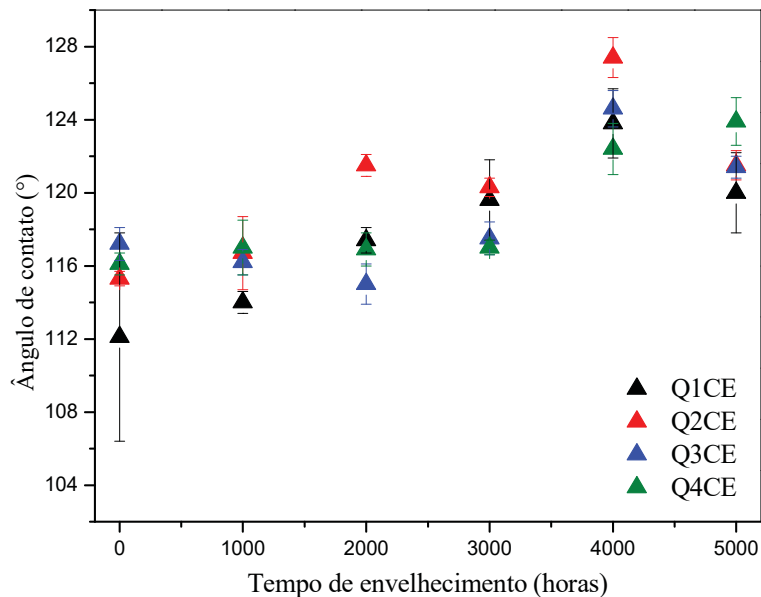


FIGURA 49 - ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS Q1CE, Q2CE, Q3CE E Q4CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



A adição de sílica e de óleo de silicone na composição parece ter contribuído para a melhora da propriedade hidrofóbica nas amostras não envelhecidas. Entretanto, durante o envelhecimento, todas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes, mostrando-se mais hidrofóbicas, o que inicialmente parece ser contraditório, uma vez que a maioria dos estudos mostram diminuição da hidrofobicidade com o envelhecimento, atribuída à remoção

dos grupos laterais orgânicos e aumento do teor de oxigênio<sup>15-17,19,22,46,67</sup>. Entretanto, a hidrofobicidade não é dependente somente da estrutura e de propriedades físico-químicas, também é influenciada pela rugosidade superficial<sup>16</sup> e, provavelmente, o aumento da rugosidade, observado pelo SEM e AFM, permitiu que a superfície se tornasse mais hidrofóbica do que era originalmente. Isso pode ser explicado, em partes, semelhantemente ao efeito lótus que torna as folhas da planta superhidrofóbicas, atribuído ao aumento da rugosidade nanométrica na superfície das folhas, que confere a capacidade de autolimpeza da superfície<sup>8,81,109</sup>.

Somado ao aumento da rugosidade, podem ter ocorrido mudanças na conformação das cadeias e migração de compostos de LMW para a superfície, fazendo com que a baixa energia superficial seja mantida<sup>8,30,44,109</sup>.

As amostras comerciais M7 e M8, sem extração e com extração, apresentaram variações no ângulo de contato semelhantes ao que foi comentado para as amostras formuladas em laboratório. Os resultados da avaliação do ângulo de contato nas amostras durante o envelhecimento, após 24 horas da retirada da câmara, obtidas com a média de 5 pontos na superfície, estão apresentadas nas Figuras 50 e 51.

FIGURA 50 - ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS M7E E M7CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

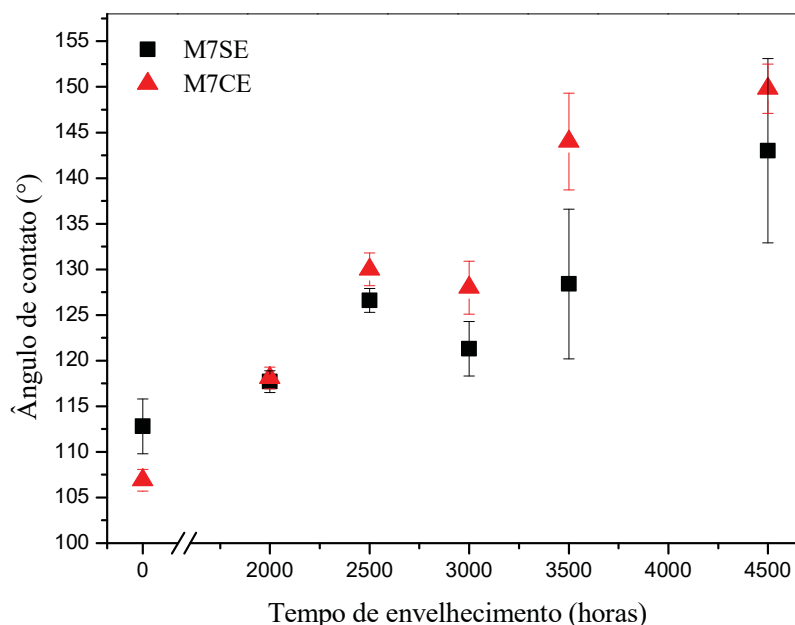
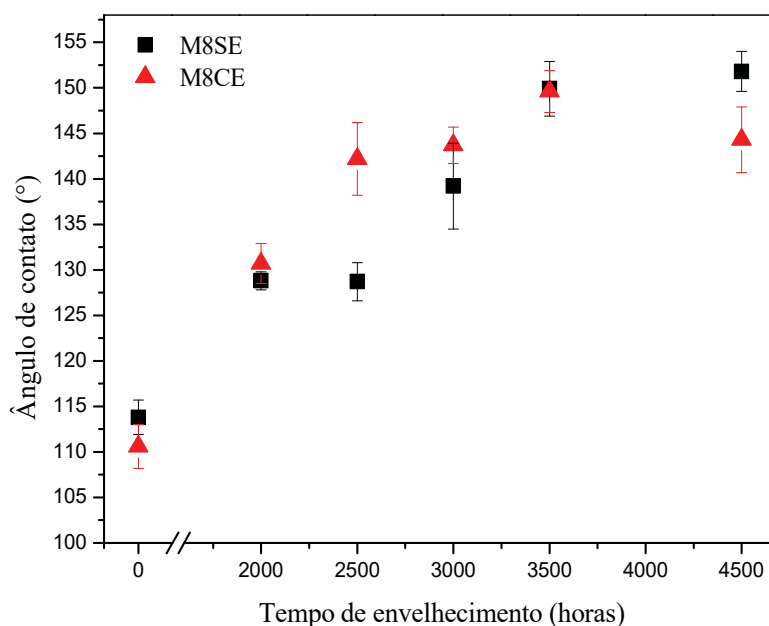
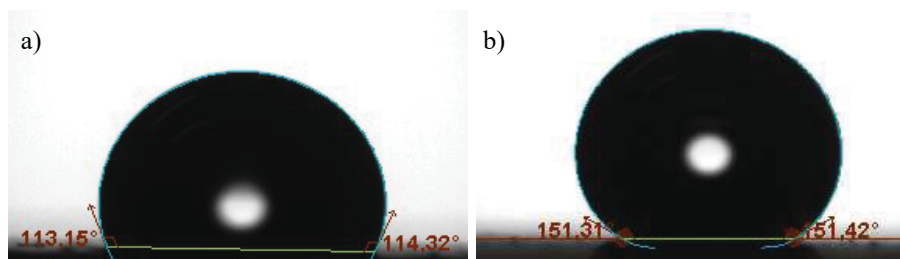


FIGURA 51 - ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS M8SE E M8CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO



Na Figura 52 está apresentado o comportamento da gota da amostra M8SE não envelhecida e após 4500 horas de envelhecimento.

FIGURA 52 - ÂNGULO DE CONTATO DA AMOSTRA M8SE (A) NÃO ENVELHECIDA E (B) APÓS 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



Outra observação interessante é que, embora haja uma diminuição do conteúdo de cadeias poliméricas de LMW com o intemperismo, observa-se que a hidrofobicidade aumenta devido às razões anteriormente discutidas. Portanto, pode-se concluir que até certo nível de rugosidade é possível que o efeito sobre a hidrofobicidade seja positivo, mas é importante ressaltar que a hidrofobicidade é uma propriedade de superfície e que ela sozinha não pode representar as alterações que ocorrem nos materiais com o envelhecimento. Além disso, como comentado anteriormente (5.1.10) o aumento da rugosidade compromete o desempenho do isolador em campo<sup>8,14</sup>. E outra ressalva é que a poluição e as descargas elétricas são indicadas como as principais causas de perda da hidrofobicidade e no ensaio na

câmara de intemperismo artificial acelerado as amostras não foram submetidas a estresses elétricos e poluição.

## 5.2 AMOSTRA RETIRADA DE CAMPO

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos com os corpos de prova retirados de um isolador com revestimento de borracha de PDMS (Figura 13), que estava em serviço durante 12 anos em região litorânea, onde era exposto a um ambiente altamente agressivo, com altos níveis de radiação ultravioleta, umidade e névoa salina.

Os ensaios anteriormente relatados para as amostras envelhecidas na câmara de intemperismo artificial acelerado foram realizados com as amostras retiradas do isolador, mas esses não foram sensíveis para detectar alterações significativas. Por essa razão buscou-se técnicas mais sensíveis.

### 5.2.1 Restrições estruturais avaliadas por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo

#### 5.2.1.1 Decaimento livre de indução detectado por experimentos com filtro dipolar Magic Sandwich Echo

A análise mais simples que pode ser feita por NMR no domínio do tempo (TD-NMR) é a separação de sinais com base na mobilidade molecular por meio da técnica que utiliza filtro dipolar *Magic Sandwich Echo* (DF-MSE). Devido à forte interação dipolar H-H, os sinais que surgem de moléculas rígidas têm forma Gaussiana com tempos curtos de decaimento. Por outro lado, devido à média de movimento da interação dipolar H-H, o sinal de moléculas flexíveis decai exponencialmente e com tempos de decaimento na ordem de milissegundos. O sinal de  $^1\text{H}$  proveniente de uma amostra que contém segmentos rígidos e flexíveis pode ser descrito pela equação (8) <sup>110,111</sup>.

$$I(t) = f_r \exp\left[-\frac{1}{2}(at)^2\right] \frac{\sin(bt)}{bt} + f_m \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^*}\right)^\beta\right] \quad (8)$$

A fração de  $^1\text{H}$  em segmentos rígidos e móveis é representada por  $f_r$  e  $f_m$ , respectivamente. Os parâmetros a e b definem o decaimento do sinal a partir dos segmentos

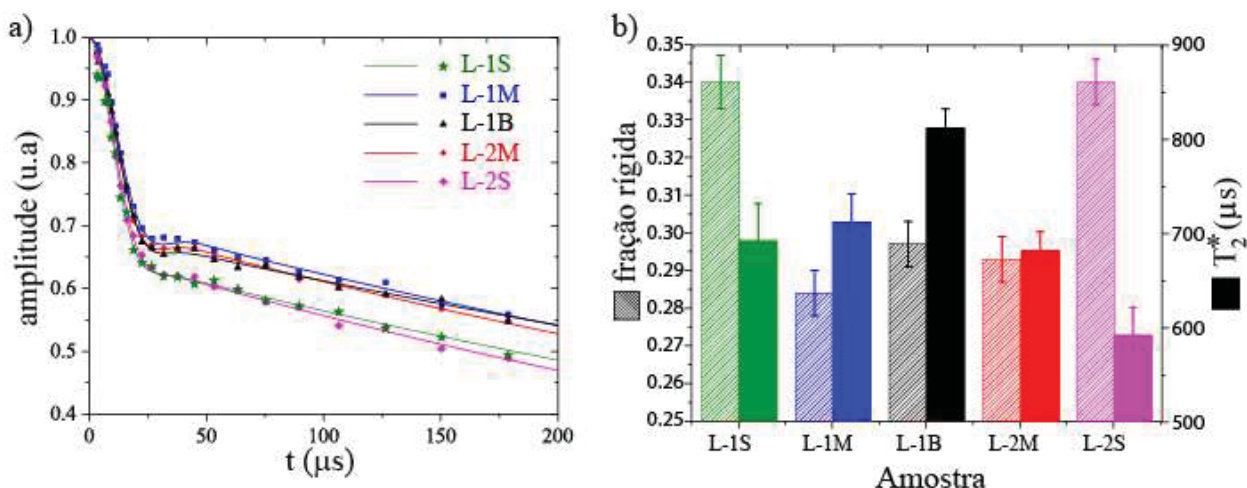


rígidos que geralmente ocorrem na escala de tempo de microssegundos. Os parâmetros  $\beta$  e  $T_2^*$ , determinam o decaimento dos segmentos flexíveis.  $T_2^*$  é maior em moléculas com alta mobilidade e decresce com a redução desta mobilidade. O parâmetro  $\beta$  representa a distribuição das taxas de decaimento, sendo 1 para decaimento puramente exponencial e aproximadamente zero para sistemas heterogêneos.

O ajuste do sinal do decaimento livre de indução (FID – free induction decay) pela equação (8) fornece as frações de componentes rígidos e móveis nas amostras, bem como a mobilidade relativa dos segmentos móveis. No caso de sistemas reticulados, os quais estão bem acima das temperaturas de fusão e transição vítrea,  $f_r$  está associado ao movimento restrito dos  $^1\text{H}$  próximos aos pontos de reticulação. Esse parâmetro é proporcional ao número de reticulações nas amostras. Como  $T_2^*$  representa a sensibilidade aos movimentos moleculares, este pode revelar mudanças na dinâmica molecular global das cadeias poliméricas elastoméricas <sup>111</sup>.

Na Figura 53 é apresentado o sinal do FID obtido das amostras L-1S, L-1M, L-1B, L-2M e L-2S. Os perfis observados para as amostras L-1M, L-1B e L-2M são muito semelhantes, mas nitidamente distinguíveis das amostras L-1S e L-2S. Isso foi quantificado e apresentado na Figura 53b que mostra os valores de  $f_r$  e  $T_2^*$ , extraídos da equação (8).

FIGURA 53 - (a) DECAIMENTOS ORIUNDOS DO FID-MSE DAS AMOSTRAS L-1S, L-1M, L-1B, L-2M E L-2S. E OS CORRESPONTES (b)  $f_r$  E  $T_2^*$ .



Considerando as barras de erro, pode-se afirmar que  $f_r$  foi maior enquanto  $T_2^*$  foi menor para as amostras L-1S e L-2S, sendo essas amostras as mais expostas, isso sugere que a exposição induziu o aumento no número de segmentos rígidos, indicando um aumento de pontos de entrecruzamento.

### 5.2.1.2 Experimentos pela técnica de *double-quantum*

Os experimentos de TD-NMR pela técnica de *double-quantum* (DQ) podem ser usados para obter informações estruturais e dinâmicas de redes elastoméricas. Estas informações são obtidas por meio da medição de correlações quânticas entre os núcleos de  $^1\text{H}$  nos domínios reticulados proporcionados por interações magnéticas dipolares (acoplamento dipolar H-H). A presença de tais correlações contribui para a construção das chamadas coerências *double-quantum*, e o desaparecimento dessas coerências quânticas via processos de relaxações transversais fornece informações sobre a mobilidade molecular das cadeias <sup>112</sup>.

Em redes de borracha bem acima de suas temperaturas de fusão e transição vítrea, as restrições dinâmicas devido a ligações cruzadas e emaranhados de cadeia resultam em acoplamentos dipolares residuais H-H ( $D_{\text{res.}}$ ) que se relacionam com a distância entre regiões dinamicamente restritas associadas a ligações cruzadas químicas, emaranhamento físico e interações polímero-carga. Essa dependência de distância faz com que o acoplamento dipolar residual seja inversamente proporcional à massa molar entre ligações cruzadas/emaranhadas ( $M_c^{\text{DQ}}$ ). Para PDMS, a expressão analítica que relaciona  $M_c^{\text{DQ}}$  e  $D_{\text{res.}}$  é apresentada na equação (9) <sup>112,113</sup>.

$$M_c^{\text{DQ}} = \frac{1.225 \text{ kHz}}{D_{\text{res.}}/2\pi} \text{ kg/mol} \quad (9)$$

É também importante ressaltar que a maioria dos elastômeros não são perfeitamente homogêneos, isto é, a densidade de reticulação/emaranhamento varia ao longo da amostra. Essa heterogeneidade na rede pode ser traduzida para uma distribuição da função de reticulação/emaranhamento. As curvas de distribuição correspondentes para a densidade de ligações cruzadas/emaranhamento são mostradas na Figura 54a.

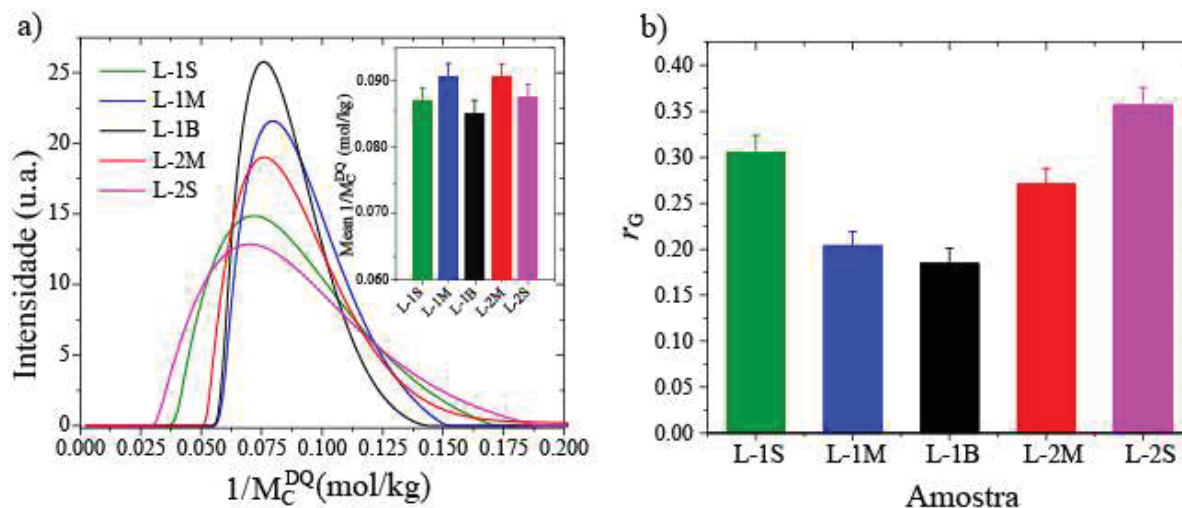
O grau de heterogeneidade da rede de reticulação/emaranhamento pode ser quantificado definindo uma razão de parâmetro  $r_G$  entre o desvio padrão  $\sigma$  da distribuição e a densidade média de reticulação/emaranhamento ( $1/M_c^{\text{DQ}}$ ) <sup>24</sup>, o qual é mostrada na equação (10).

$$r_G = \frac{\sigma}{\langle 1/M_c^{\text{DQ}} \rangle}$$



Assim, quanto maior  $r_G$ , mais heterogênea é a rede elastomérica. Os resultados estão apresentados na Figura 54b.

FIGURA 54 - (a) DISTRIBUIÇÕES DE  $1/M_c^{DQ}$  E (b) VALORES DE  $r_G$  DAS AMOSTRAS L-1S, L-1M, L-1B, L-2M E L-2S.



O aumento de  $r_G$  das amostras menos expostas em relação às mais expostas mostrou que o efeito da exposição não foi uniforme, sendo mais significativo na superfície. Quando comparadas com a amostra mais interna (L-1B), as distribuições para as amostras L-1M e L-2M indicaram a presença de regiões mais reticuladas/emaranhadas, revelando que a exposição promoveu aumento desta condição estrutural. Também em comparação com a amostra L-1B, as distribuições para as amostras de superfície, L-1S e L-2S foram maiores em ambas as direções, ou seja, para valores maiores e menores de  $1/M_c^{DQ}$ , indicando que a exposição não só produziu regiões mais densamente reticuladas/emaranhadas, mas também menos densamente reticuladas/emaranhadas. Isso pode ser considerado como a resultante dos processos simultâneos de degradação na superfície, envolvendo reticulação e cisão de cadeias. Considerando que a degradação da cadeia via mecanismo de radicais livres é um processo simultâneo e competitivo, pode-se inferir que a reticulação foi a que prevaleceu.

Deve ser mencionado que, em princípio, os experimentos de DQ TD-NMR que foram realizados a 40°C não fazem distinção entre ligações cruzadas químicas e emaranhados físicos. No entanto, esses experimentos foram realizados na temperatura de 110°C e revelaram o mesmo comportamento. Com a alta temperatura é provável que os emaranhados físicos sejam modificados, indicando que as alterações observadas estão mais relacionadas à reticulações químicas do que a emaranhados físicos.

### 5.2.2 Processos de relaxações moleculares por ressonância magnética nuclear e análise térmica dinâmico-mecânica

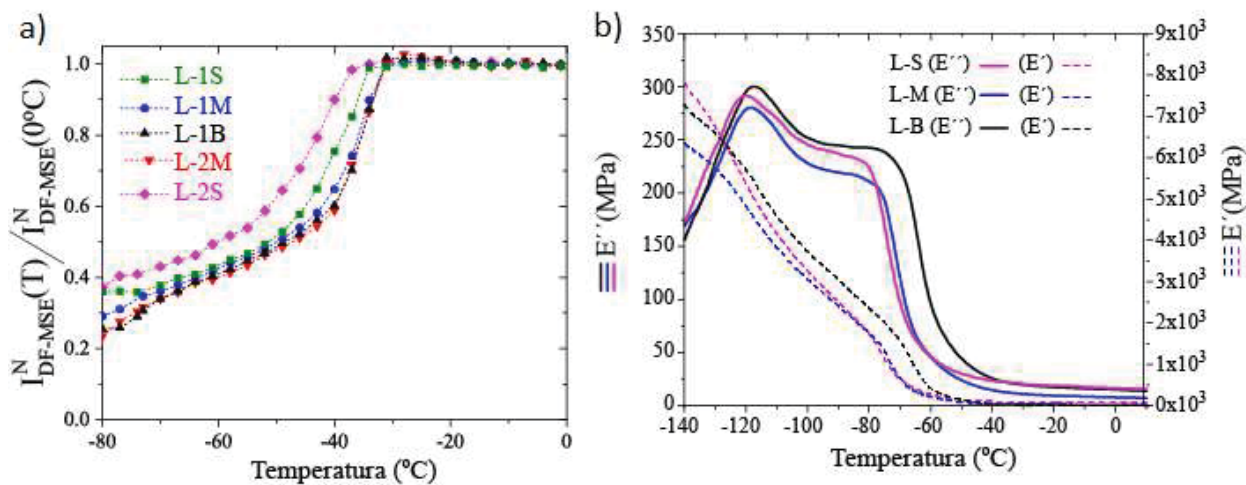
O método de TD-NMR por meio da técnica que utiliza filtro dipolar *Magic Sandwich Echo* (DF-MSE) detecta o início de movimentos moleculares. Se as temperaturas forem baixas o suficiente para ter todas as moléculas rígidas, o filtro dipolar suprime o sinal de todos os segmentos e nenhum eco é detectado. No entanto, quando a temperatura atinge valores em que os movimentos moleculares são ativados em alguns segmentos, o filtro dipolar não mais suprime seus sinais e o eco MSE aparece. Assim, este método é capaz de detectar a temperatura de início de movimentos moleculares específicos pelo aumento da intensidade do eco MSE em função da temperatura, isto é, como um aumento da intensidade da curva da intensidade do eco MSE em função da temperatura. Isso é quantificado em uma curva da intensidade de eco normalizada  $I_{DF-MSE}^N$  vs. T, em que cada aumento de intensidade está relacionado ao início de movimentos associados a um dado relaxamento molecular<sup>114</sup>.

As curvas  $I_{DF-MSE}^N$  vs. T para as amostras L-1S, L-1M, L-1B, L-2M e L-2S são mostradas na Figura 55a. Novamente, um comportamento distinto é observado para as amostras L-1S e L-2S, as quais apresentam temperaturas de fusão dos cristalitos mais baixas.

Na menor temperatura medida (-80°C, limite do equipamento) a intensidade do sinal  $I_{DF-MSE}^N$  não é zero, o que indica que uma fração significativa dos segmentos moleculares já é móvel, atribuído à transição vítrea do material que ocorre em aproximadamente -100 a -120°C, valor obtido por extrapolação linear de  $I_{DF-M}^N$ .

Para caracterizar as relaxações moleculares nas amostras e comparar com os principais resultados obtidos por TD-NMR, foi realizado o ensaio de DMTA. As curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e do módulo de perda das amostras L-S, L-M e L-B estão apresentadas na Figura 55b. A diferença na denominação das amostras pode ser consultada nas Figuras 16 e 17.

FIGURA 55 - (a)  $I_{DF-MSE}^N$  vs. T DAS AMOSTRAS L-1S, L-1M, L-1B, L-2M E L-2S. (b) CURVAS DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $E'$ ) E DO MÓDULO DE PERDA ( $E''$ ) DAS AMOSTRAS L-S, L-M E L-B.



A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), obtida por meio da técnica de DMTA, foi detectada em torno de  $-120^\circ\text{C}$ , de acordo com os valores reportados para os elastômeros PDMS e coerente com os valores encontrados por extrapolação linear por TD-NMR<sup>45,72,92,95</sup>. Esta região é atribuída ao movimento segmental na fase amorfa, e não foi observado deslocamento significativo afetado pela exposição às intempéries. Devido ao fato que a cadeia polimérica do silicone apresenta estrutura com bastante mobilidade, e mesmo que ocorra aumento da densidade de ligações cruzadas, esse não é suficiente para restringir a mobilidade das ligações Si-O-Si, a ponto que interfira na  $T_g$ <sup>35</sup>.

Uma ressalva que deve ser mencionada é que os experimentos de TD-NMR são sensíveis ao aparecimento de movimentos moleculares mais rápidos que kHz, enquanto que os DMTA são realizados em 1 Hz. Devido a isso, as transições dinâmicas vistas por NMR aparecem em temperaturas mais altas que no DMTA.

As outras transições observadas na Figura 55b são atribuídas ao processo de fusão dos cristalitos formados no resfriamento da amostra, que variaram de acordo com o grau de exposição. O intervalo de temperatura foi semelhante ao apresentado na Figura 55a: L-S e L-M (mais expostos) apresentaram temperaturas mais baixas em relação ao processo de fusão do que L-B (menos exposto).

A fusão cristalina em temperaturas mais baixas para as amostras mais expostas são atribuídas à maior densidade de reticulação devido ao envelhecimento, diminuindo a mobilidade segmental que possibilita o empacotamento das cadeias poliméricas para formação da fase cristalina, diminuindo assim tanto o tamanho como a estabilidade do conteúdo cristalino<sup>25,35,43,92,96</sup>. Este resultado está de acordo com os dados da Figura 54

(maior  $f_r$ , menor valor  $T_2^*$ ). Tem sido relatado que cada ponto de reticulação pode dificultar a configuração cristalina de cerca de oito unidades de cadeias adjacentes <sup>92</sup>.

Como mencionado, embora a quebra de ligação ocorra concomitantemente com a reticulação, tanto os resultados obtidos por RMN como por DMTA demonstraram que o último é o processo predominante. O resultado líquido é verificado por uma menor mobilidade da cadeia e, portanto, maiores valores para o acoplamento dipolar residual.

### 5.3 MECANISMOS PREDOMINANTES NA DEGRADAÇÃO DA BORRACHA DE POLIDIMETILSILOXANO

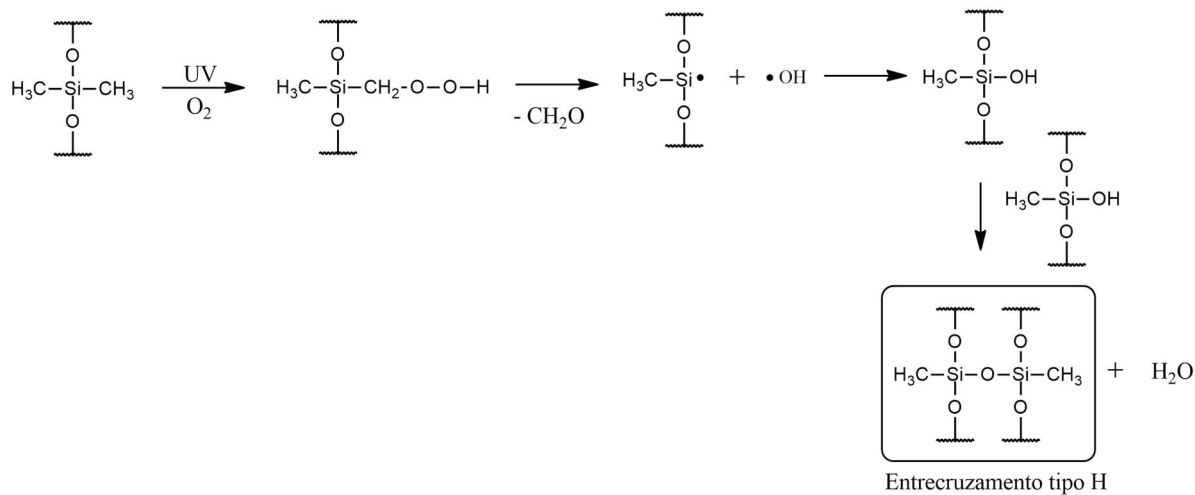
A degradação de sistemas elastoméricos de borracha de PDMS é um processo sinérgico e cumulativo que depende da interação entre o material e às solicitações as quais é exposto, podendo ocorrer sob influência da radiação, calor, oxigênio, campo elétrico, tensão mecânica, poluição, etc. Tal degradação acarreta modificações estruturais dependentes do tempo de exposição, que se refletem nas propriedades físico-químicas, mecânicas e microscópicas.

Sob influência de ambiente sob condições de oxidação, ocorrem simultaneamente os mecanismos de entrecruzamento e cisão de cadeias. Neste estudo foi observado que para todas as amostras, tanto envelhecidas em condições controladas na câmara de intemperismo artificial acelerado como para as retiradas de campo, o mecanismo predominante foi por meio do aumento do grau de reticulação que resulta na formação de uma camada superficial mais densa e rígida. Porém, mesmo que a cisão da cadeia ocorra em menor proporção, esse mecanismo de degradação não pode ser descartado, e nesse caso formam cadeias poliméricas de LMW.

Os resultados obtidos nesse trabalho estão em concordância com os estudos que mostram que o sistema elastomérico de PDMS é inicialmente reticulado por peróxido e a ligação cruzada é formada por ligações etilênicas (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) e quando expostos ao intemperismo, os fatores tais como: radiação ultravioleta, calor e oxigênio (condições que também são simuladas na câmara) levam à formação de radicais livres de alta energia, especialmente radicais de oxigênio, e esses reagem com a estrutura do PDMS, mais facilmente com a ligação Si-C, que é mais vulnerável à quebra, promovendo a remoção dos grupos laterais orgânicos e a formação de novos pontos de reticulação Si-O-Si <sup>3,13,22,86,115,116</sup>. Portanto, o resultado líquido é a diminuição da parte orgânica do PDMS e aumento do grau

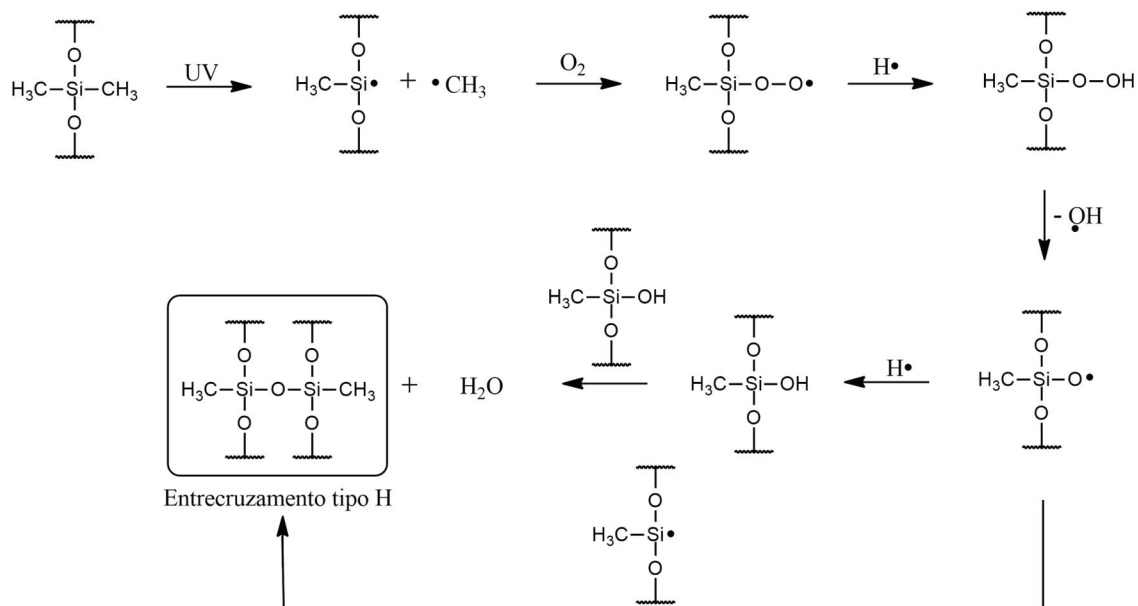
de reticulação. Nas Figuras 56 e 57 estão mostradas propostas de reações que ocorrem por meio desse mecanismo.

FIGURA 56 - REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO PDMS NO GRUPO LATERAL.



FONTE: Adaptada de DELMAN et al. (1969) <sup>116</sup>.

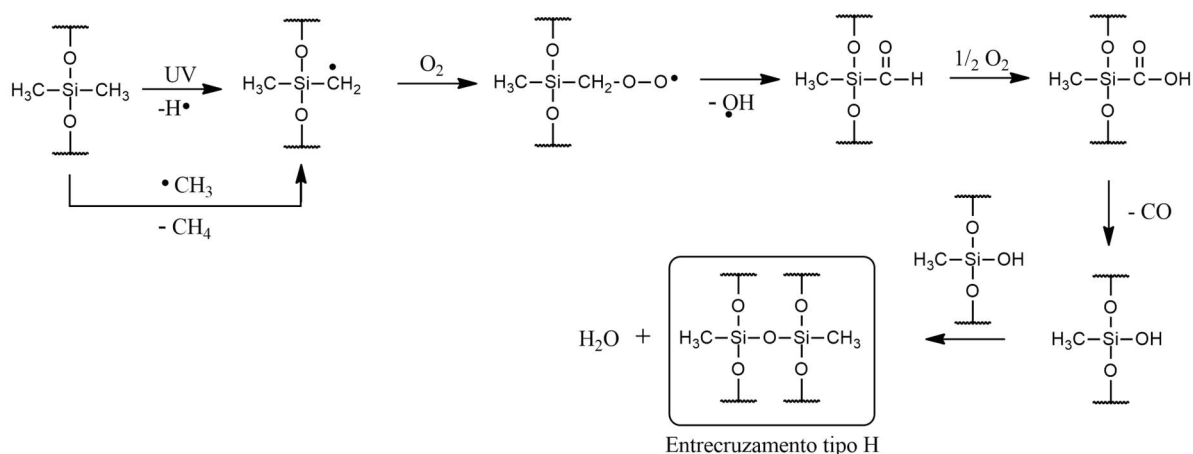
FIGURA 57 - REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO PDMS POR MEIO DA CISÃO DO GRUPO LATERAL.



FONTE: Adaptada de DELMAN et al. (1969) <sup>116</sup>.

Pode-se ainda considerar a reação envolvendo os radicais metílicos menos estáveis, conforme mostrado na Figura 58 <sup>21,35,74,115,117,118</sup>.

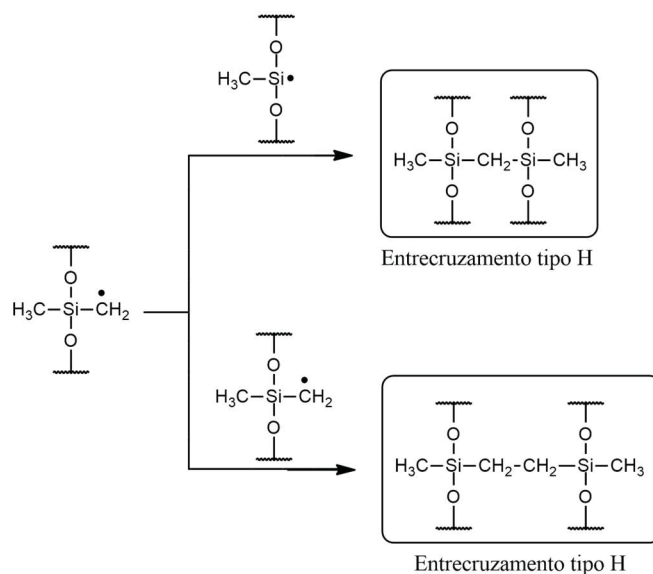
FIGURA 58 - REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO PDMS POR MEIO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS METÍLICOS.



FONTE: Adaptada de PIERRE; DEWHUSRT (1960) <sup>115</sup>.

Ainda envolvendo os radicais metílicos podem ocorrer reações de reticulação por meio da combinação desses com outros radicais, formando ligações cruzadas do tipo -CH<sub>2</sub>- e -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- <sup>16,21,35,74,115-118</sup>, como as mostrado na Figura 59.

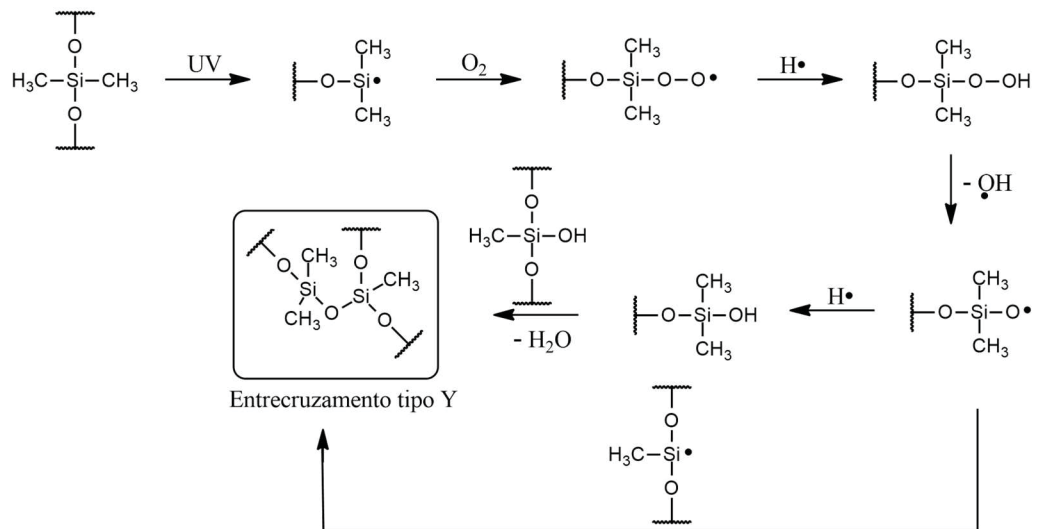
FIGURA 59 - REAÇÕES DE COMBINAÇÃO DO RADICAL METÍLICO COM OUTRO RADICAL.



FONTE: Adaptada de DELMAN et al. (1969) <sup>116</sup>.

Como comentado anteriormente, a ligação Si-O da cadeia principal é muito estável e mais difícil de ser quebrada, mas sob condições severas pode haver a cisão da cadeia do siloxano com enfraquecimento do material ou então, como mostrado na Figura 60, por meio da formação de ligação cruzada tipo Y.

FIGURA 60 - REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO PDMS POR MEIO DA CISÃO DA CADEIA PRINCIPAL.

FONTE: Adaptada de HILL et al. (2002) <sup>117</sup>.

## 6 CONCLUSÕES

Nas amostras formuladas em laboratório, a adição de sílica influenciou as propriedades antes e durante o envelhecimento, especialmente devido à interação com o polímero que leva ao aumento do grau de entrecruzamento/emaranhamento. A adição de óleo de silicone diminuiu a densidade de reticulação das amostras e, conseqüentemente, influenciou as propriedades mecânicas por meio do aumento da mobilidade segmental das cadeias. Além disso, a sílica e o óleo de silicone aumentaram a hidrofobicidade das amostras não envelhecidas, porém durante o envelhecimento todas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes.

Todas as amostras que foram expostas ao intemperismo na câmara, apresentaram aumento da dureza durante o envelhecimento, indicando que o envelhecimento provocou o aumento da densidade de reticulação na superfície, resultando na formação de uma camada superficial mais densamente reticulada e conseqüentemente mais rígida em comparação com a superfície não envelhecida. Verificou-se também diminuição do teor de carbono (C) e aumento do teor de oxigênio (O), que indicam que a exposição ao envelhecimento acelerado na presença de oxigênio promoveu, principalmente, a saída dos grupos orgânicos metilas presentes na cadeia do PDMS, por meio da quebra de ligações Si-C e formação de novos pontos de entrecruzamento por meio de ligações Si-O-Si. Os resultados obtidos por FTIR-ATR corroboraram para a confirmação desse mecanismo, pois mostraram diminuição do conteúdo de grupos orgânicos na superfície dos materiais durante o envelhecimento.

As amostras tanto formuladas no laboratório como as comerciais, que foram expostas ao envelhecimento acelerado e que não haviam sido submetidas à extração prévia, mostraram diminuição do conteúdo extraído de siloxanos de LMW, o que é atribuído ao consumo desses compostos devido ao entrecruzamento e/ou lixiviação dos mesmos durante o ensaio.

Foi observado para todas as amostras que, embora tenha havido diminuição do conteúdo de cadeias de LMW, a hidrofobicidade aumentou durante o envelhecimento acelerado, que foi atribuído, especialmente, ao aumento da rugosidade superficial mostrado pelo SEM e AFM, associado à mudanças na conformação das cadeias e difusão de compostos de LMW do interior para a superfície. No entanto se deve ressaltar que a hidrofobicidade é uma propriedade de superfície e que ela sozinha não pode representar as alterações que ocorrem no material com o envelhecimento, além de que, no caso do envelhecimento na câmara, onde não houve solicitação de estresse elétrico e poluição.



Os resultados do estudo com o isolador retirado de campo, mostraram diferenças significativas entre as amostras retiradas da superfície e das regiões mais internas (menos expostas), que indicam que a degradação é principalmente superficial.

Os resultados da análise dos decaimentos oriundos do FID pela técnica  $^1\text{H}$  DF-MSE TD-NMR revelaram maior conteúdo de segmentos rígidos e diminuição da mobilidade média das cadeias poliméricas nas amostras mais expostas. Os experimentos de  $^1\text{H}$  DQ TD-NMR sugeriram que a amostra mais exposta possui uma rede de ligações cruzadas mais heterogênea. Juntos esses resultados indicam que o mecanismo predominante é por meio da formação aleatória de ligações cruzadas devido à exposição às intempéries. Os resultados associando  $^1\text{H}$  DF-MSE TD-NMR e DMTA mostraram temperaturas mais baixas relacionadas ao processo de fusão dos cristalitos para as amostras mais expostas, o que também foi atribuído às modificações na densidade de reticulação promovida pelo envelhecimento, que diminuem a mobilidade segmental, e conseqüentemente, limitam o grau de cristalização.

De maneira geral, os resultados encontrados nesse trabalho mostraram que as principais alterações promovidas pela degradação são devidas às reações de reticulação entre as cadeias poliméricas do sistema elastomérico. Porém não se pode descartar a ocorrência de cisão de cadeia, na verdade, ambos os processos ocorrem concomitantemente mas com resultado líquido do aumento do grau de reticulação.

Foi constatado que a degradação, promovida especialmente pela radiação, é um fenômeno superficial na borracha de PDMS e que as alterações sutis na densidade de reticulação e a dificuldade de se observar alterações químicas significativas confirmam a elevada resistência às intempéries da borracha de PDMS.

O desenvolvimento desse trabalho proporcionou resultados promissores que contribuíram para o entendimento dos processos e modificações nas propriedades de compostos de borracha de PDMS ocasionadas pelo intemperismo.

## 7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões deste trabalho, podem ser feitas as seguintes sugestões:

- Avaliar o efeito de diferentes poluentes sob a hidrofobicidade;
- Avaliar o efeito da exposição de óxidos na superfície ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e outros que possam eventualmente ser adicionados, como  $\text{TiO}_2$ ) e sua relação com a hidrofobicidade;
- Avaliar por meio de ensaios elétricos o comportamento dos materiais envelhecidos;
- Associar estresse elétrico no envelhecimento;
- Avaliar por meio das técnicas de TD-NMR e DMTA, que se mostraram muito promissoras, as amostras envelhecidas artificialmente (neste trabalho a limitação para a realização desses ensaios foi a obtenção de corpos de prova nas dimensões adequadas, uma vez que as amostras são muito flexíveis para ser realizado o corte em micrótomo a temperatura ambiente e que no micrótomo criogênico que tínhamos acesso, o tamanho obtido do corpo de prova era menor do que o requerido para os testes).

## REFERÊNCIAS

1. CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Atiliber Ltda, 2002.
2. NOLL, W. **Chemistry and Technology of Silicones**. Michigan: Academic Press, 1968.
3. MELÉNDEZ-ZAMUDIO, M. et al. Study of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer Generated by  $\gamma$  Irradiation: Correlation Between Properties (Thermal and Mechanical) and Structure (Crosslink Density Value). **J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.** 27, 622–632 (2017).
4. SILVA, J. D. C. B. di K. F. da. **Avaliação da influência da degradação no comportamento, na estrutura e nas propriedades físicas e mecânicas de implantes mamários de silicone**. 157 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
5. HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. New York, Hanser, 1989.
6. COSER, E. **Caracterização da borracha de silicone utilizada em isoladores para rede elétrica**. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
7. HAMDANI, S. et al. Flame retardancy of silicone-based materials. **Polym. Degrad. Stab.** 94, 465–495 (2009).
8. VENKATESULU, B.; JOY THOMAS, M. Long-term Accelerated Weathering of Outdoor Silicone Rubber Insulators. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 18, 418–424 (2011).
9. SHIT, S. C.; SHAH, P. A. Review on Silicone Rubber. **Natl. Acad. Sci. Lett.** 36, 355–365 (2013).
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - IEC TS 62073 - **Guia da medição da hidrofobicidade nas superfícies de isoladores**. (2010).
11. ZHAO, L. et al. Online hydrophobicity measurement for silicone rubber insulators on transmission lines. **IEEE Trans. Power Deliv.** 24, 806–813 (2009).
12. THOMAZINI, D.; GELFUSO, M. V.; ALTAFIM, R. A. C. Hydrophobicity Classification of Polymeric Materials Based on Fractal Dimension. **Mater. Res.** 11, 415–419 (2008).
13. YOSHIMURA, N.; KUMAGAI, S.; NISHIMURA, S. Electrical and Environmental Aging of Silicone Rubber Used in Outdoor Insulation. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 6, 632–650 (1999).
14. ALI, M.; HACKAM, R. Recovery of Hydrophobicity of HTV Silicone Rubber after Accelerated Aging in Saline Solutions. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 16,

- 842–852 (2009).
15. AMIN, M.; AKBAR, M.; AMIN, S. Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation (an overview). **Rev. Adv. Mater. Sci.** 16, 10–26 (2007).
  16. HILLBORGL, H.; GEDDE, U. W. Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 6, 703–717 (1999).
  17. GHOSH, D.; KHASTGIR, D. Degradation and Stability of Polymeric High-Voltage Insulators and Prediction of Their Service Life through Environmental and Accelerated Aging Processes. **ACS Omega** 3. 11317–11330 (2018).
  18. THOMAZINI, D. **Classificação da hidrofobicidade em isoladores elétricos poliméricos de alta tensão.** 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
  19. NAZIR, M. T.; PHUNG, B. T. Ultraviolet Weathering Resistance Performance of Micro/Nano Silica Filled Silicone Rubber Composites for Outdoor Insulation. **IEEE Int. Conf. Cond. Monit. Diagnosis.** 1035–1038 (2016).
  20. BEZERRA, D. C. **Revestimento de isoladores elétricos utilizando borracha de silicone/alumina trihidratada.** 144 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.
  21. LABOURIAU, A. et al. The effects of gamma irradiation on RTV polysiloxane foams. **Polym. Degrad. Stab.** 117, 75–83 (2015).
  22. CHEN, C. et al. Micro characterization and degradation mechanism of liquid silicone rubber used for external insulation. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 22, 313–321 (2015).
  23. MUNARO, A. P. et al. Ageing and structural changes in PDMS rubber investigated by time domain NMR. **Polym. Degrad. Stab.** 166, 300–306 (2019).
  24. CHASSÉ, W. et al. Cross-Link density estimation of PDMS networks with precise consideration of networks defects. **Macromolecules.** 45, 899–912 (2012).
  25. MAXWELL, R. S. et al. The effects of gamma radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber. **Polym. Degrad. Stab.** 80, 443–450 (2003).
  26. MAXWELL, R. S. et al. Quantification of radiation induced crosslinking in a commercial, toughened silicone rubber, TR55 by <sup>1</sup>H MQ-NMR. **Polym. Degrad. Stab.** 94, 456–464 (2009).
  27. XU, Z. et al. Novel unilateral NMR sensor for assessing the aging status of silicone rubber insulator. **IEEE Sens. J.** 16, 1168–1175 (2016).
  28. ZHANG, H. et al. Study on Aging Characteristics of Silicone Rubber Insulator Sheds using FTIR. **IEEE Int. Symp. Electr. Insul.** 83–86 (2012).
  29. CHEN, Z. et al. Non-destructive Condition Assessment of silicone rubber composite insulators. **IEEE Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. ad Dielectr. Phenom.** 494–497

- (2014).
30. AMIN, M.; KHATTAK, A.; ALI, M. Accelerated aging investigation of silicone rubber/silica composites for coating of high-voltage insulators. **Electr. Eng.** 100, 217–230 (2018).
  31. VENKATESULU, B.; JOY THOMAS, M. Long-term Accelerated Multistress aging of Composite Outdoor Polymeric Insulators. **IEEE Int. Conf. Solid Dielectr.** 188–191 (2007).
  32. HILLBORG, H.; SANDELIN, M.; GEDDE, U. W. Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane after exposure to partial discharges as a function of crosslink density. **Polymer (Guildf)**. 42, 7349–7362 (2001).
  33. MARTINS, R. **Desenvolvimento de isolador polimérico inteligente**. 104 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
  34. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Qualidade do Serviço** (2016). Disponível em : <<http://www.aneel.gov.br/qualidade-do-servico2>> Acesso em: 03/06/2019.
  35. PALSULE, A. S.; CLARSON, S. J.; WIDENHOUSE, C. W. Gamma Irradiation of Silicones. **J. Inorg. Organomet. Polym.** 18, 207–221 (2008).
  36. WARD, W. J.; RITZER, A. Catalysis of the Rochow Direct Process. **J. Catal.** 249, 240–249 (1986).
  37. POÇO, J. G. R. **Estudo da síntese de dimetildiclorosilano a partir de cloreto de metila e silício**. 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
  38. LEWIS, K. M.; RETHWISCH, D. G. **Catalyzed direct reactions of silicon**. New York: Elsevier, 1993.
  39. BLOW, C. M.; HEPBURN, C. **Rubber Technology and Manufacture**. London: Plastic and Rubber Institute, 1982.
  40. WARRICK, E. L. et al. Silicone elastomer developments 1967-1977. **Rubber Chem.** 52, 437–525 (1979).
  41. ZAMUDIO, M. M.; GONZÁLEZ, A. V. J. A.; MELÉNDREZ, C. R. Study of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer Generated by  $\gamma$  Irradiation: Correlation Between Properties (Thermal and Mechanical) and Structure (Crosslink Density Value). **J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.** 27, 622–632 (2017).
  42. FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic Polymers**. (Chaptam and Hall, 1996).
  43. STEVENSON, I. et al. Influence of SiO<sub>2</sub> fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. **Polymer (Guildf)**. 42, 9287–9292 (2001).
  44. GOUDIE, J. L.; OWEN, M. J.; ORBECK, T. A. Review of Possible Degradation Mechanisms of Silicone Elastomers in High Voltage Insulation Applications. **IEEE**

- Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. and Dielectr. Phenom.** (1998).
45. MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University Press, 1999.
  46. VIRLOGEUX, F. et al. Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber. **Polym. Int.** 53, 163–168 (2004).
  47. SEYEDMEHDI, S. A.; ZHANG, H.; ZHU, J. Applied Surface Science Superhydrophobic RTV silicone rubber insulator coatings. **Appl. Surf. Sci.** 258, 2972–2976 (2012).
  48. XUE, Y. et al. Comparison of ATH and SiO<sub>2</sub> fillers silicone rubber composites for HTV insulators. **Compos. Sci. Technol.** 155, 137–143 (2018).
  49. THOMAS, N. R. Frederic Stanley Kipping - Pioneer in Silicon Chemistry: His Life & Legacy. **Silicon.** 2, 187–193 (2010).
  50. WARRICK, E. L. Silicone rubber: a perspective. **Rubber Chem. Technol.** 49, 909–936 (1976).
  51. HALL, J. F. History and bibliography of polymeric insulators for outdoor applications. **IEEE Trans. Power Deliv.** 8, 376–385 (1993).
  52. SOUZA, W. A. de. **Estudo do comportamento de estruturas de rede de distribuição compactas frente a sobretensões impulsivas**. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
  53. BALESTRO. **Isoladores poliméricos para ancoragem ou suspensão** (2019). Disponível em: <<http://www.balestro.com.br/2014/10/08/isolador-polimerico/>>. Acesso em: 03/06/2019.
  54. MORA, N. D. et al. **Materiais elétricos: Compêndio de trabalhos**. (Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010).
  55. BO, L.; GORUR, R. S. Modeling Flashover of AC Outdoor Insulators under Contaminated Conditions with Dry Band Formation and Arcing. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 19, 1037–1043 (2012).
  56. YUAN, Q. W.; MARK, J. E. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by blended and in-situ generated silica fillers having various sizes, size distributions, and modified surfaces. **Macromol. Chem. Phys.** 200, 206–220 (1999).
  57. LEVRESSE, P.; FEKE, D. L.; MANAS-ZLOCZOWER, I. Analysis of the formation of bound poly(dimethylsiloxane) on silica. **Polymer (Guildf)**. 39, 3919–3924 (1998).
  58. GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. **Rev. Virtual Química.** 10, (2018).
  59. PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nov. na Esc.** 28, 544 (2005).
  60. BERROD, G. et al. Reinforcement of Siloxane Elastomers by Silica. Interactions

- Between an Oligomer of Poly(Dimethylsiloxane) and a Fumed Silica. **J. Appl. Polym. Sci.** 23, 2579–2590 (1979).
61. DEWIMILLE, L.; BRESSON, B.; BOKOBZA, L. Synthesis, structure and morphology of poly(dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles. **Polymer (Guildf)**. 46, 4135–4143 (2005).
  62. LI, Y. et al. Thermal stability and organic component analysis of HTV silicone rubber composite insulator. **IEEE Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.** 721–724 (2015).
  63. CHEN, C. et al. Thermo-oxidative Aging Analysis of HTV Silicone Rubber Used for Outdoor Insulation. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 24, 1761–1772 (2017).
  64. LYNCH, T. J.; CHEN, T.; RILEY, D. Advances in ATH benefit composite products. **Reinf. Plast.** 47, 44–46 (2003).
  65. LIU, H. et al. Characterization of a Severely Degraded Silicone Elastomer HV Insulator - an Aid to Development of Lifetime Assessment Techniques. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 12, 478–486 (2005).
  66. HAMDANI, S. et al. Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices . I. Blend preparation and thermal properties. **Polym. Degrad. Stab.** 95, 1911–1919 (2010).
  67. HADDAD, G.; GUPTA, R. K.; WONG, K. L. Study of Surface Degradation of HTV Silicone Rubber under Thermal and Ultraviolet Exposures. **IEEE Int. Conf. High Volt. Eng. Appl.** (2012).
  68. TIMPE JUNIOR, D. C. Silicone Rubber Flame Resistance. **Rubber Plast. News.** 1–6 (2007).
  69. RABELLO, M. **Aditivaco de polímeros**. São Paulo: Atiliber Ltda, 2000.
  70. YOUN, B. Surface Degradation of HTV Silicone Rubber and EPDM Used for Outdoor Insulators under Accelerated Ultraviolet Weathering Condition. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 12, 1015–1024 (2005).
  71. GHOSH, D. et al. Development of a high performance high voltage insulator for power transmission lines from blends of polydimethylsiloxane/ethylene vinyl acetate containing nanosilica. **RSC Adv.** 5, 57608–57618 (2015).
  72. TOMER, N. S. et al. Oxidation, Chain Scission and Cross-Linking Studies of Polysiloxanes upon Ageings. **Open J. Org. Polym. Mater.** 2, 13–22 (2012).
  73. CHEN, W. J. et al. Suppression Effect and Mechanism of Platinum and Nitrogen-Containing Silane on the Tracking and Erosion of Silicone Rubber for High-Voltage Insulation. **ACS Appl. Mater. Int.** 8, 21039–21045 (2016).
  74. SATTI, A. J. et al. Modelling molecular weight changes induced in polydimethylsiloxane by gamma and electron beam irradiation. **Eur. Polym. J.** 44, 1548–1555 (2008).



75. BHOJ, A. N.; KUSHNER, M. J. Repetitively pulsed atmospheric pressure discharge treatment of rough polymer surfaces: I. Humid air discharges. **Plasma Sources Sci. Technol.** 17, 1–11 (2008).
76. SZYMANSKI, H. M. F. **Avaliação de material termoplástico resistendo ao trilhamento elétrico para aplicação em capa externa de cabos ópticos autossustentados.** 73 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia), Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, 2017.
77. KUMAGAI, S. Polydimethylsiloxane and Alumina Trihydrate System Subjected to Dry-band Discharges or High Temperature Part I: Chemical Structure. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 11, 691–700 (2004).
78. BOLLIGER, D. A.; BOGGS, S. A. The Chemistry of Interfacial Tracking. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 19, 996–1006 (2012).
79. CHANG, J. W.; GORUR, R. S. Surface recovery of silicone used for HV outdoor insulation. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 1, 1039–1046 (1994).
80. HILLBORG, H.; GEDDE, U. W. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after repeated exposure to corona discharges. **Polymer (Guildf).** 39, 1991–1998 (1998).
81. MAVRIKAKIS, N. et al. Hydrophobicity transfer mechanism evaluation of field aged composite insulators. **IEEE Int. Conf. Power Eng. Energy Electr. Drives.** 5, 1–5 (2015).
82. JONEIDI, I. A. et al. Investigation of Ultra Violet Influence on the Surface of Silicone Rubber Insulator. **XVII Int. Symp. High Volt. Eng.** (2011).
83. WANG, Z. et al. Effects of aging on the structural, mechanical, and thermal properties of the silicone rubber current transformer insulation bushing for a 500 kV substation. **Springerplus.** 5, 2–6 (2016).
84. OHKI, Y. et al. Aging mechanism of silicone rubber by heat and gamma-rays. **IEEE Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. ad Dielectr. Phenom.** 869–872 (2016).
85. GULMINE, J. V.; AKCELRUD, L. Correlations between the Processing Variables and Morphology of Crosslinked Polyethylene. **J. Appl. Polym. Sci.** 94, 222–230 (2004).
86. MENHOFER, H.; ZLUTICKY, J.; HEUSINGER, H. The influence of irradiation temperature and oxygen on crosslink formation and segment mobility in gamma-irradiated polydimethylsiloxanes. **Radiat. Phys. Chem.** 33, 561–566 (1989).
87. HUH, C.-S.; YOUN, B.-H.; LEE, S.-Y. Degradation in Silicone Rubber Used for Outdoor Insulator by UV Radiation. **6th Int. Conf. Prop. Appl. Dielectr. Mater.** 367–370 (2000).
88. AMERICAN STANDARD TEST METHOD (ASTM) - D638-10 - **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1.** (2012).
89. AMERICAN STANDARD TEST METHOD (ASTM) - G155 - **Standard Practice**



- for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials.** (2013).
90. CLEAVER, G. Analysis of elastomers by GPC/SEC. **Agilent Technology Inc.** (2015).
  91. SOMERS, A. E. et al. Quantifying rubber degradation using NMR. **Polym. Degrad. Stab.** 70, 31–37 (2000).
  92. ROGERO, S. O. et al. Silicone crosslinked by ionizing radiation as potential polymeric matrix for drug delivery. **Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B** 236, 521–525 (2005).
  93. AMERICAN STANDARD TEST METHOD (ASTM) - D6814-02 – **Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density.** (2013).
  94. NAZIR, M. T.; PUNG, B. T. Performance of Silicone Rubber Composites with SiO<sub>2</sub> Micro/Nano-filler under AC Corona Discharge. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 23, 2804–2815 (2016).
  95. ROLAND, C. M.; ARONSON, C. A. Crystallization of polydimethylsiloxane end-linked networks. **Polym. Bull.** 445, 439–445 (2000).
  96. ARANGUREN, M. I. Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing.pdf. **Polymer (Guildf).** 39, 4897–4903 (1998).
  97. DENG, H.; HACKAM, R. Electrical performance of RTV silicone rubber coating of different thicknesses on porcelain. **IEEE Trans. Power Deliv.** 12, 857–866 (1997).
  98. SANTOS, L. R. L.; MARINO, C. E. B.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. Silica/chitosan hybrid particles for smart release of the corrosion inhibitor benzotriazole. **Eur. Polym. J.** 115, 86–98 (2019).
  99. LI, H. et al. Plasma resistance of addition-cure liquid silicone rubber with Ureido-attached MQ silicone resin. **Surfaces and Interfaces.** 14, 55–60 (2019).
  100. RAJINI, V.; UDAYAKUMAR, K. Degradation of Silicone Rubber under AC or DC Voltages in Radiation Environment. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.** 16, 834–841 (2009).
  101. YANG, Z. et al. Effects of silphenylene units on the thermal stability of silicone resins. **Polym. Degrad. Stab.** 96, 2145–2151 (2011).
  102. MONTEJO, M.; URE, F. P. Vibrational spectrum of chlorotrimethylsilane. **Spectrochim. Acta - Part A.** 62, 293–301 (2005).
  103. LABOURIAU, A. et al. Mössbauer, NMR and ATR-FTIR spectroscopic investigation of degradation in RTV siloxane foams. **Polym. Degrad. Stab.** 92, 414–424 (2007).
  104. SILVA, F. A. B. et al. Poly(dimethylsiloxane) and poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] based cross-linked ororganic-inorganic hybrid

- adsorbent for copper(II) removal from aqueous solutions. **J. Braz. Chem. Soc.** 27, 2181–2191 (2016).
105. KUO, C. J. et al. Silicone Resin Synthesized by Tetraethoxysilane and Chlorotrimethylsilane Through Hydrolysis – Condensation Reaction. **J. Appl. Polym. Sci.** 131, 1–8 (2014).
  106. BEGANSKIENE, A. et al. FTIR, TEM and NMR Investigations of Stöber Silica Nanoparticles. **Mater. Science.** 10, 287–290 (2004).
  107. OH, T.; CHOI, C. K. Comparison between SiOC thin film by plasma enhance chemical vapor deposition and SiO<sub>2</sub> thin film by Fourier transform infrared spectroscopy. **J. Korean Phys. Soc.** 56, 1150–1155 (2010).
  108. ISENMANN, A. Silicones: Síntese , Propriedades e Usos. 1–23 (1901).
  109. MARTINES, E. et al. Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. **Nano Letters.** 5, 2097–2103 (2005).
  110. DERBYSHIRE, W. et al. Fitting of the beat pattern observed in NMR free-induction decay signals of concentrated carbohydrate-water solutions. **J. Magn. Reson.** 168, 278–283 (2004).
  111. MAUS, A., HERTLEIN, C.; SAALWÄCHTER, K. A robust proton NMR method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers. **Macromol. Chem. Phys.** 207, 1150–1158 (2006).
  112. SAALWÄCHTER, K. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. **Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.** 1–35 (2007).
  113. SAALWÄCHTER, K.; HERRERO, B.; MANCHADO, M. A. L. Chain order and cross-link density of elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR. **Macromolecules.** 38, 9650–9660 (2005).
  114. FILGUEIRAS, J. G. et al. Dipolar filtered magic-sandwich-echoes as a tool for probing molecular motions using time domain NMR. **J. Magn. Reson.** 285, 47–54 (2017).
  115. PIERRE, L. E.; DEWHURST, H. A. The effect of oxygen on the radiolysis of silicones. **Phys. Chem.** 64, 1060–1062 (1950).
  116. DELMAN, A. D.; LANDY, M.; SIMMS, B. B. Photodecomposition of polymethylsiloxane. **J. Polym. Sci.** 7, 3375–3386 (1969).
  117. HILL, D. J. T.; PRESTON, C. M. L.; WHITTAKER, A. K. NMR study of the gamma radiolysis of poly(dimethyl siloxane) under vacuum at 303 K. **Polymer (Guildf).** 43, 1051–1059 (2002).
  118. SCHMALZER, A. M. et al. Gamma radiation effects on siloxane-based additive manufactured structures. **Radiat. Phys. Chem.** 130, 103–111 (2017).

## APÊNDICE 1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

FIGURA A1. 1 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DAS AMOSTRAS Q1, Q2, Q3 E Q4, SEM EXTRAÇÃO (QXSE) E COM EXTRAÇÃO (QXCE), NÃO ENVELHECIDAS.

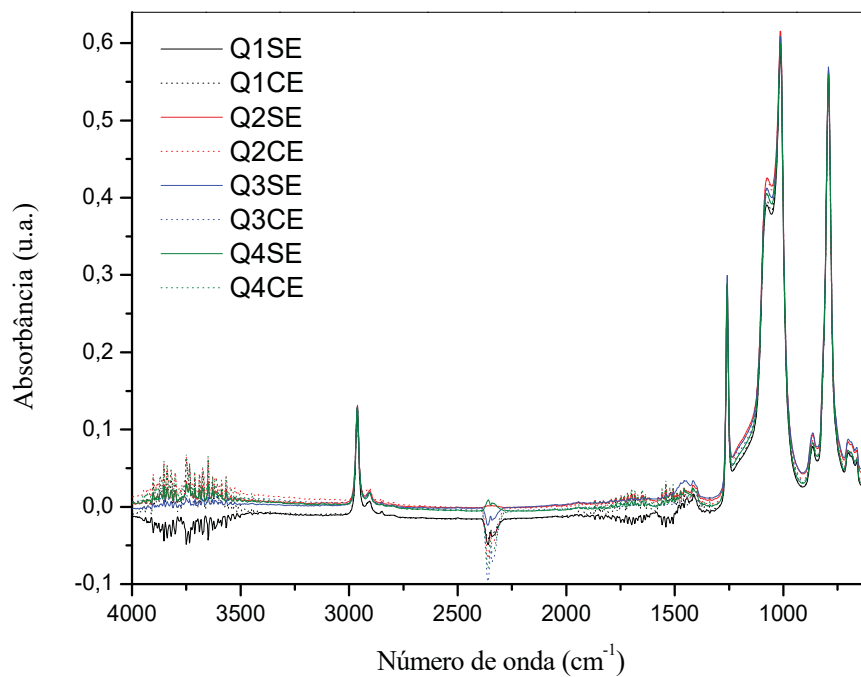


FIGURA A1. 2. ESPECTROS DE FTIR-ATR DAS AMOSTRAS M7 E M8, SEM EXTRAÇÃO (MXSE) E COM EXTRAÇÃO (MXCE), NÃO ENVELHECIDAS.

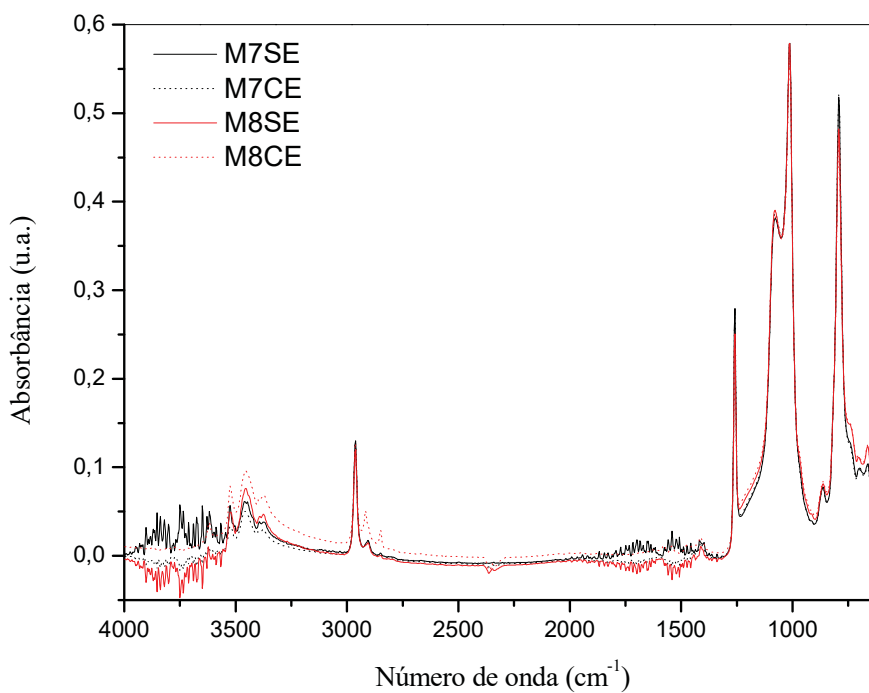


FIGURA A1. 3 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DA AMOSTRA Q2SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

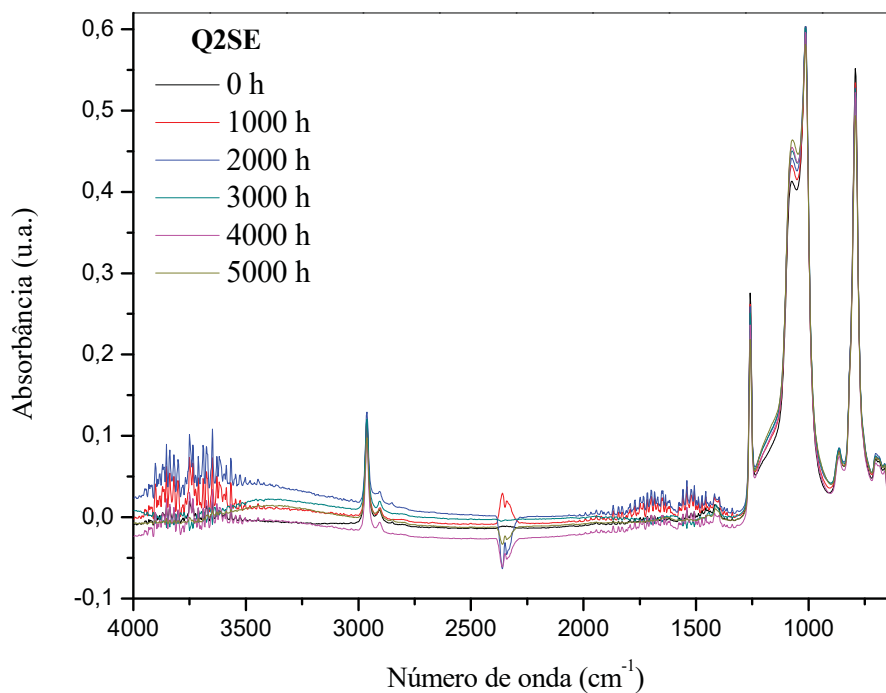


FIGURA A1. 4 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DA AMOSTRA Q3SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

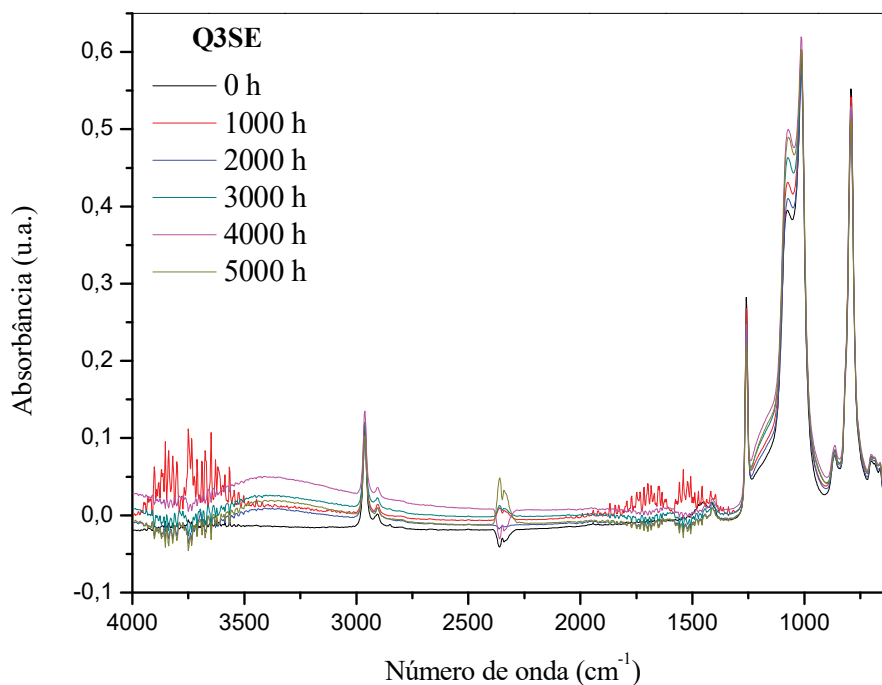


FIGURA A1. 5 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DA AMOSTRA Q4SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

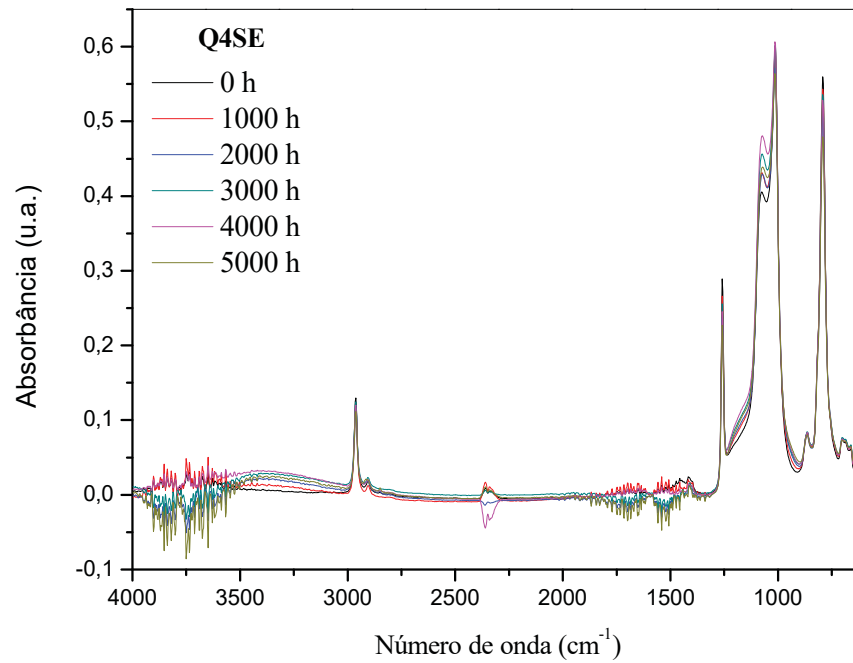


FIGURA A1. 6 - ÍNDICE C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O OBTIDO PARA A AMOSTRA Q2SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

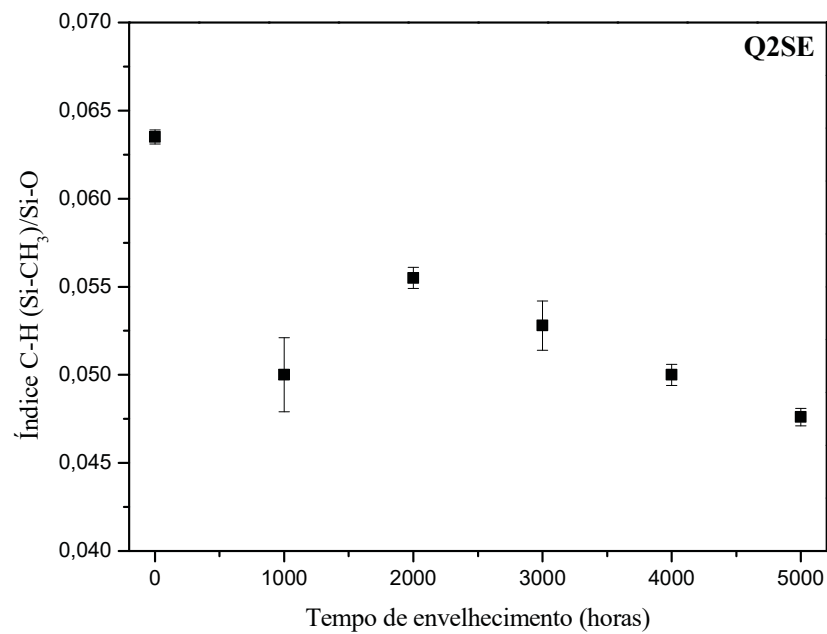


FIGURA A1. 7 - ÍNDICE C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O OBTIDO PARA A AMOSTRA Q3SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

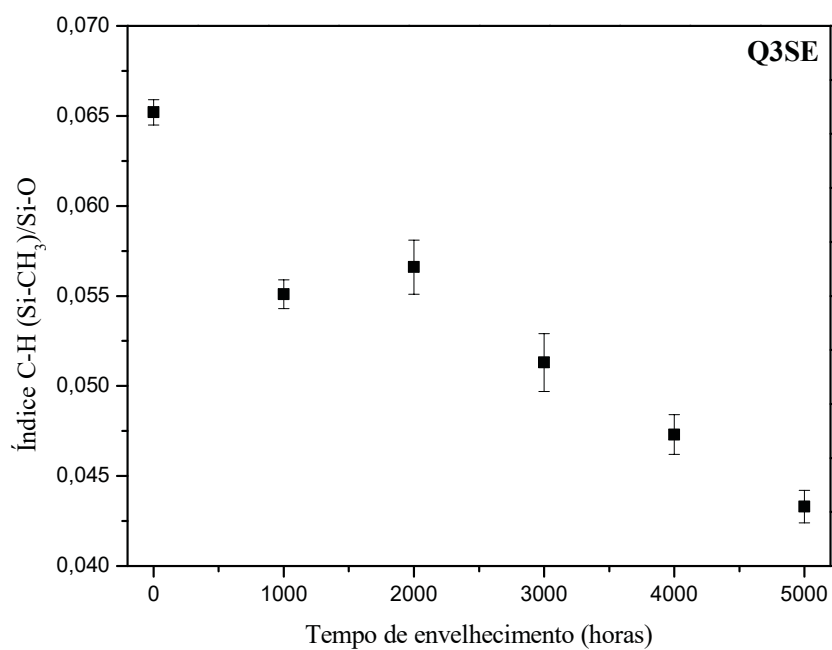


FIGURA A1. 8 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DA AMOSTRA M7SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

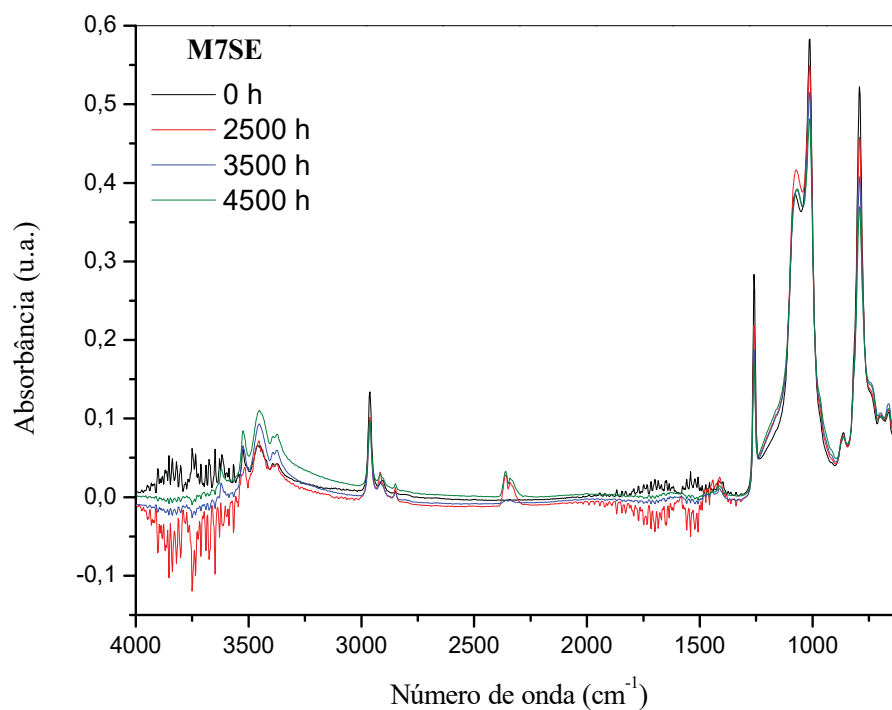


FIGURA A1. 9 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DA AMOSTRA M8SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

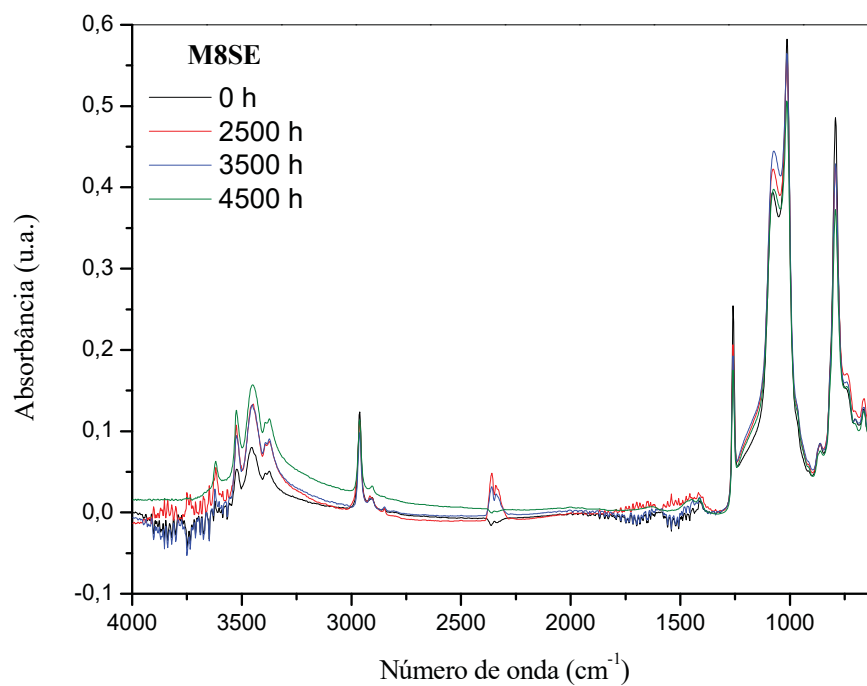


FIGURA A1. 10 - ÍNDICE C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O OBTIDO PARA A AMOSTRA M7SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

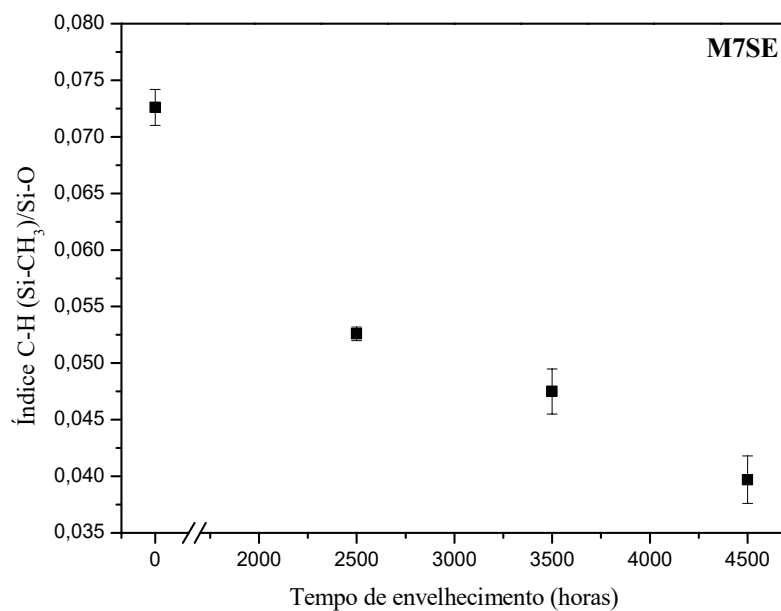
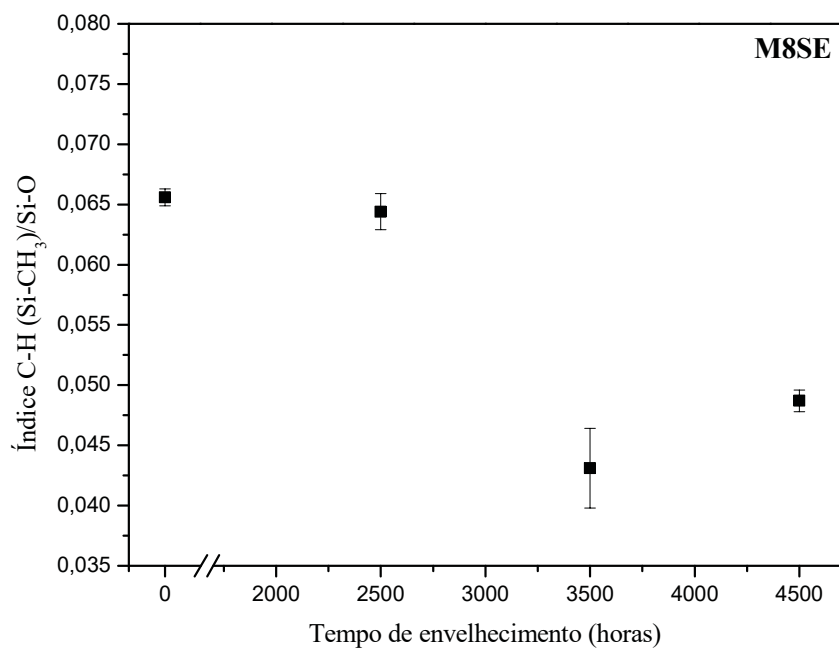


FIGURA A1. 11 - ÍNDICE C-H (Si-CH<sub>3</sub>)/Si-O OBTIDO PARA A AMOSTRA M8SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2500, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.





## APÊNDICE 2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE RETICULAÇÃO

TABELA A2. 1 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS Q1SE E Q1CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

Tempo (h)	Q1SE		Q1CE	
	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )
0	194,0	6370	194,0	6470
1000	199,0	6710	196,0	6630
2000	202,0	6920	198,0	6750
3000	202,0	6880	201,0	6940
4000	202,0	6920	200,0	6870
5000	202,0	6900	199,0	6780

TABELA A2. 2 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS Q2SE E Q2CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

Tempo (h)	Q2SE		Q2CE	
	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )
0	171,0	5550	171,0	5380
1000	173,0	5540	172,0	5460
2000	174,0	5550	173,0	5490
3000	174,0	5540	173,0	5480
4000	174,0	5550	172,0	5420
5000	174,0	5540	171,0	5370

TABELA A2. 3 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS Q3SE E Q3CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

Tempo (h)	Q3SE		Q3CE	
	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )
0	191,0	6500	191,0	6610
1000	192,0	6540	192,0	6670
2000	195,0	6750	193,0	6740
3000	195,0	6750	191,0	6600
4000	194,0	6680	192,0	6660
5000	197,0	6880	190,0	6560

TABELA A2. 4 - GRAU DE INCHAMENTO E MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE OS PONTOS DE RETICULAÇÃO DAS AMOSTRAS Q4SE E Q4CE NÃO ENVELHECIDAS E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

Tempo (h)	Q4SE		Q4CE	
	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	S (%)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )
0	219,0	7950	219,0	8120
1000	220,0	7990	219,0	8100
2000	224,0	8340	220,0	8210
3000	224,0	8340	219,-	8100
4000	225,0	8410	219,0	8160
5000	226,0	8460	217,0	8000

### APÊNDICE 3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

FIGURA A3. 1 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q1CE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

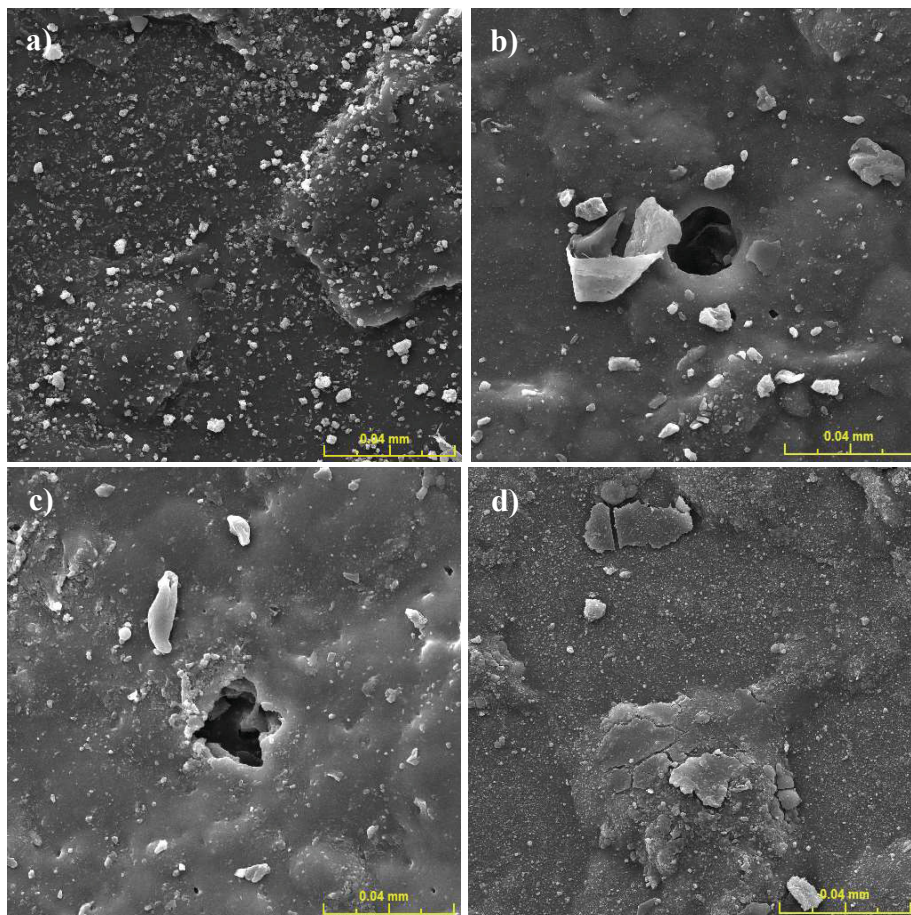


FIGURA A3. 2 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q1CE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

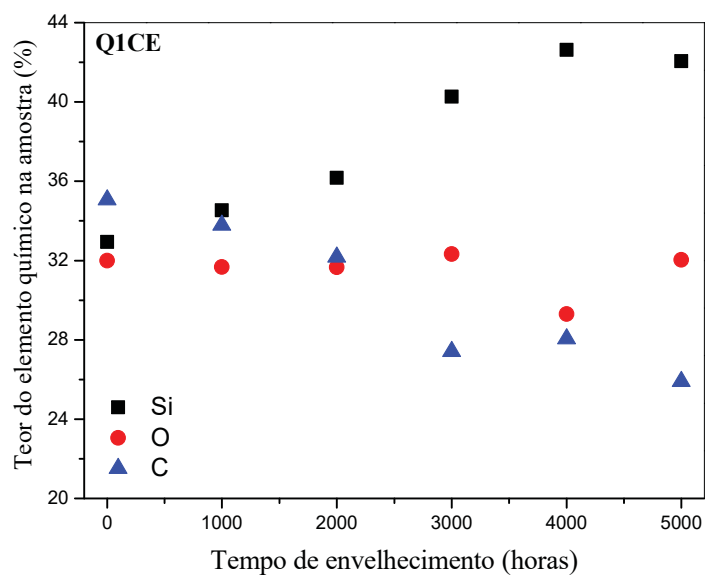


FIGURA A3. 3 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q2SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO

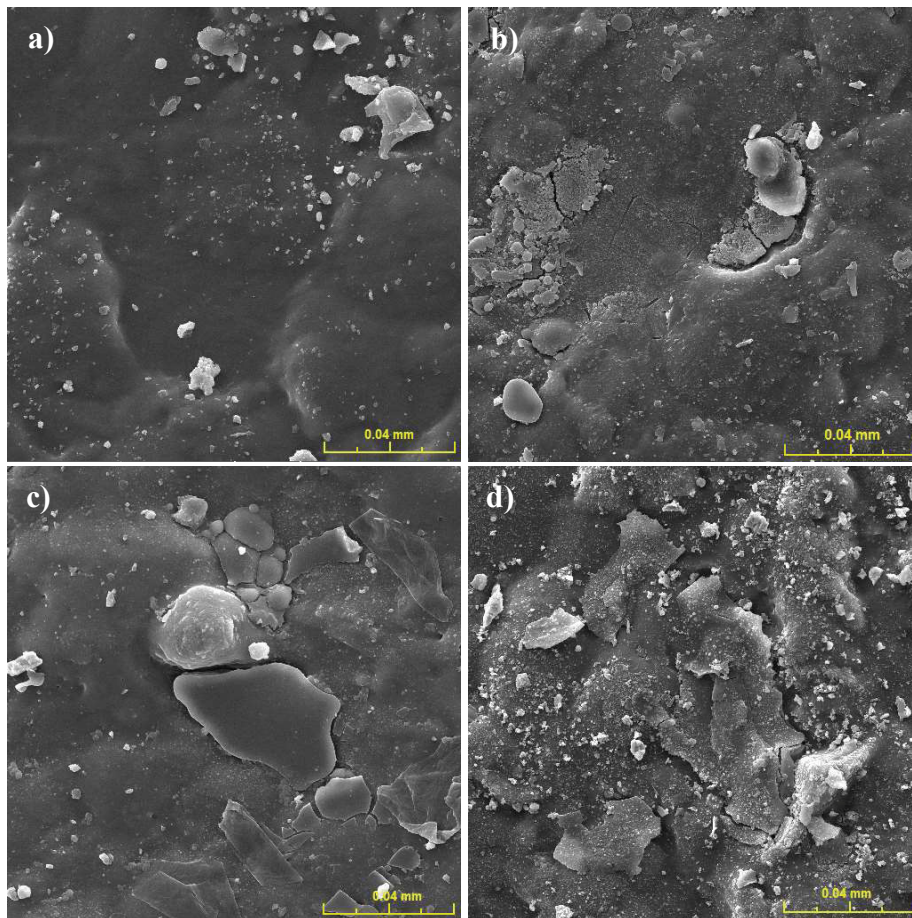


FIGURA A3. 4 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q2SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

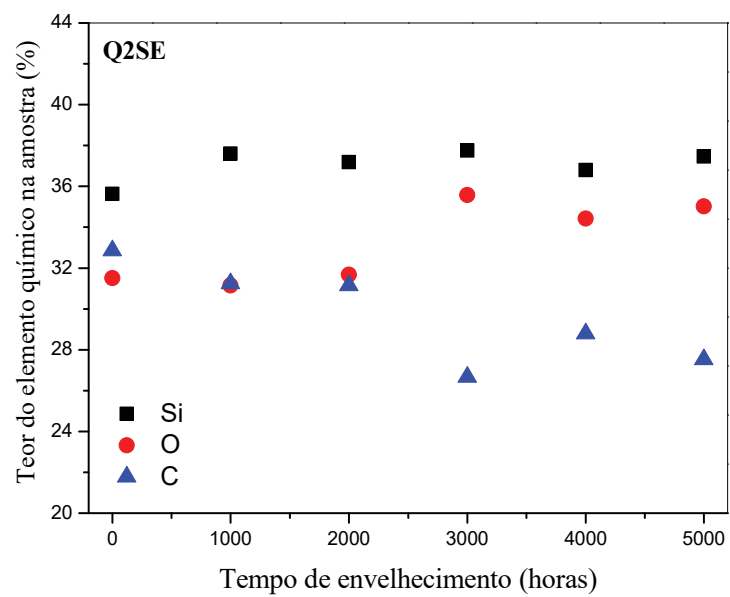




FIGURA A3. 5 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q2CE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

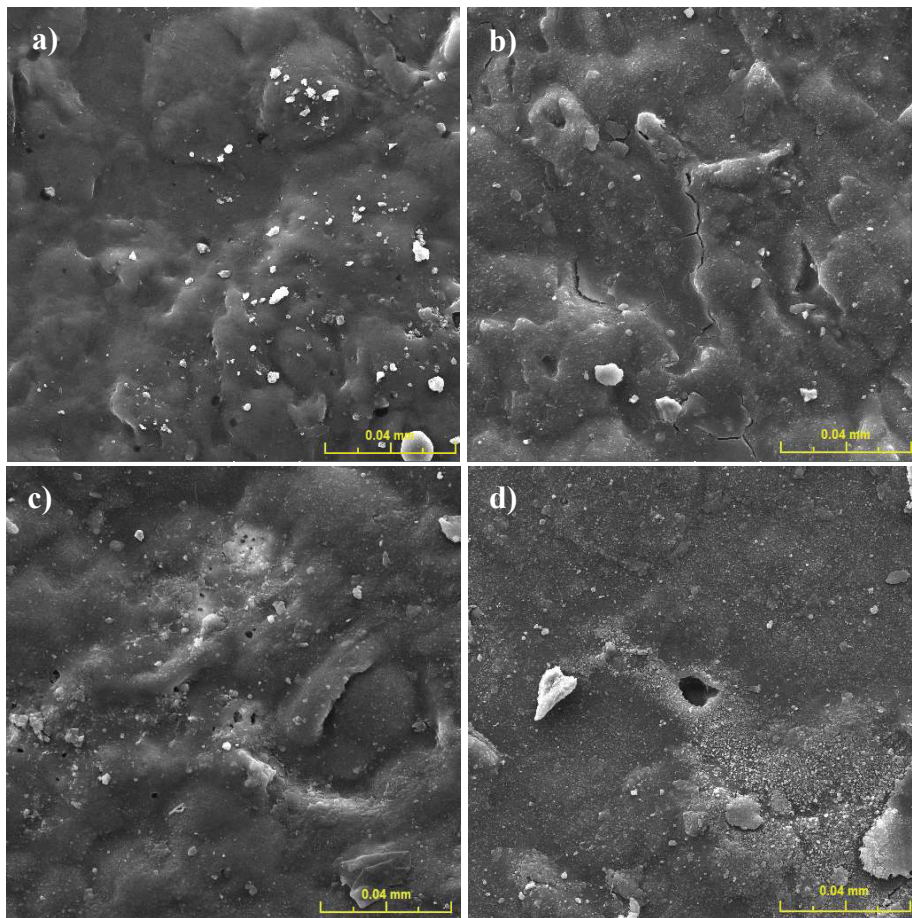


FIGURA A3. 6 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q2CE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

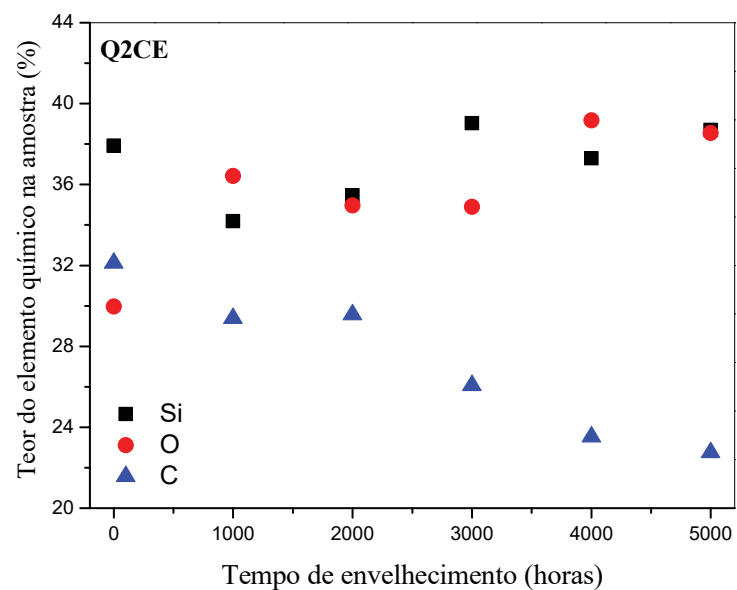


FIGURA A3. 7 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q3SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

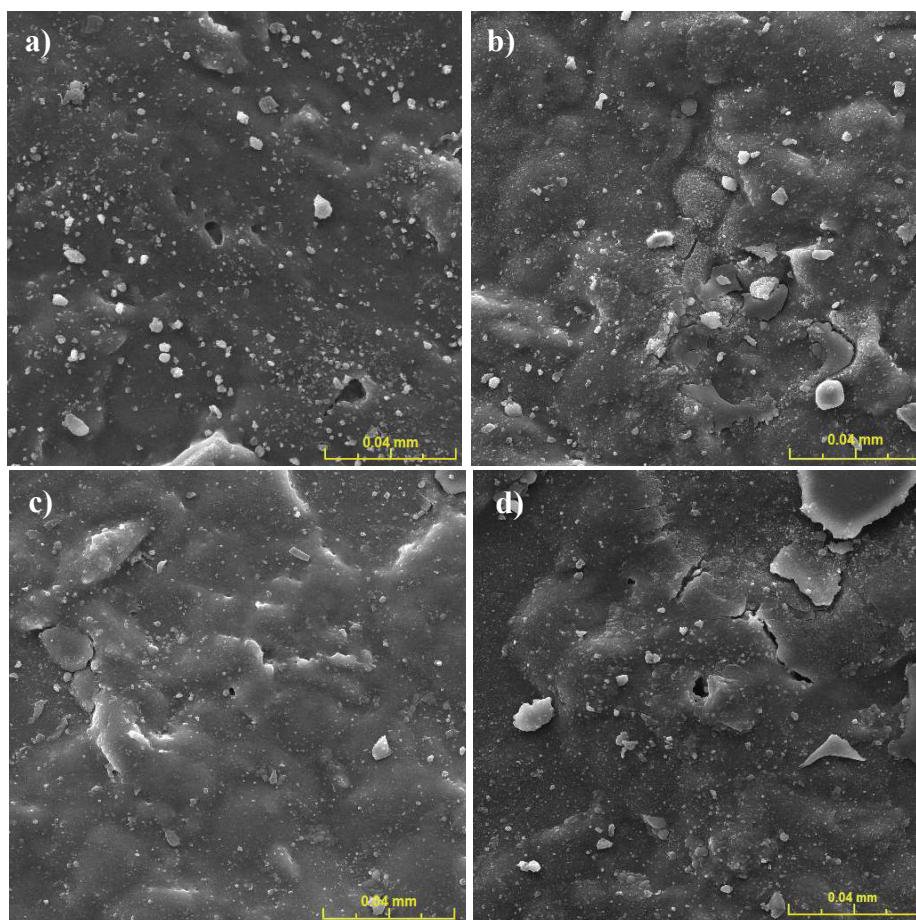


FIGURA A3. 8 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q3SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

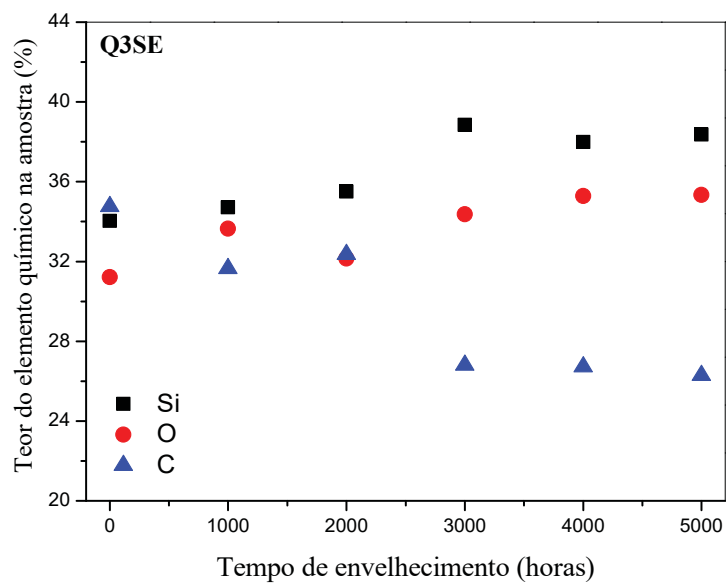


FIGURA A3. 9 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q3CE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO

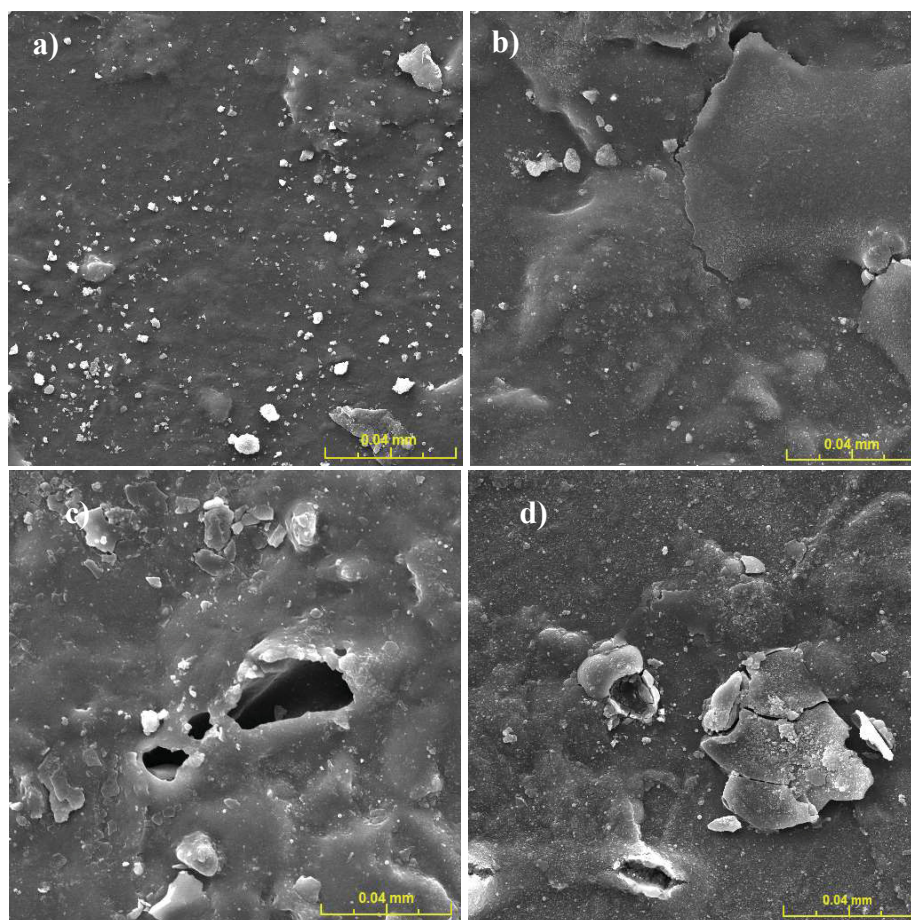


FIGURA A3. 10 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q3CE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

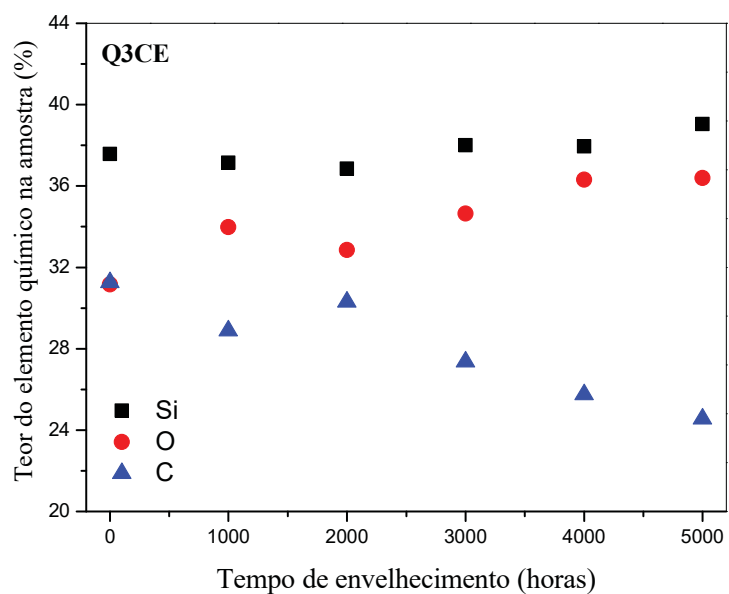




FIGURA A3. 11 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q4SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

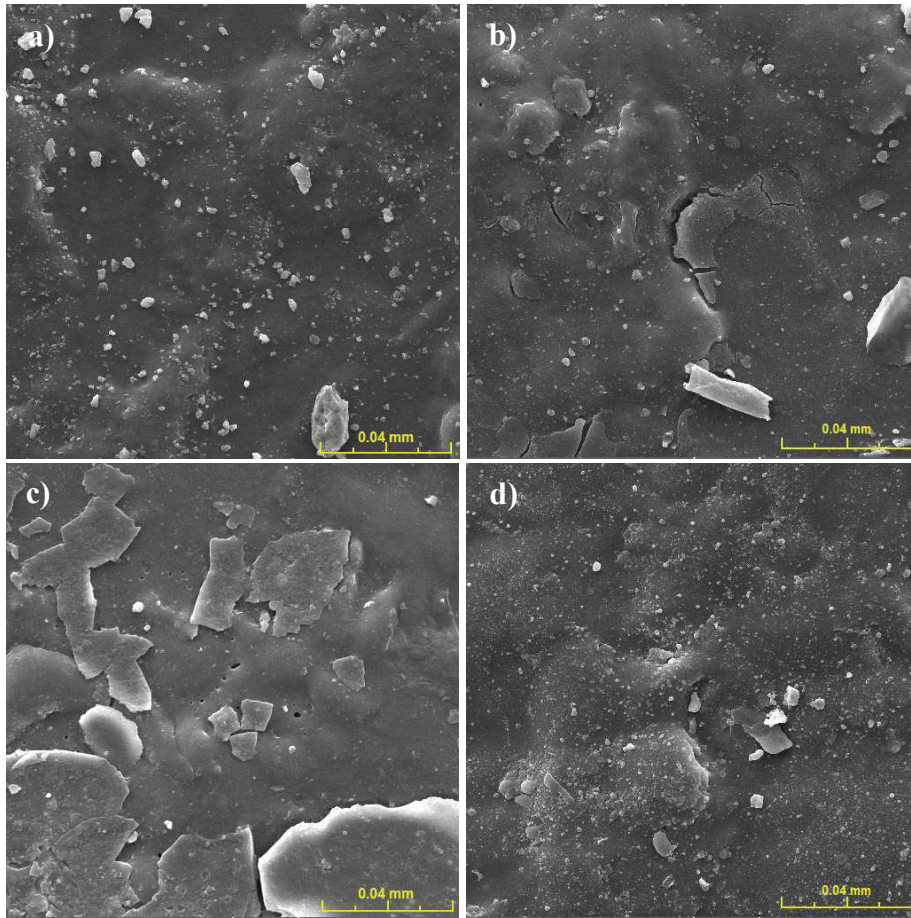


FIGURA A3. 12 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q4SE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

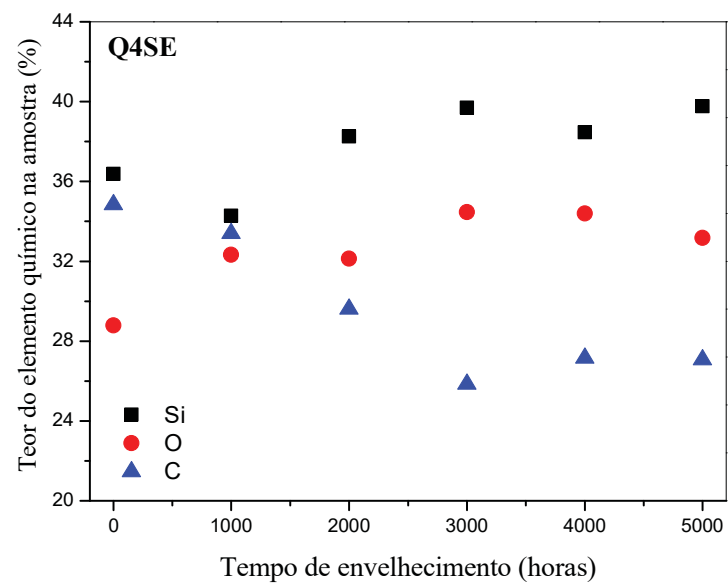


FIGURA A3. 13 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q4CE: (a) NÃO ENVELHECIDA E APÓS (b) 2000, (c) 4000 E (d) 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

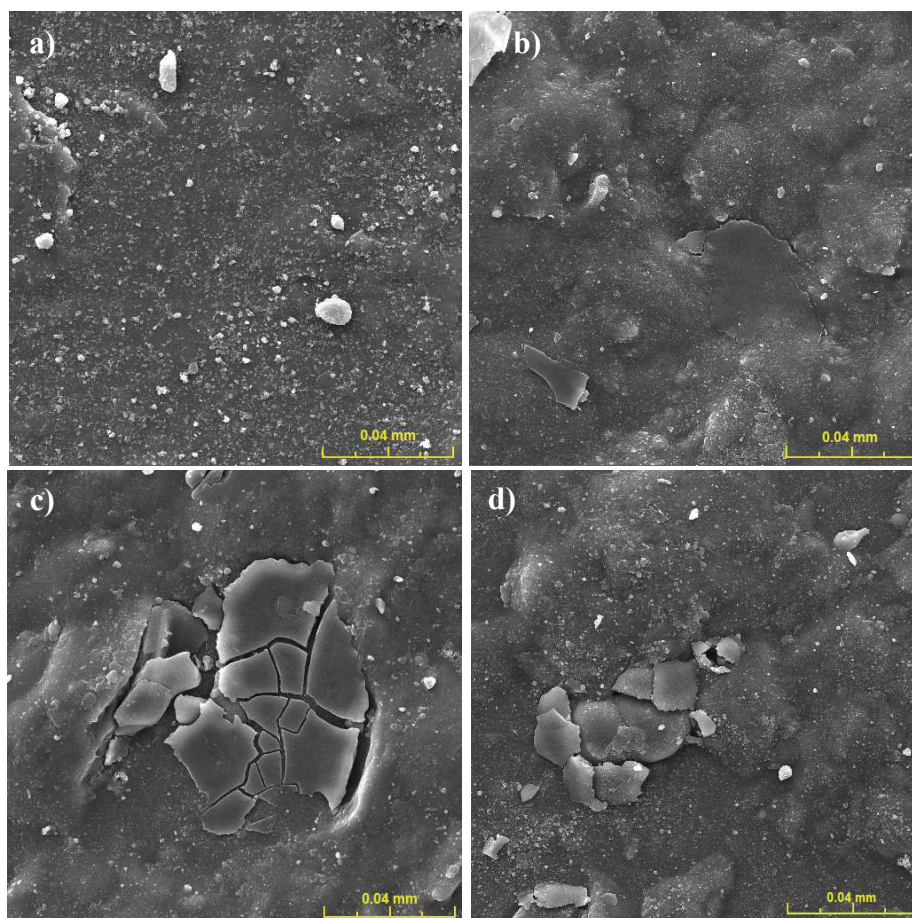


FIGURA A3. 14 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Q4CE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 1000, 2000, 3000, 4000 E 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

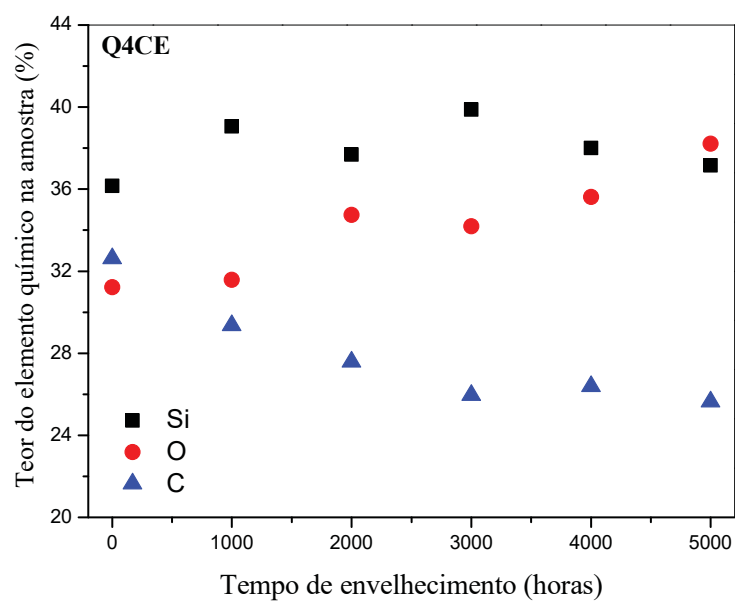




FIGURA A3. 15 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS M7CE: (a) ANTES DO ENVELHECIMENTO E APÓS (b) 2500, (c) 3500 E (d) 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

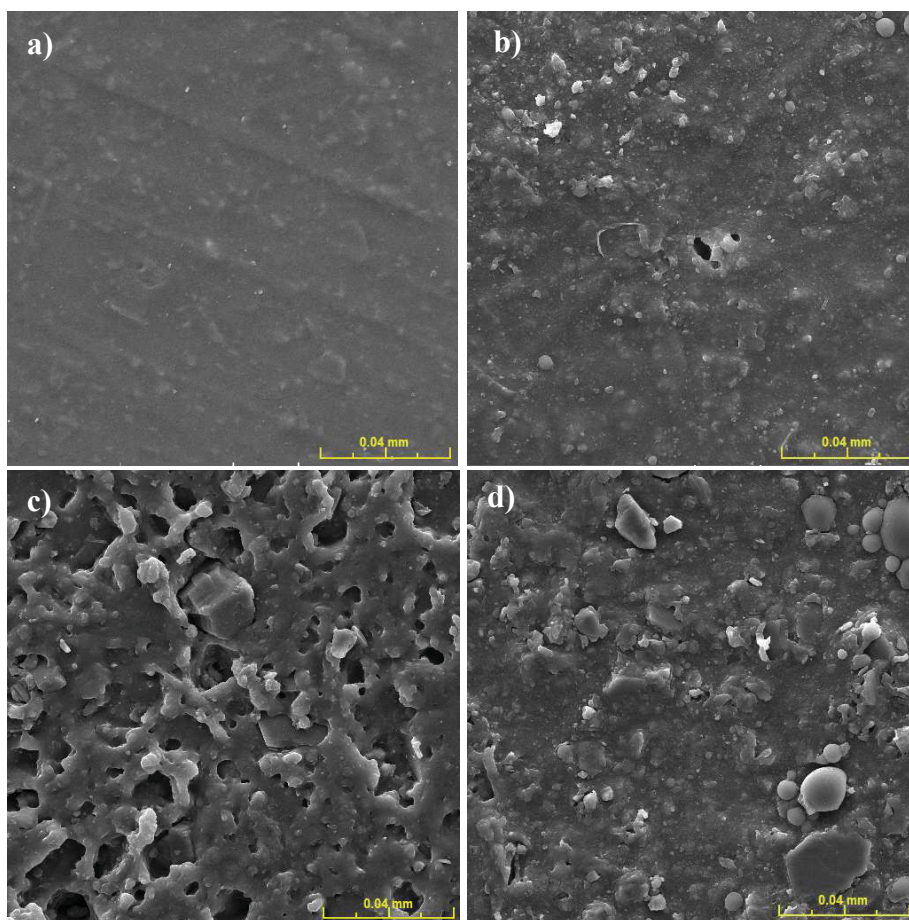


FIGURA A3. 16 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA M7CE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

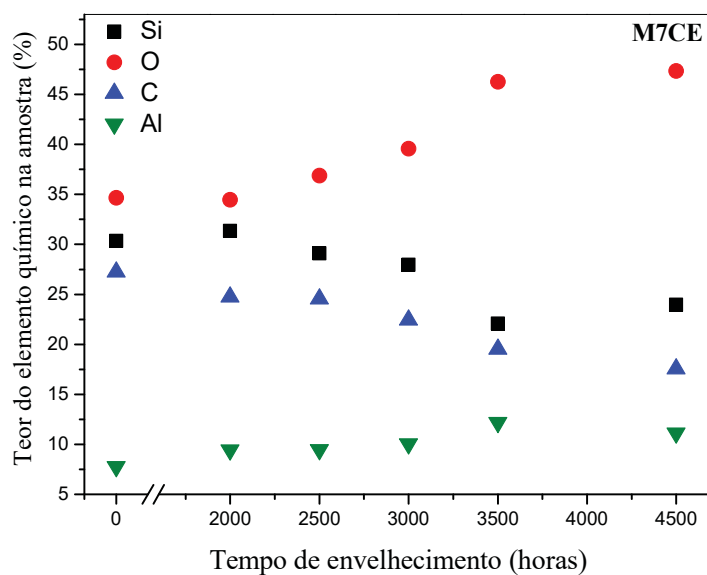


FIGURA A3. 17 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS M8CE: (a) ANTES DO ENVELHECIMENTO E APÓS (b) 2500, (c) 3500 E (d) 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

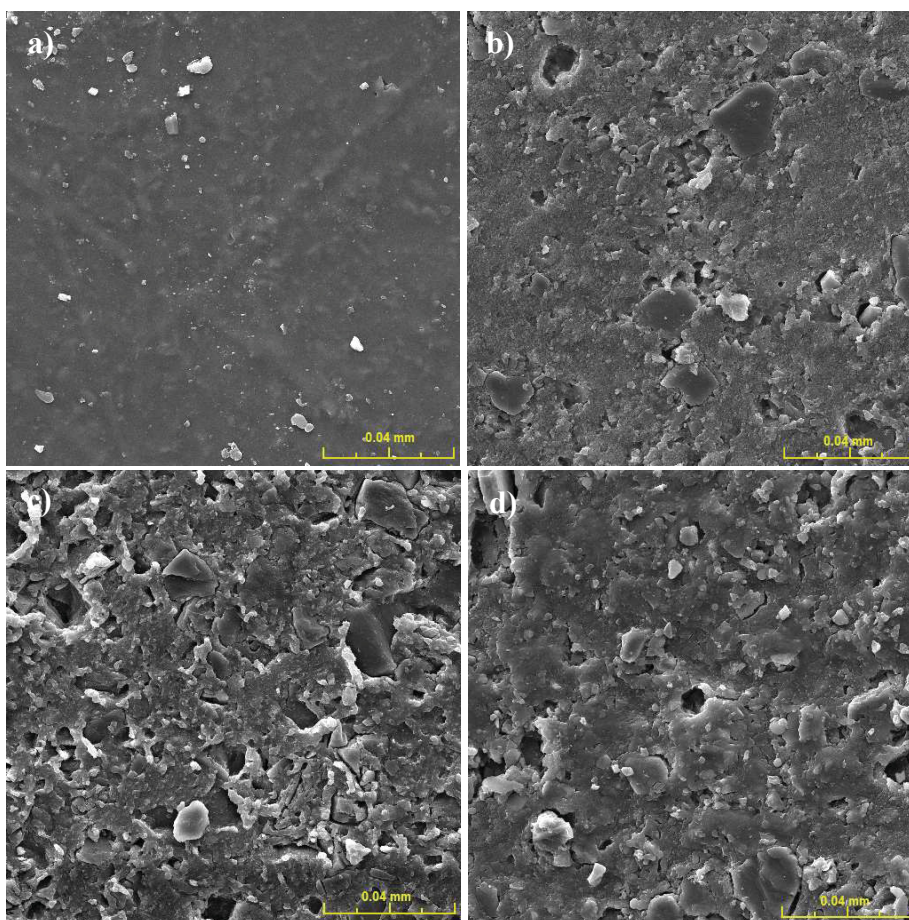
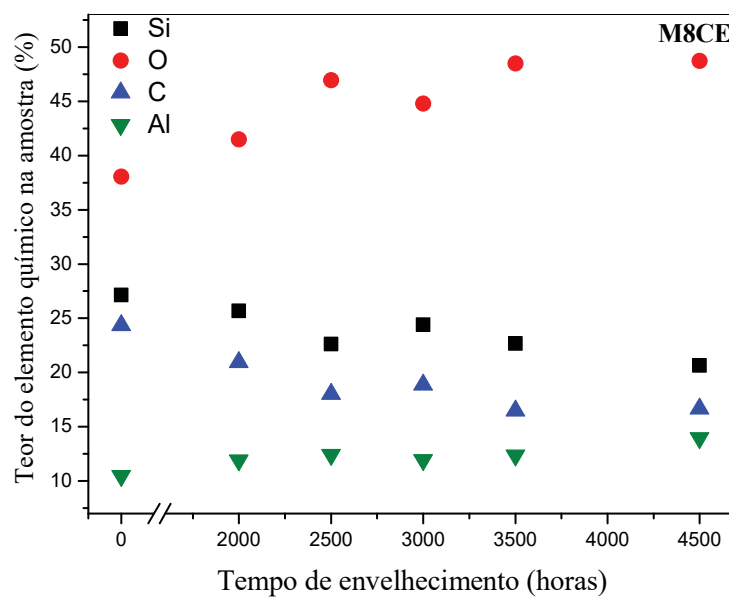


FIGURA A3. 18 - PERCENTUAL RELATIVO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA M8CE NÃO ENVELHECIDA E APÓS 2000, 2500, 3000, 3500 E 4500 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



## APÊNDICE 4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

FIGURA A4. 1 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA Q2SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

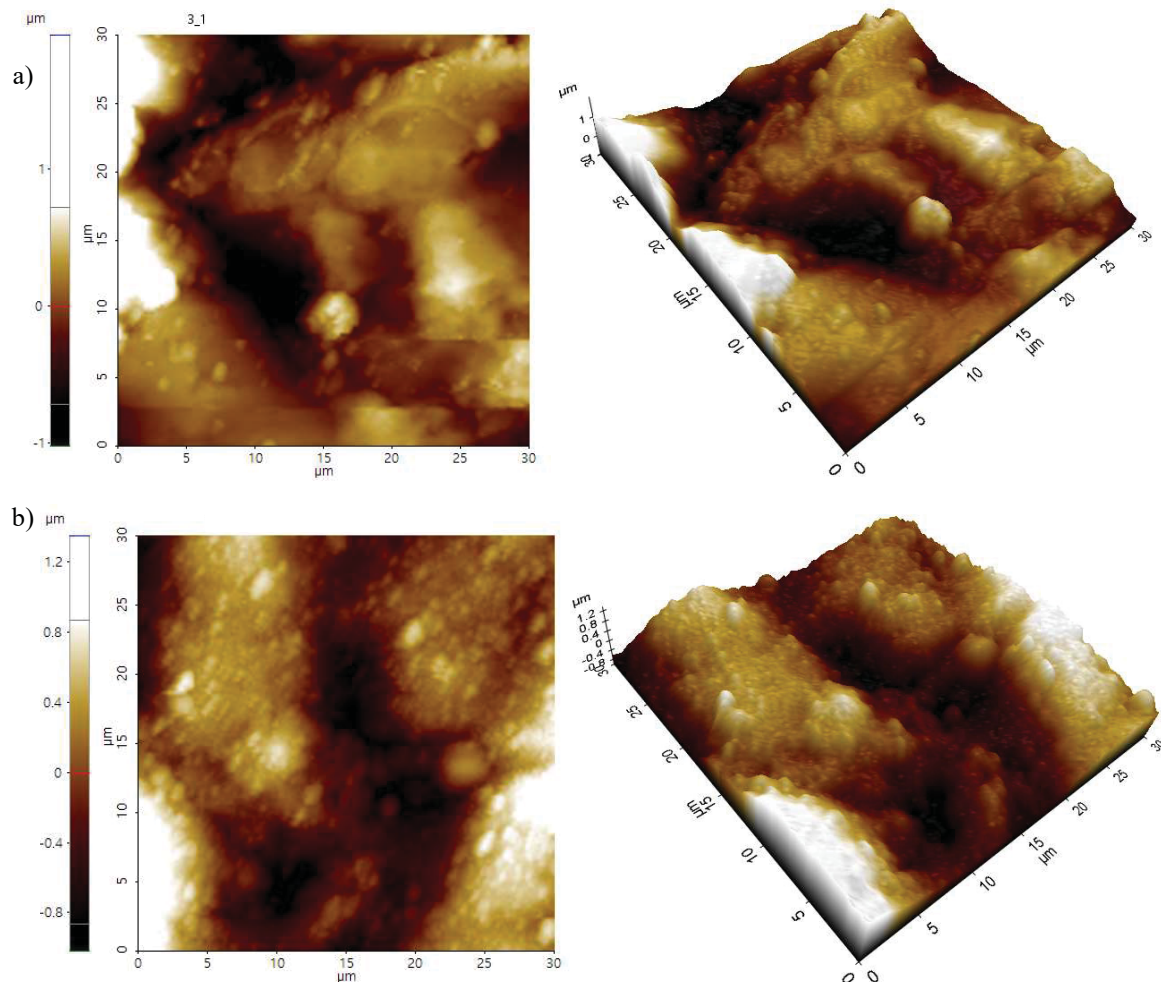




FIGURA A4. 2 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA Q3SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.

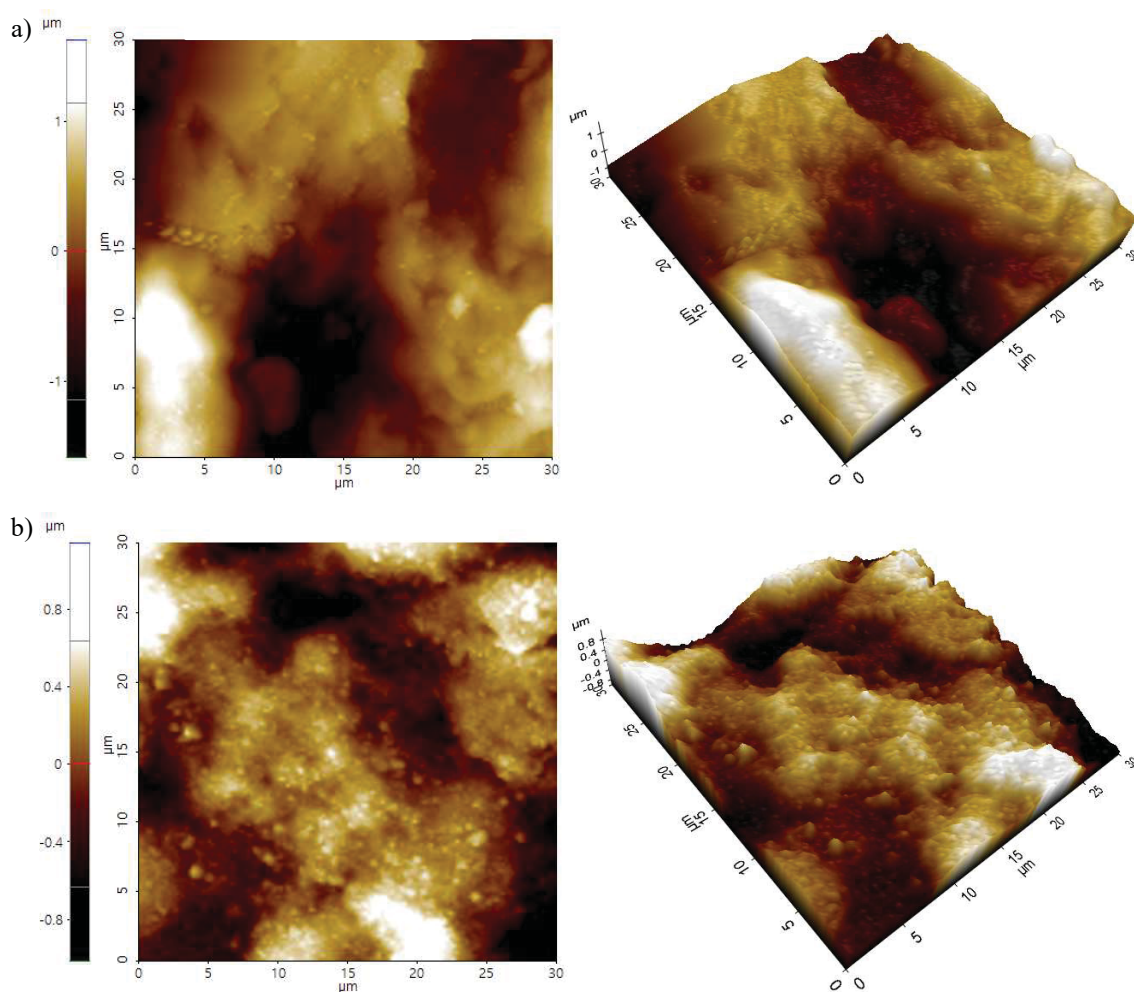
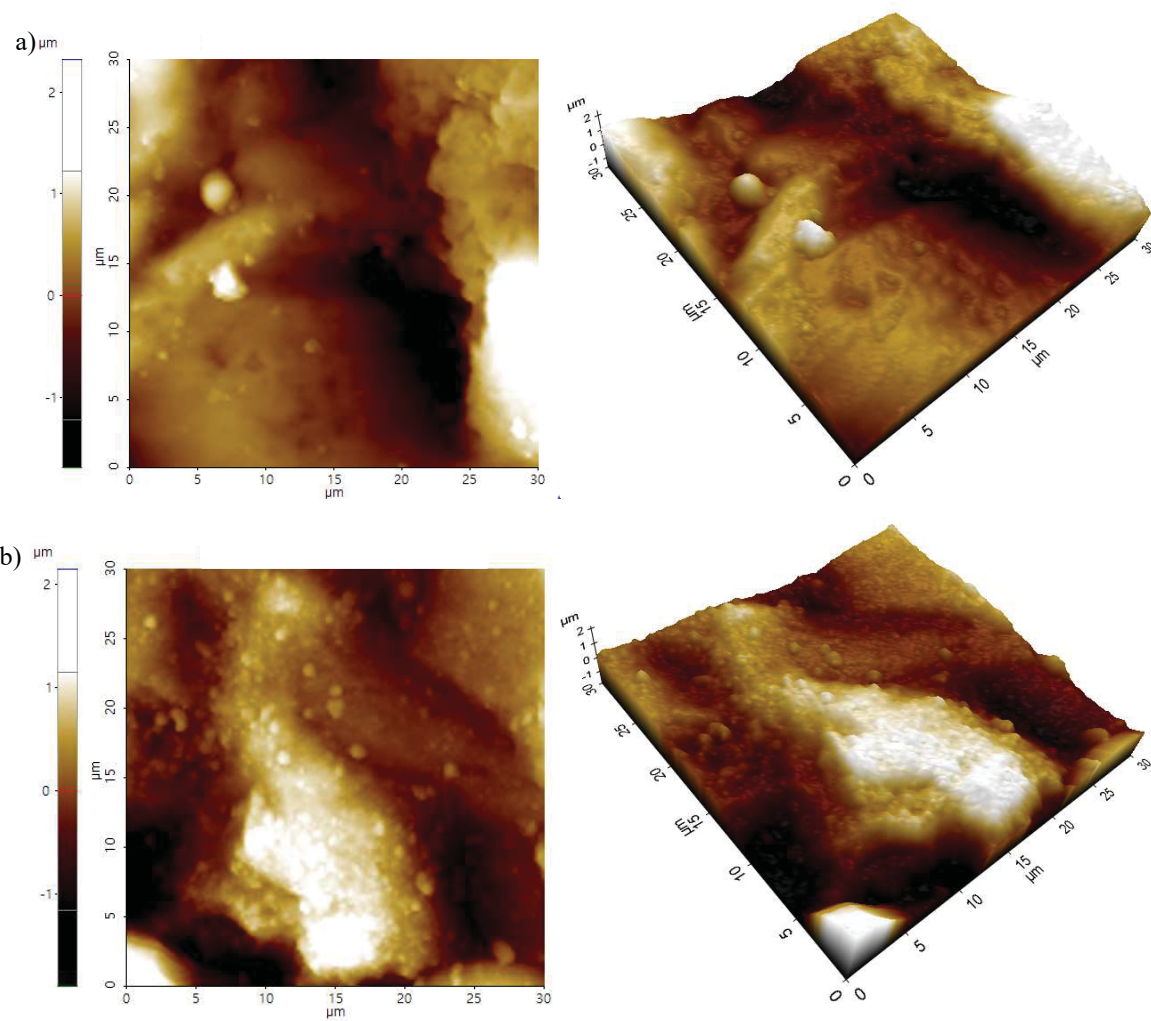


FIGURA A4. 3 - AVALIAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA AMOSTRA Q4SE: (a) NÃO ENVELHECIDA E (b) APÓS 5000 HORAS DE ENVELHECIMENTO.



## APÊNDICE 5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E PRODUÇÃO CIENTÍFICA

➤ Participação e apresentação de trabalho na forma de pôster no **41<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (41 RASBQ)**, na cidade de Foz do Iguaçu (PR), no período de 21 a 24 de maio de 2018.

Apresentação do trabalho intitulado “*Evaluation of silicone rubber hydrophobicity after different periods of accelerated photo-ageing*” de autoria de Ana P. Munaro; Aline S. Salum; Fábio S. Richart; Francyele I. C. Silva; José M. Pinto; Marilda Munaro; Leni C. Akcelrud.

➤ Participação e apresentação de trabalho na forma de pôster no **23<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT)**, na cidade de Foz do Iguaçu (PR), no período de 04 a 08 de novembro de 2018.

Apresentação do trabalho intitulado “*Efeito do envelhecimento nas propriedades dinâmico-mecânicas de borracha de silicone utilizada na confecção de isoladores*” de autoria de Ana P. Munaro; Aline S. Salum; Fábio S. Richart; Francyele I. C. Silva; José M. Pinto; Marilda Munaro; Leni C. Akcelrud.

➤ Resumo submetido e aprovado para apresentação na forma de pôster na **XVIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (XVIII SBPMAT)**, que será realizado na cidade de Balneário Camboriú (SC), no período de 22 a 26 de setembro de 2019. Será apresentado o trabalho intitulado “*Structural changes in aged polydimethylsiloxane investigated by 1H TD-NMR*” de autoria de Ana P. Munaro; Giovanni P. da Cunha; Jefferson G. Filgueiras; José M. Pinto; Marilda Munaro; Eduardo R. de Azevedo; Leni C. Akcelrud.

**ARTIGO PUBLICADO:** Ana P. Munaro; Giovanni P. da Cunha; Jefferson G. Filgueiras; José M. Pinto; Marilda Munaro; Eduardo R. de Azevedo; Leni C. Akcelrud. *Ageing and structural changes in PDMS rubber investigated by time domain NMR. Polymer Degradation and Stability*, 166, 300-306, 2019.