

ANÁLISE CINÉTICA DE BORRACHA DE SILICONE COM ENVELHECIMENTO TÉRMICO

Carlos A. Ferreira^{1*}, Eliane Coser^{1*}, Joceli M. G. Angelini², Bernardo J. G. Aragão².

^{1*} Universidade Federal Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS - Brasil.

* ferreira.carlos@ufrgs.br,

* cosereliane@yahoo.com.br.

² Centro de Pesquisa e

Desenvolvimento em Telecomunicação – CPqD - Campinas – SP- Brasil

Resumo:

A borracha de silicone (SR) vem sendo utilizada em isoladores nas linhas de transmissão de energia elétrica e por esta razão, torna-se importante o estudo de sua estabilidade térmica, já que este é um dos fatores que afeta a vida útil do polímero. Para investigar a cinética de degradação térmica do material polimérico foi realizado envelhecimento térmico em duas temperaturas distintas: a temperatura ambiente e a temperatura de 140°C (seis meses em estufa com circulação de ar). Tal estudo foi realizado utilizando a técnica Termogravimétrica (TG). A Espectroscopia infravermelho (FTIR-ATR) foi utilizada para estudar possíveis mudanças estruturais do material. A análise cinética foi realizada utilizando o método de Flaynn-Wall-Ozawa e foi possível observar que após o envelhecimento ocorreu uma leve degradação. Foram comparados os resultados de energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) e ordem de reação (n) das amostras novas e após o envelhecimento.

Palavras-chave: Borracha de silicone, degradação térmica, análise termogravimétrica, energia de ativação.

KINETICS ANALYSIS OF SILICONE RUBBER WITH AGING THERMAL

Abstract:

The silicone rubber (SR) has been used in insulators on the lines of transmission of electric energy and for this reason, it is important to study their thermal stability, since this is one of the factors that affect the life of the polymer. To investigate the kinetics of thermal degradation of polymer material aging was conducted at two different temperatures: ambient temperature and the temperature of 140° C (six months in the oven with circulating air). This study was performed using Thermogravimetric Analysis(TG). The FTIR-ATR spectroscopy was also used to study structural changes of the material. The kinetic analysis was determined by the method of Flaynn-Wall-Ozawa and it was possible to observe a slight degradation after the aging of samples. The results of activation energy (E), pre-exponential factor (A) and reaction order (n) between new and aged samples were compared.

Keywords: silicone rubber, thermal degradation, Thermogravimetric analysis, activation energies.

Introdução:

Como a utilização dos materiais tradicionais apresenta tendência de redução, tornam-se cada vez mais importantes e procurados os materiais poliméricos sintéticos. Esses materiais estão substituindo os materiais tradicionais como: cerâmicos, vidros, borracha natural, algodão etc. Materiais de silicone foram produzidos comercialmente desde o início da década de 1940; ao longo dos últimos 60 anos sua utilização tem crescido rapidamente na indústria, onde é aplicado em setores como engenharia civil, engenharia elétrica, transporte, aeroespacial, cosméticos, indústria têxtil etc. O polímero dominante na indústria de silicone é o poli(dimetilsiloxano) por ser mais barato e pela facilidade com que permite a incorporação de outros materiais (cargas) [1].

A borracha de silicone (SR) vem sendo utilizada em isoladores nas linhas de transmissão de energia elétrica devido sua alta hidrofobicidade, por ser mais leve, apresentar alta resistência

mecânica, boa resistência à radiação ultravioleta, excelentes propriedades dielétricas e alta resistência à chama. Por esta razão, torna-se importante o estudo de sua estabilidade térmica, que afeta a vida útil do polímero.

No caso do setor elétrico, o principal problema dos isoladores de porcelana ou de vidro é a facilidade com que a água forma uma película contínua sobre sua superfície. As principais características da água da chuva, que contém íons, é sua condutividade e seu pH, já que quanto maior a acidez da água maior será sua condutividade. Desta maneira, a corrente de fuga será intensa, podendo levar a um “flashover”, o que ocasiona falha no sistema de energia elétrica [2].

A análise termogravimétrica (TG) é amplamente utilizada para estudar os parâmetros cinéticos da degradação, como a energia de ativação (E), ordem da reação (n) e o fator pré-exponencial de Arrhenius (A) [3,4,5]. Os dados cinéticos obtidos a partir de TG são aplicáveis para a compreensão do processo da degradação térmica, e também pode ser utilizado como parâmetro para um modelo de reação da degradação térmica. Existem vários métodos para calcular os parâmetros cinéticos: Flaynn-Wall-Ozawa [6,7,8], Friedman [9], Kissinger [10] e Coats-Redfern [11]. Em todos os casos os valores reportados não dependem somente das condições experimentais, mas também dos tratamentos de dados matemáticos.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é investigar a cinética da degradação térmica da SR usando as análises de FTIR-ATR e TG utilizando o método de Flaynn-Wall-Ozawa. Para tal foram utilizadas duas temperaturas de envelhecimento (ambiente e 140°C).

Materiais e Métodos:

Amostras

A Figura 1 mostra as mantas de silicone da mesma composição usada no invólucro dos isoladores de ancoragem ou pára-raios.

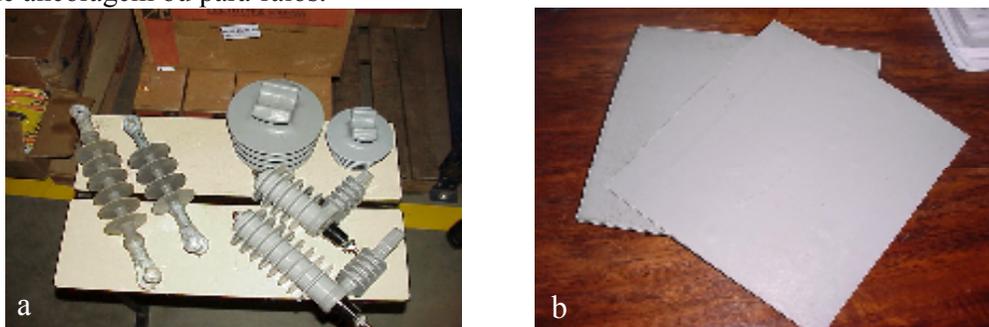


Figura 1. **a)** Material utilizado nas linhas de transmissão de energia elétrica **b)** Mantas de SR (mesmo material utilizado no invólucro nos isoladores) que foi utilizada para realizar o envelhecimento.

Envelhecimentos

O envelhecimento térmico foi realizado nas mantas de SR em estufa com circulação de ar marca FANEM modelo 320-E, na temperatura de 140°C por seis meses; e a outra amostra foi deixada à temperatura ambiente $25 \pm 2^\circ\text{C}$ no mesmo período.

Análise Termogravimétrica (TG)

O estudo de degradação térmica da SR foi realizado em um sistema termogravimétrico TA Instruments modelo TGA 2050, sob atmosfera de Nitrogênio (N₂). As análises foram realizadas no intervalo de temperatura entre 25°C e 1000°C. Para a obtenção dos parâmetros cinéticos, foram utilizadas as taxas de aquecimento (β) de 5, 10, 20 e 30°C/min. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 15 mg.

Espectroscopia Infravermelho FTIR- ATR

Para verificar se houve mudança na estrutura da SR utilizou-se um Espectrofotômetro FTIR-ATR modelo Perkin Elmer spectrum 1000, sendo analisados na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹; todos os ensaios foram realizados antes e após o envelhecimento.

Análise cinética:

A forma em que a decomposição do polímero acontece, em geral, é complexa e pode ser descrita através de um ou mais modelos. Essas transformações dos polímeros podem ser baseadas em diferentes idéias teóricas. Cada um desses modelos pode ser expresso matematicamente por uma função $f(\alpha)$. Os resultados deverão ser expressos como a fração decomposta de polímero (sólido) ou conversão da transformação (α) em função da temperatura ou do tempo.

Todo o estudo cinético descreve-se pela equação básica que relaciona a taxa de conversão $d\alpha/dt$, em função da concentração de um dos reagentes $f(\alpha)$ por meio da constante de velocidade k , como descrito na equação (1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

Onde o α é o grau de conversão; W_0 , W_t , W_f correspondem à massa inicial a massa real e a massa final respectivamente da amostra conforme equação (2).

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (2)$$

A determinação dos parâmetros cinéticos, obtidos por uma análise das curvas de TG, é, via de regra, baseada na equação de Arrhenius, que é representada através da fórmula (3):

$$k = A e^{(-E/RT)} \quad (3)$$

Onde o A é o fator pré-exponencial (min⁻¹), E é a energia de ativação (KJ/mol⁻¹), R a constante dos gases (8,314 J/mol⁻¹·K⁻¹), T a temperatura absoluta (K). Substituindo a equação (3) na equação (1), obtém-se a fórmula (4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{(-E/RT)} \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Se a taxa de aquecimento $\beta = dT/dt$ da TG for constante, o grau de conversão α pode ser expresso em função da temperatura, β é a taxa de aquecimento em análise termogravimétrica ($K \text{ min}^{-1}$). Entretanto, a temperatura é dependente do tempo (s) de aquecimento, conforme equação (5).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (5)$$

A combinação da equação 4 com a equação 5 gera a seguinte expressão:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{(-E/RT)} \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

No caso da degradação polimérica, presume-se que a taxa de conversão é proporcional à concentração de material que tem que reagir, onde o n é a ordem da reação, α também é denominada grau de conversão e o β é a taxa de aquecimento. Então, obtém-se:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{(-E/RT)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

O resultado do estudo cinético envolve o esforço de relacionar valores experimentais, α , t ou β , T com valores já relatados no modelo de Flynn-wall-Ozawa [4,5]. Este modelo está baseado na ordem da reação, onde podem ser expresso matematicamente, por uma função $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$ para o método de integral, respectivamente [12, 13].

Método:

Método de Flynn-Wall-Ozawa [4,5]

Pelo método de Flynn-Wall-Ozawa, obtém-se a energia de ativação (E). Separando as variáveis, reorganizando e integrando parte da Equação (6), obtém-se:

$$f(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT \quad (9)$$

Se for definido $\alpha = E/RT$ e integrando e aplicando o logaritmo à Equação (9), pode ser obtido que:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{f(\alpha)R} + \ln f(\alpha) \quad (10)$$

Onde:

$$f(\alpha) = \frac{e^{-\alpha}}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left(\frac{n!}{\alpha^{n-1}} \right) \quad (11)$$

E α é a função de conversão. Quando $20 \leq \alpha \leq 60$ usam-se a aproximação de Doyle [14] na função $f(\alpha)$, que é expressa na seguinte forma:

$$\ln f(\alpha) \approx -2.314 - 0.456 \alpha \quad (12)$$

Substituindo a equação (12) na equação (10), pode ser obtido:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{f(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (13)$$

A energia de ativação (E) pode ser obtida plotando o gráfico $\ln \beta$ versus $1/T$, onde deve ser gerada uma linha reta. A energia de ativação é calculada a partir da inclinação da reta $-0.4567E/RT$. Este cálculo da E é independente da reação de decomposição térmica. A vantagem de usar este modelo é que pode se obter a energia de ativação sem o conhecimento de qualquer mecanismo de reação da degradação térmica anterior.

Resultados e discussões

O espectro de FTIR-ATR da SR envelhecida foi comparado com o polímero novo conforme mostrado na Figura 2. As bandas de absorções mais importantes estão relacionadas na Tabela 1. Observa-se que os picos entre 3700 a 3200 cm^{-1} são associados ao estiramento assimétrico das ligações OH, sendo estes atribuídos a umidade da Alumina tri-hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (ATH)), uma carga mineral presente na formulação da borracha. A ATH oferece inúmeras vantagens como: é relativamente barata, é facilmente incorporada ao polímero, não é tóxica e também não produz odor. A principal mudança ocorreu na banda de 2962 cm^{-1} estando relacionado à deformação axial assimétrica da ligação C-H que se estende enquanto a de CH_3 se contrai. Quando vários grupos metila estão presentes em uma molécula, observa-se maior intensidade nesta posição, como mostra a Fig. 2a.

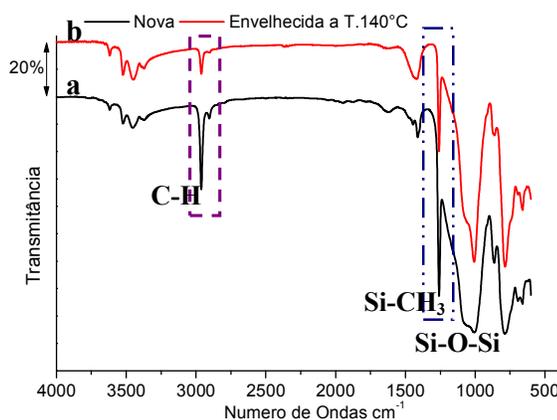


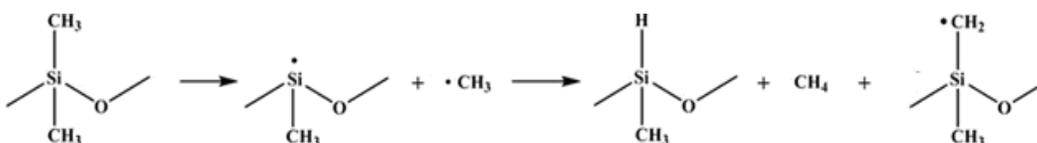
Figura 2. Espectro de FTIR da Borracha de silicone a) amostra antes do envelhecimento e b) após o envelhecimento por 6 meses em estufa de circulação a ar a temperatura de 140°C e o mesmo tempo a temperatura ambiente.

Observa-se na Fig. 2b uma diminuição nesta banda (2960 cm^{-1}). Isto ocorreu devido ao seu envelhecimento, provavelmente devido a dissociação do grupo metila. As bandas de 1258 cm^{-1} resultam das vibrações de Si-CH_3 respectivamente, ocorreu redução após o seu envelhecido, devido à perda dos grupos laterais CH_3 . Na região de $1465 - 1375 \text{ cm}^{-1}$ bandas relacionadas à deformação simétrica e assimétrica de ligações carbono/ hidrogênio presentes nos grupos CH_3 e CH_2 podem ser observadas que as bandas não se alteradas.

Tabela 1. Mostra a importância da absorção de 4000 a 400 cm^{-1} .

Numero de ondas (cm^{-1})	Grupos funcionais
3600-3200	(O-H) absorção de água
2960-2908	(C-H) - CH_3 deformação axial simétrica
146-1375	CH_2 e CH_3 deformação simétrica e assimétrica
1256-1259	(Si- CH_3)
1098-1015	(Si-O-Si) grupo principal

Nos espectros de ambas as amostras do polímero observou-se que a banda característica da cadeia principal da SR na região de 1005 e 1008 cm^{-1} é atribuída ao Si-O-Si, conforme está representado no esquema 1.



Esquema 1: Mecanismo da degradação térmica do poli(dimetilsiloxano).

Quando ocorre o envelhecimento formam-se sítios ativos, devido à perda do radical metila ligado à cadeia principal [15]. O radical (CH_2) retorna a cadeia principal devida a hidrofobicidade da SR.

DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BORRACHA DE SILICONE

Os dados de TG da SR foram obtidos em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2), utilizando diversas taxas de aquecimento (5, 10, 20 e 30 $^\circ$ /min), para avaliar os parâmetros cinéticos. A Figura 3a apresenta a perda de massa em função da temperatura em várias taxas de aquecimento, e sua DTG é mostrada na Fig. 3b, onde se observam dois picos de degradação do material. O primeiro pico, com menor intensidade ocorre a 350 $^\circ$ C (devido à degradação ATH) e o segundo pico ocorre com uma maior intensidade a 537 $^\circ$ C e é devido à degradação do polímero.

O primeiro estágio de degradação é atribuído à carga ATH. A decomposição térmica da ATH inicia a 200 $^\circ$ C, como se observa nas Figuras 3a e 3b, quando começa a liberar água de hidratação e permanece o óxido de alumínio, em uma reação endotérmica, sendo um meio eficiente de remover calor da superfície. No entanto, a perda da hidratação também causa rugosidade na superfície, o que leva a uma maior molhabilidade na superfície do isolador [16, 17].

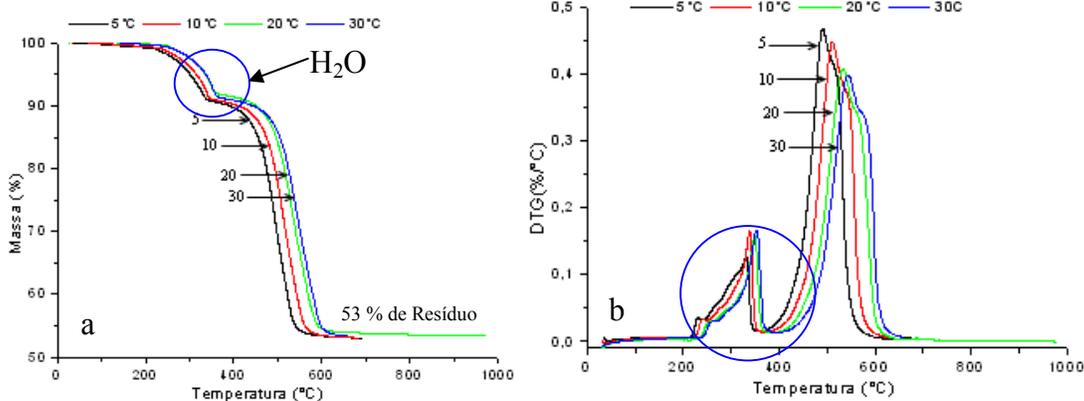


Fig. 3. Termogramas TG para amostras de borracha de silicone (SR) em diferentes taxas de aquecimento sob atmosfera de N₂, a) perda de massa versus temperatura e b) derivada da curva da perda de massa.

Observa-se também que as curvas foram deslocadas para temperaturas mais elevadas devido à transferência de calor.

Determinação da Energia de Ativação (E).

Os parâmetros cinéticos foram estudados pelo método de Flynn-Wall-Ozawa [5,6,7] que é um método integral. As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas de TG e DTG correspondentes à degradação térmica do polímero SR.

A Figura 4 mostra o processo de degradação do polímero a temperatura ambiente que ocorre entre 420°C e 595°C. A degradação do polímero pode ser explicada pela catálise do oxigênio ocasionando uma despolimerização da SR. Na Figura 4b verificou-se que as curvas foram deslocadas para temperaturas mais elevadas, isso ocorreu devido ao aumento das taxas de aquecimento, ocasionando uma maior transferência de calor nas quatro taxas de aquecimento. A degradação ocorre a temperaturas elevadas, indicando que o polímero tem uma boa estabilidade térmica.

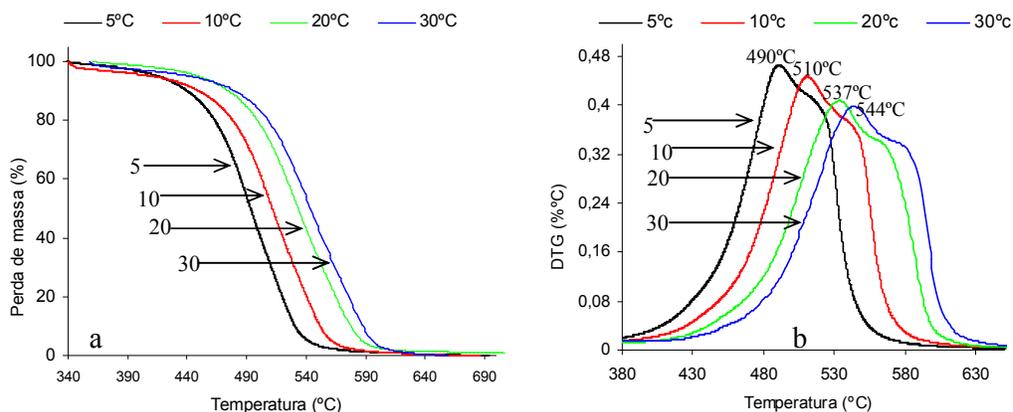


Fig. 4. Degradação térmica da borracha de silicone a temperatura ambiente (25 ± 2°C) em diferentes taxas de aquecimento, a) perda de massa versus temperatura, b) derivada versus a temperatura.

As curvas da Figura 5a e 5b correspondem a TG e DTG do polímero envelhecido à temperatura de 140°C. Observamos que não ocorreu uma mudança significativa em relação às

Figuras 4a e 4b. A degradação acontece entre 385 e 600°C, demonstrando que o material é estável termicamente a esta temperatura.

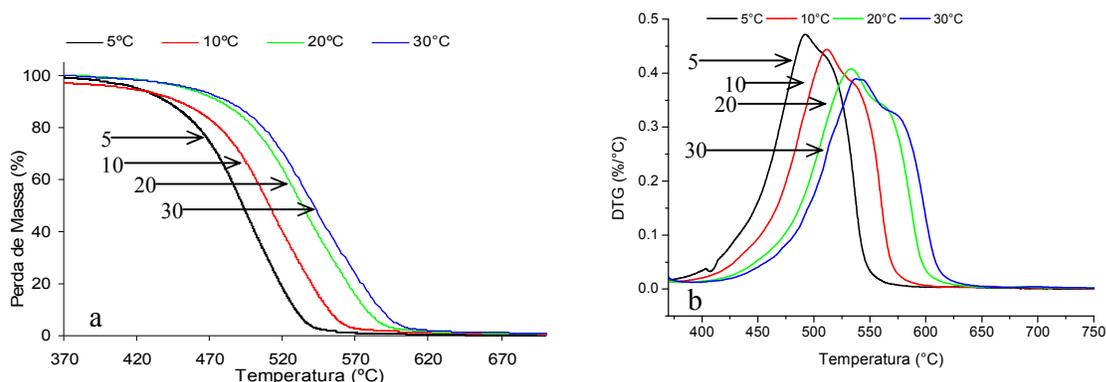


Fig.5. Degradação térmica da borracha de silicone a temperatura ambiente em diferentes taxas de aquecimento, a) perda de massa versus temperatura, b) derivada versus a temperatura.

Os valores da energia de ativação da SR foram determinados utilizando a equação (13), isto é, plotando o gráfico $\ln \beta$ versus $1000/T$ (Figuras 6a e 6b), obtendo-se retas paralelas para diferentes graus de conversões. A energia de ativação é obtida pela inclinação das retas usando a equação $-0,4567E/RT$. A Energia de ativação está descrita na Tabela 2.

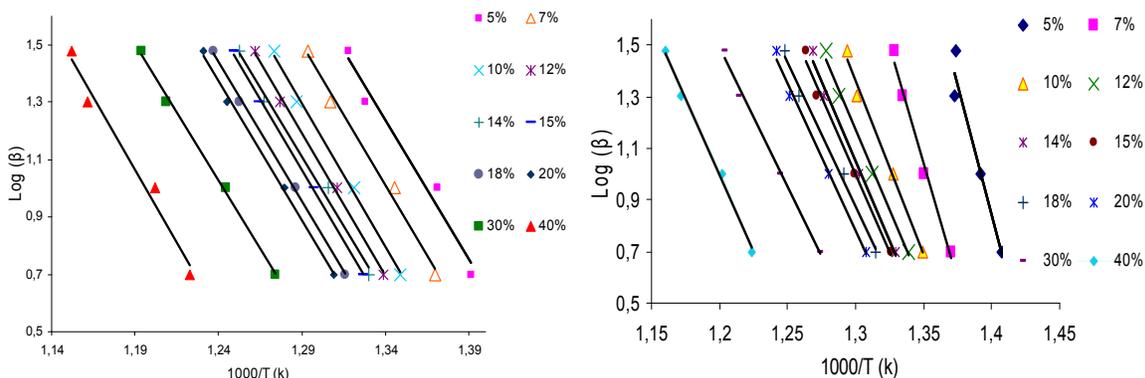


Fig.6. Conversões da borracha de silicone em função da temperatura: a) temperatura ambiente b) envelhecido a 140°C, plotado em $\ln(\beta)$ versus $1000/T$, para obter a energia de ativação.

Os valores médios da E_1 e a E_2 da borracha de silicone são 121 e 135 kJ/mol, respectivamente. Através da análise da energia de ativação obtida pelos dois métodos de envelhecimento, verificou-se que os métodos (E_1 e E_2) estão muito próximos. A variação da energia de ativação ao longo do processo de degradação é caracterizada pelo rompimento das ligações (metilas), apresentando diferentes níveis de energia.

O coeficiente de correlação (r) que está representado na Tabela 2, foi obtido a partir das Figuras 6a e 6b em um cálculo computacional. Isto indica que não ocorreu uma alteração significativa na estrutura da SR.

Tabela 2. Valores cinéticos pelo método de Flynn-Wall-Ozawa da borracha de silicone a temperatura ambiente, e a temperatura de 140°C.

Conversão (%)	Taxa de aquecimento β (°C/min)	Temperatura ambiente (E_1) (kJ/mol)	r	Temperatura 140 °C (E_2) (kJ/mol)	r
5	5	121	0,9738	120	0,9914
	10	121	0,9937	120	0,9937
	20	129	0,9961	127	0,9957
	30	123	0,9976	128	0,9939
10	5	125	0,9738	130	0,9914
	10	131	0,9937	132	0,9937
	20	132	0,9961	130	0,9957
	30	130	0,99	135	0,9939

r = coeficiente de correlação

Comparamos a energia de ativação envelhecida com a da literatura e observamos que está razoável [18].

Determinação fator pré-exponencial (A) e a ordem da reação (n)

A função $f(\alpha)$ é um processo muito utilizado pelo método de Flynn-Wall-Ozawa. Baseados nas Equações (6) e (7) os valores de A e n podem ser obtidos, respectivamente, plotando $\ln[(dx/dt)/\exp(-E/(RT))]$ versus $\ln(1-x)$. As Figuras 7a e 7b mostram os resultados da ordem empírica da reação (n) onde os valores encontrados para a temperatura ambiente e para a temperatura de 140°C foram respectivamente de 1,6 e 1,03. O fator pré-exponencial de Arrhenius é de $8,33 \times 10^7$ s e $3,34 \times 10^8$ s respectivamente.

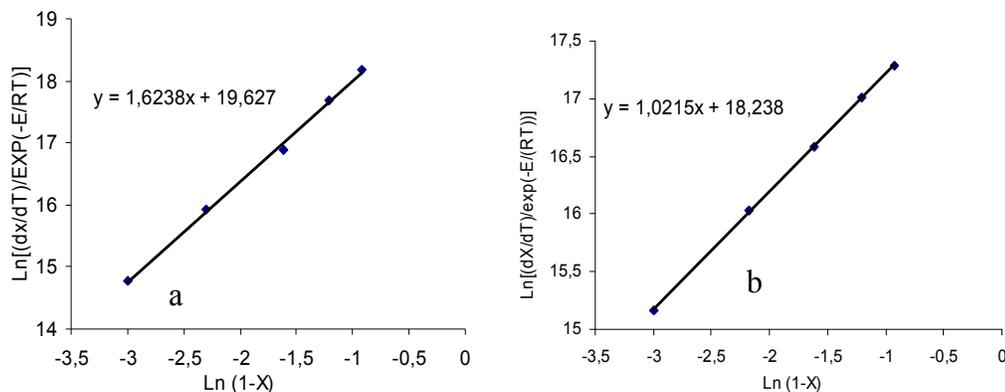


Figura 7: Cálculo da ordem da decomposição (n) e o fator pré-exponencial de Arrhenius (A): a) temperatura ambiente e b) temperatura de 140°C dos dados experimentais em uma conversão de 5%.

Conclusões

O parâmetro cinético da SR foi investigado pelo método de Flynn-Wall-Ozawa mostra que após o envelhecimento a borracha de silicone não ocorreu uma degradação acentuada, embora tenha sido observada uma redução na temperatura inicial de degradação, onde a média da energia de ativação E_1 e E_2 encontradas foram de 125 a 132 kJ/mol.

A ordem da reação, encontrada para ambos envelhecimentos foi de aproximadamente 1, quanto comparado com a literatura, e o fator pré-exponencial $8,33 \times 10^7$ s e $3,34 \times 10^8$ s respectivamente.

Os espectros de FRIR-ATR indicam que ocorreu degradação na superfície da amostra envelhecida, ocorrendo à remoção das partículas da metila, mas a borracha de silicone é hidrofóbica, com isso ela consegue agrupar os grupos CH_2 .

Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro deste trabalho.

Referências

1. A.N. Chaudhry, N.C. Billingham; *Polymer Degradation and Stability*; 2001, 73, 505-510.
2. E. Coser, C. A. Ferreira, J.M. G. Angelini, in *Anais 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*; Porto de Galinhas, 2008, Volume 1, 9800-11
- 3 J. W. Park, S. Cheon Oh, H. P.g Lee, H.T. Kim, K. Ok Yoo; *Polymer Degradation and Stability*; 2000 ,67, 534-540.
- 4 Li LQ, C.X Guan, A.Q. Zhang, D. H. Chen, Z. Qing; *Polymer Degradation and Stability*; 2004; 84,369-373.
- 5 Yu-H. Hu, C.Y. Chen, C. C. Wang; *Polymer Degradation and Stability*; 2004, 84, 515-514.
- 6 J. H. Flynn; *Thermochimica Acta*; 1996, 42.
- 7 Ozawa; *Thermogravimetric Data*; 1965, 38,11, 1886.
- 8 C. Popescu; *Thermogravimetric Data*; 1996, 285, 309-323
9. H.J Friedman; *J. Polymer Science Parte c 6*; 1964, 183.
10. H. E. Kissinger; *Analytical Chemistry*; 1957, 29, 11, 1706.
- 11 A. W. Coats, JP. Redfern; *Nature*; 1964, 201, 68-9.
12. L. Nu´ñez; F. Fraga; M.R. Nu´ñez; M. Villanueva; *Polymer*; 2000, 41, 4641.
13. G. T. Mohanraj; T. Vikram; A. M. Shanmugaraj, D. Khastgir, T. K. Chaki; *Journal Mater Science*; 2006, 41; 4789.
14. C. D. DOYLE, *J. of Applied Polymer Science*; 1961, 5, 294.
15. G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lazzari; *Polymer*; 2001; 42, 2395-4202.
16. S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J. M. Lopez-cuesta, F. Ganachaud; *Polymer Degradation and Stability* ; 2009, 94, 465-495.
17. L.H. Meyer, E. A. Cherney, S.H. Jayaram, *Featura Article*; 2004, 20, 13-21.
- 18 J.T. Sun, Y.D. Huang, G.F. Gong, H.L. Cao; *Polymer Degradation and Stability*; 2006; 91, 339-346.