INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO ELASTÔMERO EPDM
PARA APLICAÇÃO EM ISOLAÇÃO ELÉTRICA"

Maria Zanin

Tese apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, para a obtenção do
título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

Orientador

Prof. Dr. José Alberto Giacometti

Co-orientador

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

São Carlos

1992

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MARIA ZANIN APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18/09/1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti

Prof. Dr. Valentin Obac Roda

Prof. Dr. René Armando Moreno Alfaro

Prof. Dr. Jorge Mieczysław Janiszewski

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Ao

Shimbo

e às minhas filhas

Lúcia e Júlia.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, devo registrar o auxílio de inúmeros profissionais cuja ação enriqueceu o trabalho como um todo. A estas pessoas o meu sincero agradecimento:

Prof. José Alberto Giacometti, meu orientador, pela amizade, apoio e incansável acompanhamento do trabalho;

Prof. Guilherme F. Leal Ferreira pela ajuda, orientação na busca dos modelos de condução durante o trabalho, e ainda pela paciência na discussão dos resultados e correção do VI e VII capítulos;

Prof. Renê A. Moreno pela amizade, sugestão e incentivo durante o trabalho;

Prof. Amadeu Logarezzi pela amizade, convivência, carinho e ainda pela leitura, correção e crítica a primeira versão dos capítulos II e III;

Srs. Nibio José Mangerona, José Roberto Bertho e Ademir Soares, técnicos do Grupo de Eletretos, pela intensa colaboração na montagem experimental e apoio técnico na confecção de peças e execução de trabalhos junto à oficina mecânica;

Dante L. Chinaglia que me ensinou a lidar com o editor WP51;

Gerson Minami pela colaboração oferecida nos programas de ajuste de curvas.

Vários profissionais da UFSCar e do IFQSC-USP participaram de uma forma ou de outra para este trabalho. Assim agradeço a colaboração das seguintes pessoas: Osvaldo Novais de Oliveira Jr., Wladimir Moraes, Evandro R. Biagi Pelá, Nilson Casemiro Pereira, Antonio Carlos Rosalini, Marco A. Militão de Lima Prieto, Alberto Moreira Jorge Jr., José Augusto M. Agnelli, Levi Bueno, Dulcina M.

P. F. de Souza, Marcelo Andrade Macêdo, Sati Manrich, Victor C. Pandolfelli, Rosário E. Suman Bretas, Marco J. Semenzato, Lírío O. Baptista d Almeida, Gilberto Victorino, Mariangela Tassinari Figueiredo, Roberto M. Faria, Milton Soares Campos, Yvone Biasson, Wladerez A. Gounella Caiado, Silvio Calciolari, Donizete Benedito Gimenez, Edson Roberto D'Almeida, Mácia Cristina dos Santos B. de Oliveira, Elza Fátima P. Zotesso, José Alexandrino de Sousa e Aorotides Selestino Viera.

Agradeço aos professores Claude Alquié e Jack Lewiner que gentilmente me convidaram para estagiar junto ao Laboratoire d'Electricité Générale - ESPCI-Paris-França, e ainda Christine Laburthe-Tolra, Sourinà Mahdavi, Thierry Ditchi e Jean-Pierre Gauvry pela convivência durante o estágio e pela colaboração na utilização da técnica de propagação do pulso de pressão.

Agradeço o Sr. Reinaldo Tito T. Noronha, engenheiro da ALCOA, que gentilmente doou o trihidróxido de alumínio para o trabalho, e o Sr. João Vizagre, gerente da NITRIFLEX, que forneceu o EPDM.

Agradeço aos colegas Neri, Aroldo, Ednilton, Paraná, Mauro, Débora, Maresilvia, Nilton, Carlão, Totó, Elder, Cássio, Agnieszka, Ismael, Alfredo, Malmonge e Marta pela convivência e colaboração.

Aos meus pais e irmãs, agradeço o carinho, incentivo e esforço que me proporcionaram o acesso à universidade.

Agradeço ao Shimbo, meu companheiro de vida, e às minhas filhas pelo apoio, incentivo e carinho em todos os momentos. E ainda, a Cida que cuidou exemplarmente dos afazeres da casa.

A todos, mais uma vez, o meu muito obrigada.

INDICE

Lista de figuras.	I
Lista de tabelas.	VII
Resumo.	IX
Abstract.	X
 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.	 1
 CAPÍTULO II - O ELASTÔMERO EPDM, SUAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM ISOLAÇÃO ELÉTRICA	 7
2.1 - Apresentação	7
2.2 - Histórico	7
2.3 - A obtenção dos elastômeros de etileno propileno .	8
2.4 - Estrutura polimérica do EPR	9
2.5 - A vulcanização e as propriedades dos elastômeros .	11
2.6 - O processo de vulcanização com peróxido	13
2.7 - Desenvolvimento de formulação	16
2.7.1 - Tipos de aditivos	17
2.7.2 - A incorporação de cargas aos materiais poliméricos	 18
2.7.3 - Efeito da alumina trihidratada no desempenho elétrico da isolação	 20
2.8 - Processamento do material	21
2.9 - Comparação com alguns dielétricos	22
2.10 - Bibliografia	25
 CAPÍTULO III - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS E ELABORAÇÃO DAS AMOSTRAS	 28

3.1 - Apresentação	28
3.2 - Características gerais e estruturais do EPDM . .	28
3.3 - Características gerais e estruturais do material de Carregamento - Trihidróxido de Alumínio	30
3.4 - Características gerais do EPDM vulcanizado e das formulações com alumina	33
3.4.1 - Materiais empregados nas formulações . .	33
3.4.2 - A incorporação dos aditivos e da alumina ao EPDM.	34
3.4.3 - A determinação das condições de processamento das amostras	35
3.5 - O processamento das amostras	38
3.6 - Micrografia	40
3.7 - Caracterização mecânica dos materiais empregados.	45
3.8 - Bibliografia	47

CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE MEDIDAS

4.1 - Apresentação	48
4.2 - Preparação de amostras, sistema e procedimento de medidas de corrente	48
4.2.1 - Preparação de amostra.	48
4.2.2 - Montagem experimental	49
4.2.3 - Procedimento experimental	50
4.3 - Medidas da distribuição de cargas elétricas. Princípio, montagem e procedimento experimental .	50
4.3.1. O método do pulso de pressão	51
4.3.2 - Montagem experimental	53
4.3.3 - Montagem do sistema de medida sob tensão	

aplicada	54
4.3.4 - Determinação do alvo	55
4.3.5 - Técnicas para caracterização da propagação do pulso	56
4.3.6 - Procedimento para analisar sinais	58
4.4 - Medidas da constante dielétrica	61
4.5 - Bibliografia	61

CAPÍTULO V - DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS ELÉTRICAS NO EPDM E NAS

FORMULAÇÕES COM ALUMINA	63
5.1 - Apresentação	63
5.2 - A caracterização da propagação da onda de pressão	64
5.2.1 - Determinação da velocidade	64
5.2.2 - Determinação da atenuação e dispersão . .	65
5.3 - Distribuição de cargas elétricas	68
5.3.1 - Estimativa da carga e do campo elétrico .	68
5.3.2 - Distribuição de cargas em amostras virgens	69
5.3.3 - Evolução da distribuição de carga sob tensão	70
5.4 - Conclusões	74
5.5 - Bibliografia	75

CAPÍTULO VI - MECANISMO DE CONDUÇÃO ELÉTRICA NO EPDM . . .

6.1 - Apresentação	77
6.2 - Condições experimentais	78
6.3 - A influência das correntes de absorção	80
6.4 - Efeito do eletrodo nas medidas de absorção e a importância da espessura da amostra	82
6.5 - O processo de condução no EPDM e suas	

dependências	84
6.5.1 - A dependência da corrente estacionária com a tensão e a espessura	84
6.5.2 - Normalização da corrente em função da espessura	86
6.5.3 - A dependência com o tipo de material de eletrodo	87
6.5.4 - A dependência com a temperatura	88
6.6 - Modelos de condução de Schottky e de Poole Frenkel	89
6.7 - Modelo de Adamec - Calderwood	92
6.8 - Discussão	93
6.8.1 - Resultados obtidos com combinação de eletrodos de diferentes metais e polaridade.	97
6.9 - Bibliografia	100

CAPÍTULO VII - INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ALUMINA NA CONDUÇÃO ELÉTRICA DO EPDM VULCANIZADO	102
7.1 - Apresentação	102
7.2 - A corrente de absorção	103
7.3 - A corrente elétrica de condução	107
7.3.1 - A influência dos eletrodos	109
7.3.2 - A influência da temperatura na condução	110
7.4 - Discussão sobre os modelos de condução	112
7.5 - Bibliografia	118

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
---	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura polimérica de um copolímero EPR. . . .	10
Figura 2.2 - Estrutura polimérica da borracha natural (poliisopreno)	10
Figura 2.3 - Estrutura química de um EPDM (etileno-propileno- (1,4-hexadieno)).	11
Figura 2.4 - Decomposição do peróxido de dicumila	14
Figura 2.5 - Esquema de um processo de vulcanização por peróxido.	15
Figura 2.6 - Propagação do processo de vulcanização	15
Figura 2.7 - Término de uma reação de vulcanização	16
Figura 3.1 - Estrutura química do EPDM com dieno ENB	29
Figura 3.2 - Espectro vibracional do EPDM (Nitriflex EP51), obtido em um espectrofotômetro interferométrico de absorção no infravermelho Perkin Elmer modelo FTIR-1750.	30
Figura 3.3 - Estrutura do trihidróxido de alumínio	32
Figura 3.4 - Distribuição dos tamanhos das partículas obtidas.	33
Figura 3.5 - Curva de vulcanização para a formulação F15	37
Figura 3.6 - Diagrama da prensa térmica	38
Figura 3.7 - Sistema de molde	38
Figura 3.8 - Micrografias da superfície fraturada das amostras de EPDM-F0, foto a, e de EPDM-F100, foto b. Aumento 100x.	41
Figura 3.9 - Micrografias da superfície fraturada das amostras de EPDM-F0 (foto 1), EPDM-F15 (foto2), EPDM-F40 (foto 3), EPDM-F70 (foto 4) e EPDM-F100 (foto 5), ilustrando a homogeneização da mistura. Aumento 500x.	42
Figura 3.10 - Micrografias da superfície fraturada das amostras	

de EPDM-F100 (aumento de 2000x), ilustrando a interação física da matriz elastomérica com a partícula	44
Figura 4.1 - Esquema da montagem para as medidas de corrente .	49
Figura 4.2 - Esquema ilustrativo do princípio do método PPP. .	52
Figura 4.3 - Esquema da montagem do método do pulso de pressão.	54
Figura 4.4 - Circuitos para medir o tempo de trânsito com sensor de cristal de quartzo. À direita ilustram-se os sinais que seriam obtidos, caso não existissem dispersão e atenuação	57
Figura 4.5 - Circuito para medir o tempo de trânsito com tensão aplicada. À direita, mostra-se o sinal que seria obtido	58
Figura 4.6 - Exemplos ilustrativos de análise de sinal . .	60
Figura 5.1 - Pulso de pressão através das amostras medidos com um sensor piezoelétrico. Espessura das amostras 110 μm	65
Figura 5.2 - Medidas da corrente em função do tempo obtidas pelo método do pulso de pressão. Curva a e b correspondem as amostras virgens de EPDM (F0) e F15. Curva c obtida após se aplicar uma tensão de 320 Volts e curto circuitar durante 15 minutos (amostra F0).	69
Figura 5.3 - Medidas de corrente para o EPDM (F0) aplicando o pulso pelas faces A e B.	70
Figura 5.4 - Medidas de corrente obtidas para amostra de EPDM-F0, durante (curva a) e após (curva b) a aplicação de 320 Volts	71
Figura 5.5 - Medidas da corrente para amostra de EPDM-F0 com tensão de 1000 Volts aplicado. a) amostra virgem; b) após um minuto em curto circuito; c) após 10 minutos e d) após	

45 min.	72
Figura 5.6 - Medidas de corrente para a amostra EPDM-F0 com 210 μm de espessura. A curva superior corresponde ao caso no qual o pulso incide no catodo e a inferior no anodo.	73
Figura 5.7 - Medidas de corrente para as formulações sem alumina (EPDM-F0) e com 15 pcp (EPDM-F15). Tensão aplicada 320 Volts.	74
Figura 6.1 - Corrente elétrica em função do tempo para as tensões de 350 e 1800 Vots. Espessura da amostra 160 μm . Temperatura 30 ⁰ C.	79
Figura 6.2 - Corrente em função do tempo para as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 80 ⁰ C. Tensão aplicada 400 Volts, espessura da amostra 170 μm	79
Figura 6.3 - Correntes transientes de carga e descarga para a tensão de 200 Volts. J em A.cm ⁻² e t em minutos. Espessura da amostra 165 μm	81
Figura 6.4 - Correntes transientes de carga e descarga para a tensão de 700 Volts.J em A.cm ⁻² e t em minutos. Espessura da amostra 165 μm	81
Figura 6.5 - Condutividade de absorção para a mostras com eletrodos de alumínio (espessura da amostra 105 μm) e com ouro (espessura - 135 μm). Tensão aplicada 100 Volts.	83
Figura 6.6 - Condutividade de absorção para a mostras com eletrodos de alumínio (espessura da amostra 105 μm) e com ouro (espessura - 165 μm). Tensão aplicada 200 Volts. .	83
Figura 6.7 - Condutividade de absorção para a mostras com eletrodos de alumínio (espessura da amostra 105 μm) e com ouro (espessura - 135 μm). Tensão aplicada 700 Volts. .	83

Figura 6.8 - Característica da corrente versus tensão aplicada. Curva <u>a</u> espessura da amostra 60 μ m, curva <u>b</u> 135 μ m e curva 170 μ m.	84
Figura 6.9 - Curvas de J/L versus V/L^2 para amostras de EPDM com diferentes espessuras, curva <u>a</u> - 60 μ m, <u>b</u> - 135 μ m e <u>c</u> - 170 μ m	85
Figura 6.10 - Curvas da condutividade, $\log\sigma$, em função do campo aplicado, $\log E$, para amostras com diferentes espessuras; curva <u>a</u> - 60 μ m; <u>b</u> - 135 μ m e <u>c</u> - 170 μ m. . .	86
Figura 6.11 - Curva da condutividade, $\log\sigma$, em função da raiz do campo aplicado, $E^{1/2}$, para uma amostra de EPDM, espessura 170 μ m. Intervalo de campo aplicado 5 a 130 KV/cm . . .	87
Figura 6.12 - Curvas de $\log\sigma \times E^{1/2}$ para amostras com diferentes eletrodos. Espessura da amostra eletrodo de alumínio - 105 μ m e a de ouro - 135 μ m.	88
Figura 6.13 - Comportamento do $\log\sigma$ versus $E^{1/2}$ em função da temperatura ($^{\circ}$ C). Espessura da amostra 170 μ m.	89
Figura 6.14 - Dependência do $\log\sigma$ versus $1/T$ para diferentes campos elétricos aplicados na amostra.	89
Figura 6.15 - Curva do pré-exponencial obtido a partir das curvas do $\log J \times E^{1/2}$ dos resultados da Figura 6.13. . .	91
Figura 6.16 - Dependência de $\ln\sigma \times E^{1/2}$ para o tempo de polarização de 20 e 120 minutos. A curva teórica é representada pela curva cheia	93
Figura 6.17 - Curva da densidade de corrente em função do campo. Curva linha contínua referente ao modelo da equação 6.9 ($n=2$).	96

Figura 6.18 - Densidade de corrente em função do campo elétrico. Curva teórica linha cheia referente a equação 6.10	97
Figura 6.19 - Curvas de $\log \sigma \times E^{1/2}$ para amostras com diferentes eletrodos. Curva <u>a</u> Al-Al, <u>b</u> Au-Au, <u>c</u> Al-Au e <u>d</u> Au-Au. Espessuras 105, 150, 150 e 135 μm respectivamente. .	98
Figura 7.1 - Corrente em função do tempo para tensão de 700 Volts para as formulações. Temperatura 30 $^{\circ}\text{C}$. Espessuras: F0=165; F15=170; F40=160; F70=155 e F100=165 μm	104
Figura 7.2 - Corrente transiente de carga para o EPDM com diferentes concentrações de alumina. Tensão aplicada 200 Volts e temperatura 30 $^{\circ}\text{C}$	105
Figura 7.3 - Característica $\log(\sigma)$ versus $\log(t)$ para o EPDM-F100	106
Figura 7.4 - Variação da polarização com a concentração de carga inorgânica	107
Figura 7.5 - Característica da condutividade versus a tensão aplicada para as formulações. Temperatura 30 $^{\circ}\text{C}$	108
Figura 7.6 - Características das correntes versus a raiz do campo aplicado para as formulações . Temperatura 30 $^{\circ}\text{C}$	108
Figura 7.7 - Característica $\log \sigma \times E^{1/2}$ para amostras com 40pcp de alumina com eletrodos de alumínio e de ouro. Temperatura 30 $^{\circ}\text{C}$	109
Figura 7.8 - Característica $\log \sigma \times E^{1/2}$ para amostras com 100pcp de alumina com eletrodos de alumínio e de ouro. Temperatura 30 $^{\circ}\text{C}$	109
Figura 7.9 - Variação da condutividade com a concentração de carga inorgânica.	110

Figura 7.10 - Comportamento $\log \sigma \times E^{1/2}$ em função da temperatura. Formulação com 15pcp de alumina.	111
Figura 7.11 - Comportamento $\log \sigma \times E^{1/2}$ em função da temperatura. Formulação com 40pcp de alumina.	111
Figura 7.12 - Comportamento $\log \sigma \times E^{1/2}$ em função da temperatura. Formulação com 100pcp de alumina.	111
Figura 7.13 - Dependência do $\log \sigma \times 1/T$ para amostras com 15pcp de alumina para diferentes campos elétricos. .	111
Figura 7.14 - Dependência do $\log \sigma \times 1/T$ para amostras com 40pcp de alumina (F40) para diferentes campos elétricos .	112
Figura 7.15 - Dependência do $\log \sigma \times 1/T$ para amostras com 100 pcp de alumina (F100) para diferentes campos elétricos .	112
Figura 7.16 - Dependência de $\log \sigma \times E^{1/2}$ para F15 com tempo de 20 e 120 minutos. A curva teórica, segundo equação 6.7, é representada pela linha cheia	115
Figura 7.17 - Dependência de $\log \sigma \times E^{1/2}$ para F100 com tempo de polarização 20 e 120 minutos. A curva teórica é representada pela linha cheia.	116
Figura 7.18 - Curva da densidade de corrente em função do campo (ajuste por saltos). Curva para o F100 em traço e para F15 em linha cheia.	116
Figura 7.19 - Ajuste com a equação 6.9. Curva teórica para o F15 linha cheia e para F100 tracejada.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação das principais propriedades do EPDM com a borracha natural, o butadieno estireno (SBR), a borracha butílica (IIR) e o cloropreno (CR)	24
Tabela 3.1 - Comparação de Nomenclaturas	31
Tabela 3.2 - Características estruturais do trihidróxido de alumínio.	32
Tabela 3.3 - Análise química do trihidróxido de alumínio .	32
Tabela 3.4 - Valores obtidos a partir da curva de vulcanização.	36
Tabela 3.5 - Parâmetros do processamento	39
Tabela 3.6 - Resistência à tração e ao rasgamento para as formulações com carga inorgânica	46
Tabela 5.1 - Velocidade do som em m/s do EPDM e das formulações com concentração de alumina.	65
Tabela 5.2 - Tempo de subida e amplitude máxima dos pulsos de pressão através das amostras. Espessuras da amostras 110 μm . Tempo de subida do pulso sem amostra é 3 ns.	65
Tabela 5.3. Dependência da amplitude e do tempo de subida do pulso de pressão com a espessura da amostra	67
Tabela 6.1 - Parâmetros da polarização: carga de absorção (Q_p); carga capacitiva (Q_0) e n.	82
Tabela 6.2 - Valores possíveis dos parâmetros A, b e n para o EPDM.	95
Tabela 7.1 - Valores dos parâmetros A (em unidade de A, cm, s) e n da equação 6.2 para as correntes de absorção para 200 e 700 Volts.	105
Tabela 7.2 - Resultados das medidas da constante dielétrica	

à temperatura ambiente, para alta e baixa frequência. . .	106
Tabela 7.3 - Parâmetros da polarização: carga de absorção, Q_p , e carga capacitiva, Q_0 (valores em nC).	106
Tabela 7.4 - Energia de ativação (eV) para as formulações. .	114
Tabela 7.5 - Valores da função de trabalho, ϕ_0 , da constante de emissão (B) e da constante dielétrica (ϵ_s).	114
Tabela 7.6 - Valores possíveis dos parâmetros A,b e n para o F15.	117

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o de caracterizar o processo de condução do EPDM e de formulações deste material quando nele se incorpora diferentes concentrações de trihidróxido de alumínio (alumina trihidratada). Dois procedimentos experimentais foram utilizados para se obter os resultados: o primeiro utilizando medidas de corrente no estado estacionário variando-se a espessura das amostras, o potencial, o material do eletrodo e a temperatura e o segundo através de medidas da distribuição de cargas elétricas no interior do material empregando o método de propagação de um pulso de pressão. Na análise dos resultados experimentais encontrou-se presença de polarização elétrica e de condução, a qual apresenta dependência linear do logarítmo da condutividade com a raiz do campo, na região de altos campos elétricos. Estudo comparativo de alguns modelos foi realizado sem que nenhum deles explicasse os nossos resultados. Propusemos tentativamente a combinação de efeitos de superfície e de volume. Para o material com crescente concentração de alumina também se encontrou dependência da condutividade com a raiz do campo, mas a interpretação dos resultados ficou mais incerta. Além disto, um efeito quadrático com a concentração de alumina foi encontrado para a polarização e para a condução um efeito linear.

ABSTRACT

This work attempts to characterize the processes of electric conduction in the EPDM copolymer and its composites with several contents of alumina trihydrate filler. Two different experimental procedures were employed: (i) measurements of the steady state electric current for several sample thicknesses, applied voltages, temperatures, and different types of electrode; (ii) charge distribution measurements using the pressure wave propagation method. The results showed that there is an electric polarization superimposed to an electric conduction. For high electric fields a linear dependence of the log of the conductivity versus the square root of the electric field was found. Several theoretical models were employed aimed at explaining the experimental results but none gave satisfactory results. It seems that the most adequate model is one in which both surface and bulk processes are considered. When the content of alumina trihydrate filler was increased, a linear dependence between the log of conductivity against the square root of the electric field was again observed, though the results could not be readily interpreted. It was also found that the electric polarization and the electric conductivity show a quadratic and a linear dependence on the alumina trihydrate content, respectively.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A energia elétrica para os centros consumidores vem sendo transmitida através de longas distâncias e em níveis de tensão que, nos últimos anos, têm sido aumentados. Isto vem exigindo desenvolvimento de novas tecnologias e/ou aprimoramento das já existentes no que se refere a condutores, isolação, isoladores, dispositivos de proteção, transformadores, estruturas, etc.. Não resta dúvida que, independentemente da distribuição de energia elétrica nos centros consumidores ser aérea ou subterrânea, os isoladores desempenham um papel importante, pois tem a finalidade de isolar os condutores.

Hoje em dia, na fabricação de isoladores, tem-se empregado a porcelana, os vidros temperado e recozido e mais recentemente materiais poliméricos como as resinas epóxi e poliéster, diversos tipos de borrachas entre outros. No caso dos cabos isolados, a evolução tecnológica com o emprego dos cabos extrudados com misturas poliméricas a base de borrachas ou polietileno reticulado tem um pouco mais de 20 anos.

Embora os materiais poliméricos apresentem muitas vantagens sobre os outros materiais empregados em isolação elétrica, há ainda limitações nas propriedades finais do produto relacionadas com a degradação eletro-química. É neste sentido que a utilização do elastômero EPDM (terpolímero etileno-propileno-monômero dieno) em isolação elétrica tem sido favorecida devido a sua excelente resistência às ações de intempéries, ozônio e agentes químicos,

além de apresentar boa flexibilidade em temperaturas baixas e ambientais. Mais recentemente, a adição de trihidróxido de alumínio (ou alumina trihidratada - ATH - como comumente é chamada), melhorou seu poder de retardância às chamas e supressão de fumaça bem como a sua resistência às descargas elétricas, sua inibição à arborescência elétrica e suas propriedades mecânicas.

O EPDM, apesar de ser atualmente empregado em cabos, isoladores e em isolação elétrica em geral, pouco se conhece de suas características elétricas, principalmente às referentes as propriedades de transporte de cargas elétricas. Muito menos se conhece dessas propriedades quando se incorpora carga inorgânica.

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar o processo de condução do EPDM e de formulações deste material quando carregado com diferentes concentrações de trihidróxido de alumínio. Dois procedimentos experimentais foram utilizados para obter os resultados; o primeiro utilizando medidas de corrente no estado estacionário e o segundo através de medidas da distribuição de cargas no interior do material empregando o método de propagação de um pulso de pressão.

O emprego do método de pulso de pressão se deve ao fato de que ele permite, através das medidas de distribuição de carga, analisar os efeitos de injeção de carga nos materiais poliméricos, o que é um fator determinante para o estudo dos problemas pertinentes à isolação elétrica.

Este trabalho propiciou um intercâmbio científico entre as duas universidades existentes em São Carlos, por um lado o Grupo de Eletretos Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física e Química da USP com sua experiência em caracterização elétrica em materiais poliméricos, e por outro lado o suporte do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar no desenvolvimento e

caracterização físico química dos materiais envolvidos.

As principais contribuições do trabalho para o avanço do conhecimento são:

- a caracterização da distribuição de carga elétrica do EPDM pelo método do pulso de pressão;
- o estudo da viabilidade do método para materiais poliméricos incorporados com carga inorgânica;
- o estudo do transporte de carga elétrica no EPDM e em formulações deste material com trihidróxido de alumínio.

Durante o desenvolvimento do trabalho, todas as etapas de avanço foram comunicadas em congressos com publicações em Anais.

Pode-se citar:

- Zanin, M. - Isoladores elétricos: caracterização e aspectos de projeto. In: 40ª Reunião Anual da SPBC, São Paulo (Jul. 1988).
- Lepienski, C.M., Zanin, M. e Giacometti, J.A. - Método do pulso de pressão: uma nova forma de medida de distribuição de cargas em dielétricos. In: XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu (maio 1989)
- Zanin, M. e Giacometti, J.A. - Caracterização elétrica do polímero EPDM para aplicação em isoladores. In: 9º CBECIMAT, Águas de São Pedro, SP, 974-977 (Dez. 1990).
- Zanin, M., Alquié, C., Giacometti, J.A. e Lewiner, J. - Investigation of the EPDM copolymer using the pressure wave propagation method. In: 7th. Int. Symposium Electrets, Berlim (set. 1991).
- Zanin, M. e Giacometti, J.A. - Comportamento elétrico do EPDM carregado com cargas inorgânicas. In: 1º Congresso ABPol., São Paulo (nov. 1991).
- Zanin, M., Giacometti, J.A., Ferreira, G.L. e Alfaro, R.M. - Condução de Poole Frenkel no copolímero EPDM. In: XV Encontro

Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu (maio 1992).

- Zanin, M., Giacometti, J.A. e Ferreira, G.F. Leal - Análise de mecanismo de transporte de cargas elétricas em dielétricos: a importância do controle dos parâmetros das medidas. In: 1º Congresso de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, São Carlos, SP (Jun. 1992).
- Zanin, M., Giacometti, J.A. Ferreira, G.F. Leal e Alfaro, R.M. - Mecanismo de condução elétrica no copolímero EPDM. In: 3º Seminário de Materiais no Setor Elétrico, Curitiba, PR (Ago. 1992).
- Zanin, M., Giacometti, J.A. Ferreira, G.F. Leal e Alfaro, R.M. - Electrical conduction in alumina-filled EPDM. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - CDEIDP, Canadá (out. 1992).

Quando da participação em Congressos, notou-se que se faz alguma confusão com o emprego de certos termos referentes aos materiais poliméricos. Assim, inicialmente, no segundo capítulo além da apresentação de um histórico sobre as aplicações dos materiais poliméricos como dielétricos, e uma introdução às propriedades, obtenção e estrutura do EPDM, também se esclarecerão o uso de alguns termos como: vulcanização, reticulação, ligação cruzada, processamento, formulação, borrachas, elastômeros, copolímeros e ainda as abreviações EPDM, EPM e EPR que muitas vezes são empregados erroneamente.

Como o material estudado foi processado a partir de uma formulação à base de EPDM, aditivos e diferentes concentrações de trihidróxido de alumínio, suas propriedades e parâmetros de processamento não constam da literatura. Assim, no terceiro capítulo serão apresentadas individualmente as características gerais e estruturais do EPDM e do trihidróxido de alumínio e depois

os resultados experimentais dos parâmetros de vulcanização da mistura e de algumas propriedades pertinentes a este tipo de material. O processamento das amostras constará de um item deste capítulo. Uma série de micrografias obtidas a partir da superfície fraturada das amostras ilustrará a homogeneização da mistura e a interação da partícula com a matriz elastomérica.

A preparação das amostras, o sistema e o procedimento de medidas serão apresentados no capítulo IV. O método de propagação do pulso de pressão para medidas de distribuição de cargas elétricas no interior do material, por ser recente e não muito usual, será descrito com certo detalhamento neste capítulo.

No capítulo V, serão apresentados os resultados das medidas de distribuição de carga pelo método do pulso de pressão. Observou-se que, quando o EPDM é carregado com cargas inorgânicas, ocorre dispersão e atenuação do pulso de pressão durante sua propagação no material. Embora se tenha encontrado muita dificuldade para se medir a distribuição de carga para as formulações com carga inorgânica, se pode identificar injeção de homocargas nas amostras de EPDM e nas com 15 p.c.p. (15 partes por cem partes de material polimérico) de trihidróxido de alumínio.

Os resultados das medidas de corrente em função do tempo, temperatura e da tensão aplicada para os materiais estudados estão apresentados em dois capítulos. No VI tratar-se-á especificamente do EPDM vulcanizado e no VII da influência da incorporação do trihidróxido de alumínio (ATH) na matriz elastomérica.

O EPDM apresenta sob aplicação de campo elétrico uma corrente transiente de polarização superposta a uma corrente de condução (capítulo VI). Na análise desta última, encontrou-se uma dependência linear do logaritmo da condutividade com a raiz do campo ($\exp E^{1/2}$), na região de elevados valores de campos elétricos,

o que é característico de vários modelos de condução (Poole Frenkel - efeito de volume, Schottky - efeito de contato, Adamec/Calderwood). De todos os modelos testados, nenhum explicou satisfatoriamente os resultados experimentais, pois, tanto propriedades de volume como de contato parecem ser importantes no processo de condução do EPDM, além de produzirem valor baixo para a constante dielétrica. Finalmente, mostrou-se que superpondo ao processo Schottky com a correta constante dielétrica, outros processos tentativos com dependência explícita do campo, ainda se consegue um bom ajuste das curvas experimentais. Isto quer dizer que processos mais complexos podem estar em ação.

A incorporação de carga inorgânica (ATH) à matriz polimérica aumentou consideravelmente a condutividade, mas manteve a dependência linear do logaritmo da condutividade com a raiz do campo, encontrada para o EPDM. Desprezando-se os resultados com altas cargas ainda é possível discutir tentativamente os resultados com os modelos desenvolvidos para o EPDM sem carga, embora não tenha sido possível discutir fisicamente os valores dos parâmetros assim obtidos. Verificou-se que o valor da constante dielétrica deduzida de medidas realizadas em diferentes temperaturas, para o EPDM e até para as amostras com 40 pcp de carga, usando a teoria simples do efeito de Schottky ou Poole-Frenkel, são mesmos mais baixos do que aqueles obtidos à temperatura constante, sendo isto talvez confirmação de que, como proposto no capítulo VI, processos mais complexos podem estar em ação.

CAPÍTULO II

O ELASTÔMERO^a EPDM, SUAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM ISOLAÇÃO ELÉTRICA

2.1 - Apresentação

Há quase 150 anos se utilizou pela primeira vez um material polimérico em uma isolação elétrica. A partir de então, uma lista numerosa desses materiais se sucederam até o recente uso dos elastômeros. Neste capítulo, além de um pequeno histórico sobre as aplicações dos materiais poliméricos como dielétricos, também serão abordados alguns detalhes de obtenção, estrutura, vulcanização e processamento dos elastômeros. Finalmente, serão apresentados no item 2.7.2 detalhes da incorporação de aditivos nestes materiais e no item 2.9 comparar-se-á o desempenho do EPDM com outros dielétricos atualmente empregados em sistemas de isolação elétrica.

2.2 - Histórico

Desde o uso do alcatrão (piche) como isolante de uma linha telegráfica nos USA em 1846, uma lista numerosa de dielétricos se sucederam para aplicação em isolação elétrica de potência e cabos

^aelastômero, comumente chamado de borracha, é um polímero que na temperatura ambiente apresenta propriedades elásticas, podendo ser estirado repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original, e voltando rapidamente ao seu comprimento inicial após a retirada do esforço mecânico causador do estiramento. Em sua estrutura molecular pode estar presente apenas um tipo de mero, unidade repetitiva, (homopolímero) ou dois ou mais tipos de meros (copolímeros) [1].

de comunicação. O uso do látex data de 1881 e logo em seguida vem o betume, a borracha, papel impregnado em óleo e somente em 1927 surge o poli(cloreto de vinila) (PVC), dominando as aplicações elétricas. O polietileno de baixa densidade (LDPE) começou a ser comercializado em 1933 e somente se tornou vantajoso, substituindo o PVC, em 1960. Entre 1934 e 1936 surgiram 800 novos materiais poliméricos para isolação elétrica. A comercialização dos elastômeros de etileno-propileno (EPR) e dos polietilenos reticulados (XLPE) somente se iniciou em 1962 e a do polietileno termorígido (TRXLPE) em 1979 [2]. Devido ao grande número de materiais isolantes, atualmente, a escolha adequada de um tipo a ser utilizado para uma aplicação específica em engenharia depende de diversos critérios e recomendações estabelecidas (custo, vida útil, desempenho a solitações adversas, elétricas, térmicas, etc.).

Nos últimos 20 anos os três mais importantes materiais para uso em cabos elétricos e acessórios isolantes são o polietileno (LDPE), o XLPE e os elastômeros de etileno-propileno (EPR) [3-4]. Mais recentemente, na fabricação de isoladores elétricos para alta tensão, algumas resinas (epóxi e poliéster) e também o EPR têm sido empregados [5-7].

2.3 - A obtenção dos elastômeros de etileno-propileno

As borrachas de etileno-propileno foram sintetizadas a partir da descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta em 1951. Se descobriu que utilizando este tipo de catalisador, se podia copolimerizar monômeros de etileno e propileno de modo irregular e aleatório, obtendo um material amorfo com propriedades borrachosas interes-

santes: o copolímero EPR ("ethylene-propylene-rubber") [8]. Este material apresenta propriedades diferentes do polietileno e do polipropileno (PP) que são também polimerizados a partir dos mesmos monômeros mas são ambos materiais semi-cristalinos^b e termoplásticos^c.

Atualmente a abreviação EPR é utilizada para identificar a categoria inteira dos elastômeros de etileno-propileno, sendo os mais conhecidos o EPM (etileno-propileno) e o EPDM (etileno-propileno dieno). Características particulares do EPR têm propiciado uma rápida ampliação de sua utilização. Destacam-se a sua baixa massa específica, sua notável resistência ao ozônio e ao oxigênio e sua habilidade em aceitar agentes reforçantes, cargas e plastificantes [8-9].

2.4 - Estrutura polimérica do EPR

A estrutura química regular de um copolímero amorfo alternado, sintetizado a partir de etileno [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$] e propileno [$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$], representada na figura 2.1, é bastante similar à estrutura da borracha natural (figura 2.2). Este fato, explica, em parte, o comportamento borrachoso dos elastômeros de etileno-propileno [10].

A estrutura equimolar, em sequência regular alternada (etileno-propileno), apresentada na figura 2.1, não é provavelmente

^bpolímeros semi-cristalinos apresentam regiões amorfas onde não há ordenamento atômico a curtas distâncias, e regiões cristalinas, nas quais o arranjo espacial tridimensional das cadeias é ordenado.

^cSão polímeros capazes de ser repetidamente amolecidos e endurecidos, por aquecimento e resfriamento, o que lhes permite o de processamento.

obtida nos elastômeros comerciais. Normalmente, mesmo o copolímero equimolar pode apresentar blocos de etileno e de propileno ao longo de sua cadeia e ainda estas podem apresentar ramificações curtas ou longas. As composições dos elastômeros são, geralmente, dadas em porcentagem em peso dos seus respectivos monômeros.

Figura 2.1 - Estrutura polimérica de um copolímero EPR.

A estrutura do EPR, da figura 2.1, mostra que este copolímero é saturado, ou seja, não apresenta dupla ligação na cadeia principal, como é o caso da borracha natural (figura 2.2) e da maioria das borrachas sintéticas (SBR - copolímero butadieno estireno, NBR - borracha nitrílica, etc.). A ausência de insaturações nos elastômeros de etileno-propileno (EPR) é designada pela letra M nas abreviações EPDM e EPM (M se refere ao metileno (CH_2) na cadeia principal).

A grande resistência a degradação dos EPDMs é devido a ausência de insaturações na cadeia principal. Se existissem as insaturações, elas funcionariam como pontos reativos que facilitariam a ação de agentes degradantes como o calor, a umidade, o ozônio e o oxigênio, levando à cisão da cadeia e à formação de ligações cruzadas^d envolvendo carbonos insaturados.

^dligações químicas primárias entre as cadeias poliméricas que limitam a movimentação relativa das moléculas.

Como será visto no próximo item, este copolímero não pode ser vulcanizado usando o método tradicional, e de custo relativamente baixo, em que se utiliza o enxofre como agente de vulcanização. A formação de ligações cruzadas entre as suas cadeias, se baseia principalmente na utilização de peróxidos e aceleradores, que é um método de custo mais elevado.

A adição de um terceiro monômero (dieno) em pequena quantidade na síntese resultou num copolímero que reuniu as propriedades de resistência à degradação com a

cômoda possibilidade de vulcanização por enxofre. Durante a copolimerização uma das duplas ligações do dieno é consumida para a incorporação do mesmo no copolímero. Assim a cadeia principal continua sem

insaturações, uma vez que a outra

Figura 2.3 - Estrutura química de um EPDM (etileno-propileno-(1,4- hexadieno)).

dupla ligação fica no grupo lateral (fragmento do dieno), como pode ser observado na figura 2.3. Os dienos mais utilizados são o 1,4-hexadieno, o dicitlopentadieno e principalmente o etileno-norborneno (ENB) que dá origem ao EPDM-ENB [8]. Como a dupla ligação fica no grupo lateral, a resistência aos agentes externos de degradação, é em grande parte mantida, pois não leva à cisão da cadeia. A dupla ligação permite a vulcanização com enxofre, a qual é a grande vantagem do EPDM. Também permite vulcanização com peróxidos, aceleradores, ultra aceleradores etc..

2.5 - A vulcanização e as propriedades dos elastômeros

Os processos de obtenção de ligações cruzadas em plásticos e elastômeros, são conhecidos como vulcanização, cura ou reticulação. O termo vulcanização se refere à formação de ligações cruzadas com uma densidade relativamente pequena e somente é empregado para os elastômeros ou borrachas. Estes processos consistem da reação de formação de ligações primárias entre as cadeias, resultando numa rede molecular tridimensional. Estas reações podem ocorrer durante a síntese polimérica, ou durante o processamento do material, podendo ser estimuladas termicamente ou por irradiação. Ligações cruzadas podem ser formadas diretamente entre os átomos de carbono de moléculas adjacentes sem a participação de outras substâncias, ou ainda com a adição de vários componentes chamados agentes de vulcanização, como por exemplo: radicais peróxidos, enxôfre livre e agentes silanos, entre outros. Aumentando-se a densidade das ligações cruzadas, a maciez e a flexibilidade do material são reduzidas, levando a produtos cada vez mais duros e rígidos.

A reação de vulcanização dos elastômeros EPRs com peróxidos origina um material de alta estabilidade térmica^e, insolúvel em solventes orgânicos e com propriedades não obtidas nos polímeros convencionais. Um exemplo é a resistência à degradação, que pode ser de natureza química e/ou térmica, e é uma reação que envolve a ruptura de ligações covalentes nas cadeias principais dos polímeros, reduzindo o peso molecular médio. A degradação térmica, que é um tipo de degradação física, pode ocorrer rapidamente quando o material é sujeito a temperaturas elevadas, ou então pode ser um processo acumulativo no caso do polímero ser submetido a ciclos

^e propriedade de um polímero resistir à decomposição química provocada por aquecimento [11].

térmicos.

Um outro fator importante nas propriedades dos materiais poliméricos está associado com o comprimento e a distribuição das cadeias poliméricas. No caso de um material reticulado a probabilidade de romper cadeias poliméricas, deixando-as dispersas no polímero é muito reduzida. Desta forma a estabilidade térmica desses materiais é superior que a do seu estado termoplástico. Como exemplo, cita-se os materiais empregados no isolamento de fios, cabos, isoladores e junções elétricas, onde esta degradação tem grande possibilidade de ocorrer [12].

Após o processo de reticulação as propriedades mecânicas dos materiais também são alteradas, ou seja, diminui-se a viscosidade e aprimoram-se as propriedades elásticas do polímero. Nas propriedades mecânicas, a reticulação age no sentido de fazer com que a deformação sob força constante seja diminuída e não se altere de forma significativa, quando o material é solicitado por longo tempo em serviço. Esta propriedade é relevante nos dispositivos que devem possuir vida útil prolongada e são frequentemente submetidos a ciclos térmicos, como acontece com os isolantes de cabos e isoladores elétricos [13].

2.6 - O processo de vulcanização com peróxido

Como já mencionado, os elastômeros, quando empregados em aplicações especiais, que exigem propriedades térmicas e mecânicas superiores, devem ser vulcanizados com peróxidos. Estes ainda podem ser auxiliados por algumas outras substâncias que otimizam o processo, como pequenas quantidades de agentes aceleradores

(enxofre, quinona) e ainda pequenas quantidades de ativadores (óxido de zinco). O tipo do peróxido não é muito crítico se a taxa de decomposição na temperatura de processamento for adequada. O mais usado é o peróxido de dicumila [10].

Figura 2.4 - Decomposição do peróxido de dicumila.

Um exemplo de processo de vulcanização da borracha natural por peróxido de dicumila [14] é mostrado nas figuras 2.4 e 2.5. A figura 2.4, mostra a decomposição do peróxido de dicumila pelo calor. O radical livre cumiloxi formado nesta etapa, representado na figura 2.5.a como R^* , inicia a vulcanização. Este radical reage com o poliisopreno para formar o cumil álcool, abstraindo um hidrogênio do polímero e criando um radical livre na cadeia. O radical livre do elastômero ataca a dupla ligação de um segmento de cadeia adjacente (figura 2.5.b). Isto resulta na formação da ligação cruzada ("crosslink") e na geração de outro radical livre. Desta forma a vulcanização pode continuar se propagando em várias etapas, conforme figura 2.6.

Provavelmente pode ocorrer uma terminação (final da reação), pela reação do radical livre do elastômero com um radical livre fragmento do agente de vulcanização (figura 2.7).

Figura 2.5.a

Figura 2.5.b

Figura 2.5 - Esquema de um processo de vulcanização por peróxido.

Figura 2.6 - Propagação do processo de vulcanização.

Figura 2.7 - Término de uma reação de vulcanização.

2.7 - Desenvolvimento de formulação

Quando se produz qualquer composição, ou mistura de um plástico, ou de uma borracha, com aditivos se denomina este material de composto em plásticos e/ou em borrachas. O termo compósito ou conjugado é empregado quando o material é formado por duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica (matriz polimérica) e uma outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras. Para a formação do compósito é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz polimérica e o reforço fibroso, o qual melhorará as propriedades mecânicas do material resultante. Em compósitos com plásticos, os principais reforços fibrosos são fibra de vidro e de carbono e fibras aramídicas [1].

O desenvolvimento de uma formulação para uma determinada aplicação deve ser baseado, em cada caso particular, em face das propriedades convenientes às necessidades ou características do produto final e do custo dos diversos materiais envolvidos. No caso dos isolantes, deve-se tentar uma perfeita combinação das propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e químicas do material e de sua velocidade de envelhecimento. Incluem-se aí os efeitos de

umidade, oxidação, estabilidade térmica e outros fatores que aumentam a degradação elétrica e química da isolação, sob as condições de uso. Desta forma, na fase de desenvolvimento de uma formulação para uma aplicação específica, um material que apresente facilidade de adaptação de suas propriedades por meio de modificações de composição, com o emprego de aditivos, é preferível em relação aos outros materiais de características semelhantes. E este é o caso do EPDM, que desde o início de sua comercialização, despertou grande interesse entre os fabricantes de cabos elétricos, isoladores, buchas e outros dispositivos utilizados em sistemas elétricos de potência [15]. Este avanço nas aplicações elétricas e em outros produtos gerais (revestimentos, peças automotivas, eletrodomésticos e etc.), tem destacado o crescimento da produção mundial do EPDM em relação aos outros elastômeros [16].

2.7.1 - Tipos de aditivos

Na formulação dos elastômeros, além dos agentes de vulcanização também podem ser acrescentados [15-17-18]:

- aceleradores e ultra aceleradores - aditivos que aceleram a decomposição do peróxido. Observa-se ainda que adições de pequenas quantidades de enxofre propiciam aumento das características elásticas do EPDM, apesar de piorar as propriedades mecânicas e térmicas do material vulcanizado.
- amolecedores - facilitam a incorporação e a dispersão de outros sólidos, melhorando as propriedades de processamento;
- ativadores - produtos inorgânicos ou orgânicos que ativam os aceleradores da vulcanização sem prejuízo aparente das propriedades

finais do produto;

- antioxidantes - protegem contra a decomposição por oxidação, melhorando a resistência ao envelhecimento, isto é, mantêm as propriedades físicas inalteradas durante largo intervalo de tempo em uso constante;

- cargas - produtos inorgânicos ou orgânicos que melhoram suas propriedades físicas ou auxiliam no processamento e ainda melhoram a resistência química e a dureza do produto final. Muitas vezes funcionam apenas como diluentes para abaixar o custo final do produto. Exemplos: negro de fumo, sílica, hidróxido de alumínio, gesso, talco, pó de mármore, entre outros.

Outros aditivos, como lubrificantes, antiozonantes, plastificantes, corantes, absorvedores de ultravioleta, retardantes de chama, estabilizantes térmicos, agentes de expansão, agentes anti estáticos, aditivos anti-fungos, modificadores de impacto, etc., também podem ser acrescentados à matriz polimérica [8].

2.7.2 - A incorporação de cargas aos materiais poliméricos

A incorporação de cargas desempenha um papel muito importante no resultado que se possa obter com o produto moldado [17-18]. Na sua escolha, devem ser levados em conta vários fatores; composição química, comportamento físico-químico, custo financeiro e disponibilidade no mercado. Associado ao rendimento máximo (menor custo), outras propriedades que podem ser obtidas são (além daquelas citadas no item anterior):

- efeitos especiais, tais como tornar o polímero condutor, magnético ou resistente à chama;

- resistência ao calor e estabilidade térmica;
- resistência mecânica, especialmente impacto e tração;
- resistência química;
- propriedades elétricas;
- acabamento superficial do produto; entre outras.

Quando os materiais poliméricos são empregados em dispositivos de isolamento expostos às condições atmosféricas e/ou ambientais, o envelhecimento do material isolante é um parâmetro significativo que interfere na corrente elétrica de fuga ou de dispersão, acelerando a erosão^f e diminuindo a vida dos dispositivos [5-19-20]. Estudos das propriedades de superfície, mostram que a uniformidade da carga incorporada à matriz é um importante fator nas resistências ao trilhamento elétrico^g e à erosão. Contudo, a dependência dessas propriedades com a concentração do carregamento (quantidade ótima de carga necessária para um desempenho satisfatório), não é bem estabelecida [21].

Ensaaios em isoladores, para sistemas elétricos de alta tensão fabricados com borracha silicone, EPDM e resina epóxi, incorporados com diversos tipos de cargas inorgânicas, indicam um melhor desempenho elétrico (resistência ao trilhamento elétrico, erosão e descargas elétricas "flashover"^h) para os isoladores fabricados

^fO bombardeamento de elétrons proveniente das descargas de superfície pode quebrar cadeias do material que podem se volatilizar formando depressões na superfície. Esta rugosidade dá origem a arborescência elétrica.

^gprocesso desordenado que consiste na formação de caminhos condutores permanentes sobre a superfície da isolação.

^hÉ uma descarga completa que se desenvolve no meio em que está inserido o sistema de isolação, contornado a sua superfície ou próximo a ela.

com materiais que foram incorporados com trihidróxido da alumínio (ATH) [6-21-22]. Outros estudos [23-24] realizados em amostras desses materiais indicam que as amostras de silicone, em relação às propriedades de "flashover" e erosão, não falharam. Assim, o silicone apresenta melhor desempenho que o EPDM, embora este último apresente um custo mais baixo. A concentração de alumina trihidrata (ATH) também apresenta um efeito marcante nas características de envelhecimento dos materiais compostos. O desempenho do silicone e do EPDM melhoram com o aumento da concentração de ATH. As amostras de EPDM com 45% em peso de ATH mostraram maiores resistências ao trilhamento e à erosão que a correspondente de silicone.

2.7.3 - Efeito da alumina trihidratada no desempenho elétrico da isolação

O mecanismo pelo qual as cargas inorgânicas interferem no trilhamento elétrico e na erosão requer o envolvimento de processos físicos e/ou químicos [23-25]. Ao se submeter um material isolante a um esforço elétrico, um processo de descargas elétricas pode ser iniciado. Durante o seu desenvolvimento, tais mecanismos agem quando a temperatura das partículas de carregamento atinge aproximadamente 200 °C, formando água de hidratação a partir das cargas inorgânicas que apresentam grupos químicos OH. Este desprendimento de água evita o aumento da temperatura superficial, limitando a degradação térmica do polímero, como também, para materiais hidrocarbonetos (como o EPDM e epóxi nos quais o carbono livre pode ser formado), o carbono é removido, dificultando a formação e/ou continuidade do trilhamento. Efeitos de volume do

carregamento também desempenham um papel significativo nas propriedades de trilhamento e erosão. Com o aumento da concentração do carregamento, pouquíssimas moléculas orgânicas são expostas ao calor das descargas elétricas. Desta maneira, aumentando a concentração de carregamento melhora a condutividade térmica do material, melhorando a dissipação do calor, o que preserva a matriz polimérica.

Durante o processo de formação de descargas elétricas, as partículas de carregamento podem atingir temperaturas da ordem de 600°C , quando surgem novos mecanismos. Nesta temperatura a água de hidratação dissocia, produzindo hidrogênio e oxigênio. O carbono livre combina então com o oxigênio, escapando da superfície como monóxido e/ou dióxido de carbono.

2.8 - Processamento do material

A etapa do processamento do material polimérico, que é a transformação de um polímero como matéria prima em um produto final, também ocupa um papel importante nas características finais do produto acabado. A escolha do tipo do processo de transformação de um polímero em um produto é feita com base nas características intrínsecas do polímero, na geometria do produto e na quantidade que será produzida.

O processamento de um polímero pode ser feito por meio de várias técnicas, sendo as principais a moldagem por injeção, extrusão, moldagem por sopro, compressão, calandragem, por vazamento e ainda moldagens manuais [26-27]. Os processamentos do tipo moldagem por injeção e compressão e a extrusão, envolvem a

utilização controlada de variáveis termodinâmicas como pressão e temperatura. O aquecimento, atuando nas características reológicas de cisalhamento, é o responsável pela diminuição da viscosidade, levando o material para o estado fundido, de modo que ele escoie com maior facilidade. A pressão exercida sobre o fundido é aquela que o mantém no interior de uma cavidade ou o faz passar através de uma matriz, afim de se obter uma forma física desejada.

A partir do estado fundido, na última parte do processamento, o material sofre um processo de resfriamento, para que retorne ao seu estado sólido natural e seja adequado às condições de uso. Sendo os materiais poliméricos viscoelásticos e muitos deles semi cristalinos, o resfriamento pode influenciar no acabamento e nas propriedades do produto final. Estas alterações podem ser mais acentuadas caso o material tenha que passar por um estágio suplementar durante o processamento, como é o caso específico dos EPDMs que exigem a vulcanização.

2.9 - Comparação com alguns dielétricos

Muitos materiais que até pouco tempo eram amplamente utilizados em isolamento elétrica, principalmente em cabos, vêm sendo substituídos pelos elastômeros de etileno-propileno (EPR, em especial pelo EPDM). São os casos da borracha butílica e do polietileno que eram largamente utilizados em cabos de 15 ou 20 KV. Apesar de apresentarem rigidez dielétrica intrínseca extremamente boa e baixo fator de perdas, possuem temperaturas de amolecimento relativamente baixas. O polietileno ainda apresenta um alto grau de instabilidade estrutural, quando submetido a variações de tempera-

tura e também alta capacidade para reter contaminantes. Este fato implica que para se produzir cabos de polietileno com alta qualidade, se exige um controle severo da resina e do processamento (extrusão). Além disto, o polietileno apresenta também uma fraca resistência a descargas elétricas [28].

O uso do polietileno de alta densidade melhorou as propriedades térmicas mas a termoplasticidade permaneceu invariável. Com a descoberta do processo de reticulação para os polietilenos (XLPE), obteve-se um material do tipo termorrígido com aumento substancial das temperaturas de utilização. Contudo a resistência a descargas elétricas ainda continuou baixa. É nesta característica que os elastômeros de etileno-propileno apresentam superioridade, além de apresentarem muito maior flexibilidade em temperaturas ambientes e elevadas [29-30].

As propriedades típicas do EPDM e de outros elastômeros, com os quais ele é competitivo a nível de fabricação, são mostradas na tabela 2.1. Nota-se uma excelente resistência às ações de intempéries, ozônio e agentes químicos, que aliada a outras propriedades como por exemplo resistência a descargas elétricas parciais e alta rigidez dielétrica, tem favorecido o seu uso em isolamento e justificado o seu avanço sobre os outros dielétricos [30].

Embora, o EPDM seja um material amplamente utilizado, e o que mais tem aumentado a sua produção nas últimas décadas, pouco se conhece de suas características elétricas, principalmente as relacionadas com as propriedades de transporte de carga elétrica no material. Muitas informações publicadas se referem genericamente ao material, sem examinar cuidadosamente a matriz polimérica [15].

Tabela 2.1 - Comparação das principais propriedades do EPDM com a borracha natural, o copolímero butadieno estireno (SBR), a borracha butílica (IIR) e o policloropreno (CR) [8].

Propriedades	EPDM	B.Nat.	SBR	IIR	CR
massa específica (g/cm ³)	0.86	0,92	0,94	0,92	1,23
Res. a tração (psi)	3500	4000	3500	3000	4000
alongamento (%)	500	700	500	700	500
Constante dielétrica	2,5	2,9	2,9	2,5	6,7
Resist. Vol. (ohm.cm)	10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹²
Rig. dielétrica (KV/cm)	200- 550	160- 230	230- 315	230- 355	160- 230
Resistência a:					
Agentes atmosféricos	E	R-B	R-B	B	B
Ozônio	E	F	R	B	B
Ácidos e álcalis	E	B	B	B	E
Óleos e solventes	F	F	F	F-R	B
Abrasão	B-E	B-E	B	B	B-E
Rasgamento	B	E	R	B	B-E
Baixa temperatura	B-E	B	R-B	B	R
Vapor	E	B	B	B	B

E: excelente B: bom R: razoável F: fraca

2.10 - Bibliografia

- 1 - Agnelli, J. A. M. - A.B.Pol. Boletim nº1, 31- 45, (1990).
- 2 - Eichhorn, R. - Electric Power Research Institute - EPRI, 5b-1, (Dez.1990).
- 3 - Deschamps, L. - Electric Power Research Institute - EPRI, 5c-1, (Dez-1990).
- 4 - Kato, H. & Fukuda, F. - IEEE. Trans. on Electrical Insulation, Vol. EI-20, nº6, Dez-1986.
- 5 - Houlgate, R.C. et alli. - Field Experience and Laboratory Research on composite insulators for overhead lines, Conference Internationale des Grands Réseaux Électriques à Haute Tension - CIGRE-1985, pg 12.
- 6 - Cherney, E.A., Reichman, J., Stonkus, D.J. e Gill, B.E. - Evaluation and Application of dead-end type polymeric insulators to distribution, IEEE Trans. on Power Apparatus Systems, Vol PAS - nº1, Jan. 1984.
- 7 - Sens, M.A., Tan, A.L. e Mason, J.H. - Evaluating Polymeric Insulators for Service under severe climatic conditions, Conference long term performance of H.V. Insulating Systems - CIGRE, Berlim, Set1985.
- 8 - Maurice Morton - Rubber Technology, 2ªedição, N.Y., 1973.
- 9 - Cesca, S. - The Chemistry of Unsaturated Ethylene Propylene Based Terpolymers, J. of Polymer Science, Macromolecules ReviewsVol 10, 1975.
- 10 - Mark. H.F., Gaylord, N.G. - Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology, N.Y., John Wiley & Sons., Inc. 1972.

- 11 - Tager, A. - Physical Chemistry of polymers, Trad. David Sobolev and Nicholas Bobrov. 1ª ed. URSS, pg. 6773, 1978.
- 12 - Bartoli, J.R. e Almeida, G.R. - Degradação Térmica de Polímeros Dielétricos. Anais do 7º CBECIMAT, UFSC, Florianópolis, S.C, Dez. 1986.
- 13 - Nielsen, L.A. - Mechanical Properties of Polymers and Composites. 1ª ed. N.Y., Marcel Dekker Inc., 1974.
- 14 - Billmeyer, F.W. & Collins, E.A. - Experiments in Polymer Science, 1ª ed., N.Y., John Willey & Sons 1973.
- 15 - Hattori, R., Quijada, R. e Barbosa, P.E. - Estudo das Propriedades Elétricas do Copoli (Etileno/Propileno), 8º CBCIMAT, UNICAMP, Campinas, SP, DEZ-1988.
- 16 - Plásticos em revista - Reação com freio puxado, editor, março 1992, nº360, ano XXXI.
- 17 - The Vanderbilt Rubber Handbook, 1ª ed., Los Angeles, R. T. Vanderbilt Company, 1978.
- 18 - Miles, D.C. e Briston, J.H. - Tecnologia de polímeros, trad. Caetano Belliboni- São Paulo, Polígono, Ed. Universidade de São Paulo, 1975.
- 19 - Mason, J.H., Discharges, IEEE. Trans. EI-13, nº4, agosto 1978.
- 20 - Brangato, E.L., Insulation agin. A historical and critical. Review. IEEE. Trans., EI-13, nº4, agosto 1978.
- 21 - Cherney, E.A. e Stonkus, D.J. - Non-ceramic Insulators for outdoor environments, IEEE-Trans. P.A.S., Vol. PAS-100, nº1, Jan-1981.
- 22 - Tanaka, T. et alli - A basic study on outdoor insulators of Organic Materials, IEEE- Trans EI, Vol. Ei-13, nº3, 1978.

- 23 - Gorur, R.S. et alli - A Comparative Study of Polymer insulating materials under Salt-Fog Conditions, IEEE-EI 21, nº2, Abril-1986.
- 24 - Gorur, R.S. et alli - Perfomance of Polymeric Insulating Materials in Salt- Fog, IEEE Trans. PAS-86, SM424-6.
- 25 - Parr, D.J. e Scarisbrick, R.M. - Performance of Synthetic Insulating Materials under Polluted Conditions, Proc. IEE, Vol. 112, pg. 1625-1632, 1965.
- 26 - Tadmor, Z. & Gogos, C.G. - Principles of Polymer Processing 1ªed., N.Y. John Willey & Sons 1979.
- 27 - Ambrósio, J.D. - Influência do processamento sobre a morfologia e rigidez dielétrica do XLPE, Tese de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais - UFSCar, 1988.
- 28 - Blodgestt, R.B e Fischer, R.G - A new corona and heat resistant cable insulation based on ethylene propylene rubber, IEEE-Trans. Power Apparatus and Systems, Vol.82, pg 971-980, Dez 1973.
- 29 - Sloman, L.M. - Avoiding deterioration in elastomeric cable insulation, Electrical Times, Jul-1972, pg. 31-35.
- 30 - Davini, G., Consortini, G. e Portinari, G. - Recent Developments in EPR - Insulated High-Voltage-Cables, IEEE Trans. Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-86, n 11 Nov 77.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS E ELABORAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 - Apresentação

A composição básica do material empregado nas amostras é uma mistura de EPDM, trihidróxido de alumínio e alguns aditivos. Como suas propriedades não constam na literatura (pois a formulação foi desenvolvida para este trabalho), houve a necessidade de se caracterizar algumas de suas propriedades e em especial os parâmetros de vulcanização. Esta caracterização permitiu processar as amostras e ainda comparar com os valores de tabela do EPDM para verificar se as suas propriedades estão correspondendo com as divulgadas pela literatura. Assim, inicialmente, no item 3.2 e 3.3 serão apresentadas as características gerais e estruturais do EPDM e do trihidróxido de alumínio respectivamente e, no item 3.4, as do EPDM vulcanizado e das formulações com o trihidróxido de alumínio. A incorporação dos aditivos e as condições de processamento das amostras são determinantes para se obter amostras homogêneas, e serão descritos detalhadamente nos itens 3.4.2 e 3.4.3.

Finalmente, fotografias obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura serão apresentadas para ilustrar a relação da matriz polimérica e a carga inorgânica, e também sua propriedade de rasgamento (típica de borrachas) e sua resistência a tração.

3.2 - Características gerais e estruturais do EPDM

O elastômero EPDM estudado neste trabalho, cuja estrutura química é mostrada na figura 3.1, tem como dieno distribuído ao longo de sua cadeia e em pouca quantidade o etileno norborneno (ENB), cujo fragmento pendente possui a dupla ligação reativa. Esta característica estrutural, além de proporcionar uma excelente resistência aos agentes externos de degradação, também facilita o processo de vulcanização. Estudos das propriedades deste elastômero, em particular durante e após o seu processo de vulcanização, indicam um bom comportamento dos pontos de insaturação introduzidos pelo ENB, apresentando alta velocidade de vulcanização [1].

As propriedades gerais e o comportamento relacionados com as características das borrachas do EPDM-ENB têm sido estudadas extensivamente [1-3]. Tais resultados, quando comparados com os dos outros EPDMs comerciais com características similares, indicam que o EPDM é um dos melhores elastômeros produzidos até o momento.

Figura 3.1 - Estrutura química do EPDM com dieno ENB.

O EPDM^a utilizado neste trabalho foi fornecido pela Nitriflex S.A. Indústria e Comércio (é especificado como Nitriflex - EP51). Sua identificação foi feita através de espectroscopia vibracional (figura 3.2). A presença da insaturação remanescente do dieno é

^aOBS: Como não se fará nenhum estudo comparativo entre os diversos tipos de EPDMs existentes, durante o trabalho adotar-se-á o termo EPDM para se referir ao elastômero EPDM com dieno ENB.

indicada pelo ombro a 3155 cm^{-1} e pela banda a 1689 cm^{-1} , que são atribuídos, respectivamente, aos estiramentos CH e CC envolvendo carbono insaturado.

Figura 3.2 - Espectro vibracional do EPDM (Nitriflex EP51), obtido em um espectrofotômetro interferométrico de absorção no infravermelho Perkin-Elmer, modelo FTIR-1750.

3.3 - Características gerais e estruturais do material de Carregamento - Trihidróxido de Alumínio

O termo alumina trihidratada, ou hidratada, comumente empregado não é cientificamente correto, pois sua estrutura química não apresenta moléculas de água. Atualmente a nomenclatura científica aceitável está relacionada com a estrutura dos óxidos e hidróxidos de alumínio [4]. Desta forma, se utiliza o prefixo γ para se

designar a sequência de empacotamento das hidroxilas para a estrutura cúbica, e α para a hexagonal. A tabela 3.1 apresenta uma comparação das nomenclaturas empregadas até o momento para a alumina estudada [4]. No decorrer do trabalho, como não será feito nenhum estudo comparativo entre os diversos tipos de alumina, adotar-se-á o termo geral alumina para se referir ao trihidróxido de alumínio.

Tabela 3.1 - Comparação de Nomenclaturas

Nome mineral	Composição química	Designação cristalográfica	Alcoa (1930)
Gibbsita	Trihidróxido de Alumínio	γ -Al(OH) ₃	Trihidrato de Alumina Alfa

As propriedades estruturais estão relacionadas na tabela 3.2 [4]. A constante dielétrica relativa [5], à frequência de 60 Hz, é 8,7. A base estrutural do trihidróxido de alumínio consiste de duplas camadas de hidroxilas (OH), octaedramente coordenadas com íons de alumínio. As hidroxilas das camadas adjacentes são localizadas em posições opostas. A sequência de empacotamento cúbico na direção normal para as camadas é AB-BA-AB-BA. A figura 3.3 ilustra a estrutura do trihidróxido de alumínio (gibbsita).

A Tabela 3.3 apresenta os resultados da análise química da alumina empregada, para os quais se utilizou do IPC - Induction Coupled Plasm, que é um equipamento específico para este tipo de análise. Embora em pequenas quantidades, observa-se em sua composição a presença dos óxidos SiO₂, Fe₂O₃, Na₂O e CaO.

Figura 3.3 - Estrutura do trihidróxido de alumínio.

Tabela 3.2 - Características estruturais do trihidróxido de alumínio.

Sistema do cristal	Parâmetros da célula unitária (nm)			Ângulos (graus)	Densidade (g/cm³)
	a	b	c		
monoclínico	0,8684	0,5078	0,9136	94 34	2,42

Tabela 3.3 - Análise química do trihidróxido de alumínio.

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Alvura	perda ao fogo	pH
%	%	%	%	%		%	
64,4	0,019	0,025	0,32	0,016	83	34,8	9,2

Como pode ser observado pela distribuição de massa da figura 3.4 (obtida por meio de um analisador de tamanho de partículas - Micromeritics - Sedigraph, modelo 5000D), a alumina apresenta uma distribuição homogênea dos tamanhos das partículas. Tal distribuição situa-se entre 0,45 e 40 μm . A forma da curva indica que 50% das partículas apresentam diâmetros maiores que 8,5 μm e apenas 10% apresentam diâmetros maiores que 24 μm .

Figura 3.4 - Distribuição dos tamanhos das partículas obtida.

3.4 - Características gerais do EPDM vulcanizado e das formulações com alumina.

3.4.1 - Materiais empregados nas formulações

A composição básica [3] do material empregado nas amostras para o estudo das propriedades elétricas foi elaborada a partir de uma mistura, contendo EPDM (matriz polimérica), 2,7 pcp (partes por

gem partes de matriz polimérica) de peróxido de dicumila (agente de cura), 0,3 pcp de enxofre (acelerador), 5,0 pcp de óxido de zinco (carga e ativador) e 4,0 pcp de caolim (agente reforçante). A esta formulação básica acrescentou-se ainda alumina (agente reforçante, retardante de chama e supressora de fumaça) em diferentes proporções. Denominou-se F0 a formulação sem alumina e F15, F40, F70 e F100 as formulações para 15, 40, 70 e 100 pcp desta carga respectivamente. Estes valores estão relacionadas ao peso do EPDM (matriz polimérica).

3.4.2 - A incorporação dos aditivos e da alumina ao EPDM.

A incorporação dos aditivos e da alumina trihidratada ao EPDM foi feita por meio de um misturador de rolos (Mecanoplast, modelo C400). É um equipamento formado por dois cilindros de aço, com espaçamento ajustável entre eles, os quais giram em sentidos opostos. Para a elaboração da mistura, inicialmente ajustaram-se os cilindros para uma distância de 1 cm e usou a temperatura de 45 °C. A quantidade de EPDM, que inicialmente tem um aspecto de manta, foi passada entre os dois rolos para se obter uma manta mais fina. A seguir foi se acrescentando os outros componentes na seguinte ordem: alumina, óxido de zinco, peróxido de dicumila e finalmente o enxofre. Durante a sequência de passagem da mistura entre os rolos, que se denomina mastigação, a distância entre os cilindros foi sendo diminuída, permitindo a cada passagem, a homogeneização de seus componentes. Durante o procedimento que durou aproximadamente 40 minutos, se teve o cuidado de manter a temperatura em 45 °C para impedir o início de uma possível pré

vulcanização do material. Ao final deste processo de incorporação de aditivos e homogeneização da mistura, se obteve uma manta fina de aproximadamente 2 a 3 mm de espessura, que foi recortada em pedaços de 1 a 3 gramas, para posteriormente se elaborar as amostras.

3.4.3 - A determinação das condições de processamento das amostras

As características de vulcanização e de processamento das formulações foram determinadas a partir de parâmetros da curva de vulcanização obtidas por meio de um reômetro (Monsanto, modelo 100, acoplado a um registrador gráfico, Monsanto, modelo Therm - O - Logger). Neste equipamento o material é submetido a temperatura constante e a uma pressão. Utilizou-se um medidor de cura com disco oscilante (Reômetro Monsanto) que exerce um esforço cortante no material. A pressão estática foi de 4,2 Kg/cm² e a temperatura 175°C. O torque necessário para oscilar o disco é proporcional ao módulo de cisalhamento do material. No decorrer do ensaio o torque é registrado automaticamente em função do tempo, desenhando a curva de vulcanização. O módulo de cisalhamento do material aumenta após iniciar a vulcanização.

O tempo necessário para se obter uma curva de vulcanização é função da temperatura do ensaio e das características do material.

A partir dessas curvas pode-se obter as seguintes características de vulcanização do material conforme a norma ASTM.D.2084 [6]:

M_L - torque mínimo (Lbf.in) antes de se iniciar a vulcanização;

t_{S2} - tempo de Scorch (minutos). Pode ser interpretado como

sendo o tempo para se iniciar a vulcanização ou ainda o tempo para se realizar o processamento do material;

M_H - valor do torque mais elevado na curva de vulcanização (torque de equilíbrio) (Lbf.in);

$t_{(90)}$ - tempo para se atingir 90% do torque máximo desenvolvido (minutos). É calculado como $0.9(M_H - M_L) + M_L$;

taxa de vulcanização (%) - é calculada como $100/(t_{(90)} - t_{s2})$.

Pela literatura, para a temperatura de 177°C , o tempo de vulcanização total (100%) do EPDM com peróxido de dicumila é de 10 minutos. Escolheu-se a temperatura de 175°C para a obtenção das curvas de vulcanização, devido ao uso de óleo de silicone como desmoldante na fase de processamento das amostras, o qual se degrada em 177°C . Determinou-se para cada formulação o tempo de 90% de vulcanização. A Tabela 3.4 traz os dados obtidos com os ensaios no reômetro Monsanto para cada formulação.

Tabela 3.4 - Valores obtidos a partir da curva de vulcanização.

Formulação	M_L	M_H	t_{s2}	$t_{(90)}$	taxa
F0	8	66,5	1	6,3	18,8
F15	9	68,0	1	6,3	18,8
F40	11	79,0	1	6,3	18,8
F70	12	87,0	1	6,3	18,8
F100	14	100,0	1	6,3	18,8

A figura 3.5 fornece uma das curvas obtidas do comportamento de vulcanização para a formulação F15. Todas as outras formulações apresentaram curvas semelhantes.

A análise do comportamento de vulcanização através dessas curvas fornece, além do tempo necessário para a vulcanização dos corpos de prova, informações sobre a processabilidade das formulações. Pode-se, por exemplo, observar que o torque tende a um valor constante após a vulcanização total, não ocorrendo reversão (queda do torque) durante a pós vulcanização (para tempos maiores de se obter 100% de vulcanização). Os tempos de Scorch e de 90% de vulcanização foram os mesmos para todas as formulações, ou seja, independem da quantidade de alumina empregada. A taxa de vulcanização é função apenas da quantidade de peróxido utilizada, mantendo-se a temperatura constante. A rigidez, que é um parâmetro associado ao torque (M_L e M_H) se mostrou linearmente dependente da quantidade de alumina empregada.

Figura 3.5 - Curva de vulcanização para a formulação F15.

As etapas e o mecanismo da vulcanização para o EPDM são semelhantes aos apresentados nas figuras 2.4, 2.5 e 2.6.

3.5 - O processamento das amostras

As amostras foram obtidas por moldagem por compressão, utilizando-se uma prensa hidráulica térmica, acoplada a um sistema de controle de temperatura (figura 3.6) e um molde constituído de duas placas de aço. Lâminas balizadoras em forma de U (figura 3.7)

Figura 3.6 - Diagrama da prensa térmica

Figura 3.7 - Sistema de molde

com espessuras 100 e 200 μm foram utilizadas entre as placas do molde para definir a espessura das amostras e permitir o escoamento do excesso de material. Para facilitar a desmoldagem pulverizou-se silicone nas placas.

As condições de processamento, organizadas na Tabela 3.5, foram determinadas a partir dos resultados do comportamento de vulcanização apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.5 - Parâmetros do processamento

temperatura	175 ⁰ C
pressão da prensa	10 ton.
tempo de processamento	8 min.
resfriamento	rápido (em água)
desmoldante	silicone em spray

A elaboração das amostras foi realizada de acordo com a seguinte metodologia:

- inicialmente se pulverizou o silicone sobre o molde e este foi colocado junto à prensa onde foi aquecido até 175⁰C;
- em seguida se colocou um pedaço da manta da mistura homogeneizada sobre o molde;
- elevou-se a placa inferior e o molde com o material até atingir a placa superior e se aguardou um minuto para o material se aquecer;
- aplicou-se então a pressão, a qual foi mantida por sete minutos, que é o tempo necessário para a decomposição do peróxido e a vulcanização do EPDM;
- transcorrido os sete minutos, retirou-se a pressão e o molde foi imediatamente resfriado em água à temperatura ambiente.

Por meio deste procedimento obtiveram-se amostras com espessuras entre 50 a 200 μm , sendo que para a obtenção das espessuras menores que 100 μm não se utilizou a lâmina balizadora. Para amostras espessas utilizaram-se pedaços de 3 gramas e para amostras finas os de 2 gramas. Após o processamento, as amostras

foram lavadas em água destilada e condicionadas em uma estufa a uma temperatura de 45⁰C por 24 horas. Após a obtenção das amostras, elas foram estocadas e acondicionadas em dessecadores.

3.6 - Micrografia

Através da observação em microscópio da superfície fraturada de uma amostra, se obteve as fotografias das figuras 3.8, 3.9 e 3.10 as quais ilustram a relação da matriz polimérica com a carga inorgânica (alumina). Utilizou-se o microscópio de varredura modelo OSM-960, marca Zeiss. As superfícies das amostras de EPDM-F0 (sem alumina) e de EPDM-F100 (com alumina), apresentadas nas fotografias 1 e 2 da figura 3.8, mostram que a mistura dos materiais é bem homogênea, não possuindo aglomerados de um tipo de material e nem espaços vazios.

Através da série de fotografias da figura 3.9 pode-se observar nitidamente que as partículas estão dispersas uniformemente no EPDM. Nota-se que somente na micrografia da figura 3.9 - foto 5, foram encontradas partículas com diâmetro maior que 24 μm . Em todas as outras micrografias as partículas são menores, em acordo com a distribuição de tamanhos apresentadas na figura 3.4. Também não se encontram aglomerados de partículas que formem um caminho contínuo que atravessa a amostra, ou seja, todas as partículas estão envolvidas pela matriz elastomérica. Estes resultados mostram que a interação das partículas de alumina com a matriz é inteiramente física. A confirmação deste fato é mostrada na figura 3.10 a qual foi realizada com aumento de 2000 vezes.

Figura 3.8 - foto 1

Figura 3.8 - foto 2

Figura 3.8 - Micrografias da superfície fraturada das amostras de EPDM-F0, foto a, e de EPDM-F100, foto b. Aumento 100x.

Figura 3.9 - foto 1

Figura 3.9 - foto 2

Figura 3.9 - Micrográfias da superfície fraturada das amostras de EPDM-F0 (foto 1), EPDM-F15 (foto 2), EPDM-F40 (foto 3), EPDM-F70 (foto 4) e EPDM-F100 (foto 5), ilustrando a homogeneização da mistura. Aumento 500x.

Figura 3.9 - foto 3

Figura 3.9 - foto 4

Continuação da figura 3.9 - Fotografias 3 e 4

Figura 3.9 - foto 5

Figura 3.10 - Micrografias da superfície fraturada das amostras de EPDM-F100 (aumento de 2000x), ilustrando a interação física da matriz elastomérica com a partícula.

3.7 - Caracterização mecânica dos materiais empregados.

Os elastômeros podem falhar em serviço devido ao desenvolvimento de um tipo especial de ruptura, próprio das borrachas, chamado rasgamento. Esta propriedade e a resistência à tração são geralmente empregadas para uma caracterização qualitativa durante a seleção de material, ou para a sua especificação, ou ainda para se controlar o desempenho do uso desses materiais em condições de serviço. No caso da aplicação de EPDM em cabos e isoladores elétricos, estas características são de fundamental importância.

Os ensaios de resistência à tração e rasgamento foram realizados em uma máquina Instron, modelo 1127, com corpos de provas padronizados, sob condições normalizadas de temperatura e velocidade de tração. Utilizou-se a norma ASTM D638-76 [7] para os ensaios de tração e a ASTM D624 [8] para os de rasgamento.

Segundo estas normas, o valor da resistência à tração, σ_{rup} , é obtido dividindo a carga máxima (Kgf ou N) pela área inicial de secção transversal (cm^2). O valor da resistência ao rasgamento, T_s , é obtido dividindo a força (KN ou lbf) pela espessura (mm ou polegada). Os resultados obtidos nesses ensaios estão apresentados na Tabela 3.6.

Analisando os resultados da Tabela 3.6, observa-se que a formulação com 100 pcp de alumina apresenta o maior valor de resistência à tração. Provavelmente com o aumento da fração volumétrica da carga, ou seja uma menor fração volumétrica da matriz polimérica, há um aumento da rigidez do composto e consequentemente da resistência à tração. Em relação aos ensaios de

resistência ao rasgamento, observa-se que ocorre o inverso, isto é, com o aumento da porcentagem de alumina, diminui a resistência ao rasgamento. Provavelmente isto é devido ao formato da carga que é do tipo particulada e de forma irregular, como observado nas micrografias. Tal fato dificulta uma boa adesão da matriz polimérica, e ainda estas cargas podem carregar consigo efeitos de concentração de tensão que fragilizam o material. Desta forma, pode haver vazios na interface carga - matriz polimérica, que facilitam a iniciação e propagação de uma trinca durante os ensaios.

Tabela 3.6 - Resistência à tração e ao rasgamento para as formulações com carga inorgânica.

	F15	F40	F70	F100
Ts (KN/m)	19,2	23,0	17,6	16,8
(lbf/pol)	109,3	131,0	100,6	95,8
σ_{rup} (MN/m ²)	3,4	3,6	3,4	5,1
(psi)	484,0	523,6	483,0	737,0

Comparando estes resultados com os valores apresentados para o EPDM na Tabela 2.1 (pg 24), observa-se que, mesmo melhorando os valores da resistência à tração com o aumento da concentração de alumina, estes valores são consideravelmente inferiores aos do EPDM vulcanizado apresentado na tabela. Há de se considerar que os valores dessas propriedades normalmente são dados em intervalos. Segundo outra referência [9], a resistência à tração para o EPDM vulcanizado compreende uma faixa de 50 a 3500 psi. Desta forma, os

valores encontrados estão dentro do padrão divulgado, mas ainda são muito baixos. Este fato reforça a idéia que a alumina é empregada mais como carga supressora de fumaça e retardante de chama do que como agente reforçante [4].

3.8 - Bibliografia

- 1 - Cesca, S. - J. Polymer Sci., Macromolecular Reviews, Vol.10, 1-230 (1975).
- 2 - Morton, M. - Rubber Technology. Flórida, USA, 2ª edição, Robert E. Krieger Publishing Company (1981).
- 3 - Mark, H.F. e Gaylord, N.G. - Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology. N.Y., Jhon Wiley & Sons. Inc. (1972).
- 4 - LeRoy D. Hart - Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. Ohio, The American Ceramic Society, Inc. (1990).
- 5 - Gitzen, W.H. - Alumina as a Ceramic Material. Ohio, The American Ceramic Society, Inc. (1966).
- 6 - Measuerement of Curing Characteristics With the Oscillating Disk Cure Meter - American Society for Testing and Materials - ASTM: 2084-71T.
- 7 - Tensile Properties of Plastics - American Society for Testing and Materials - ASTM: D 638 - 76.
- 8 - Rubber Property - Tear Resistence - American Society for Testing and Materials - ASTM: D 624 - 84.
- 9 - The Vanderbilt Rubber Handbook, 1ª ed., Los Angeles, R.T. Vanderbilt Company, 1978.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E TÉCNICAS DE MEDIDAS

4.1 - Apresentação

Para se caracterizar o processo de condução do EPDM e das formulações com alumina, foi estudado, em condições de laboratório, o comportamento de filmes destes materiais submetidos a diferenças de potencial controladas. Para a obtenção dos resultados dois tipos de medida foram utilizados: primeiro, medidas da corrente em função do tempo, da tensão aplicada e da temperatura e, segundo, medidas da distribuição de cargas elétricas no interior do material empregando a técnica do pulso de pressão.

Neste capítulo, inicialmente, serão descritos resumidamente a preparação das amostras, os procedimentos experimentais e o esquema da montagem para as medidas de corrente. Detalhes específicos desta montagem e dos equipamentos não serão abordados, pois já foram assuntos exauridos em teses desenvolvidas no Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross" [1-2]. Posteriormente, o método de propagação de um pulso de pressão (PPP), por ser recente e não muito usual, será descrito com um certo detalhamento. Serão apresentados o princípio, montagem e procedimentos experimentais. Finalmente alguns cuidados que devem ser tomados para a interpretação dos sinais do PPP também serão apresentados.

4.2 - Preparação de amostras, sistema e procedimento de medidas de corrente

4.2.1 - Preparação de amostra.

As amostras utilizadas para as medidas de corrente elétrica foram obtidas a partir dos filmes de EPDM, processados conforme descrito no item 3.4. Os metais empregados como eletrodos, (ouro e alumínio) foram depositados por evaporação a vácuo, apresentando área circular de $2,2 \text{ cm}^2$.

4.2.2 - Montagem experimental.

Nas medidas de corrente em função da tensão aplicada, temperatura e tempo, utilizou-se a montagem esquematizada na figura 4.1. Ela é constituída por uma fonte de tensão contínua (Keithley, modelo 246), estufa (projetada no grupo [2]), controlador de temperatura (desenvolvido no grupo [1]), eletrômetro para se medir a corrente (Keithley 610 C) e um microcomputador (Apple equipado com uma interface com clock de tempo real e conversor AD573) para aquisição de dados e controle de temperatura na amostra.

Figura 4.1 - Esquema da montagem para as medidas de corrente

Com este sistema podem-se realizar diferentes tipos de medidas elétricas, com temperatura constante (isotermas), ou variando-a com taxas constantes (crescentes e/ou decrescentes) [1], por exemplo $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (embora estas não realizadas neste trabalho).

4.2.3 - Procedimento experimental

Todas as medidas foram realizadas aplicando-se uma tensão elétrica contínua e registrando-se a corrente externa que circula no circuito em função do tempo. Elas foram realizadas com temperatura constante (isoterma), e inicialmente, esperou-se o equilíbrio térmico do sistema e amostra.

Após a aquisição dos dados com o microcomputador Apple, estes foram transferidos para um microcomputador IBM. Este procedimento facilitou a elaboração de gráficos (utilizou-se o programa Grapher), e ainda a manipulação dos dados (com os programas Grid e Matlab). Permitiu também inserir os gráficos na tese através do editor WP51.

Como as correntes medidas nos materiais estudados são da ordem de grandeza entre 10^{-9} A e 10^{-14} A, vários cuidados foram tomados para obter boas medidas. Cabos coaxiais especiais, sistemas de aterramento adequados, limpeza periódica e verificação da isolação elétrica são exemplos das precauções tomadas.

4.3 - Medidas da distribuição de cargas elétricas. Princípio, montagem e procedimento experimental.

O interesse no método do pulso de pressão (PPP), para a medida

da distribuição de carga, se deve ao fato de permitir analisar os efeitos da injeção de carga em isolantes; fator determinante para o estudo dos problemas pertinentes à isolação elétrica. Consiste na medida da perturbação causada na distribuição de carga espacial do dielétrico, pela passagem de um pulso de pressão através da amostra. A propagação do pulso acústico de curta duração, gera uma corrente elétrica externa à amostra. Como mostrado a seguir, este sinal está correlacionado com a distribuição de carga e o campo elétrico no interior da amostra.

4.3.1 - O método do pulso de pressão

Considera-se uma placa de material dielétrico homogêneo com condutividade zero, contendo cargas espaciais e dipolos permanentes, e tendo ainda propriedades piezoelétricas. Nas escalas de tempo envolvidas a polarização induzida é assumida ter uma resposta instantânea às variações do campo elétrico e é descrita por uma permissividade relativa (ϵ_r). As relaxações lentas, tais como, a reorientação dipolar e migração de carga espacial são desprezadas durante a passagem do pulso [3-8].

No tempo $t = 0$, uma compressão é aplicada uniformemente sobre uma das faces da amostra (na figura 4.2 é a face esquerda). A frente da onda (x_f) viaja através da amostra com uma velocidade de propagação do som do material v .

Sob a perturbação mecânica a estrutura atômica é comprimida, provocando o deslocamento das cargas espaciais e alterando a permissividade ϵ_r devido a variação da concentração local de dipolos e cargas.

Figura 4.2 - Esquema ilustrativo do princípio do método PPP.

Estes efeitos produzem uma variação das cargas induzidas nos eletrodos da amostra, a qual depende:

- da distribuição da carga espacial,
- da atividade piezoelétrica na amostra, e
- da dependência da duração da onda de pressão.

Dependendo da condição de medida; circuito aberto ou curto-circuito, a variação das cargas induzidas produz uma diferença de tensão através dos eletrodos (condição de circuito aberto), ou uma corrente (curto circuito). A evolução no tempo dessa voltagem ou corrente contém informações sobre a distribuição de carga espacial, atividade piezoelétrica e dipolos. A frente da onda de pressão atua como uma sonda virtual sensível ao perfil de carga viajando com a velocidade do som através da amostra. No nosso caso, todas as medidas foram realizadas na condição de curto circuito.

Nesta condição, a corrente observada durante a propagação do pulso pela amostra é dada por [9]

$$I(t) = \frac{A\epsilon_r}{d} \left(\beta + \frac{1}{\alpha} \right) \int_0^d E(x) \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} dx \quad (4.1)$$

onde A e d são respectivamente, a área dos eletrodos e a espessura da amostra. E(x) é o campo elétrico, p(x,t) é o perfil do pulso de pressão, α é o módulo de elasticidade do material e β o coeficiente linear de variação da permissividade com a pressão. Medindo-se a corrente em curto circuito e sabendo-se o perfil do pulso de pressão, pode-se determinar a distribuição de campo elétrico no interior da amostra por meio de uma deconvolução matemática. No nosso caso, como o pulso de pressão é muito estreito, pode-se considerá-lo como uma função delta de Dirac, e assim o resultado fica bem simplificado. Substituindo na equação anterior p(x,t) por uma função $\delta(t-x/v)$, encontra-se:

$$I(t) = \left[\frac{A\epsilon_r}{d} \right] \left[\beta + \frac{1}{\alpha} \right] p_0 v^2 \rho(vt) \quad (4.2)$$

onde p_0 é a pressão máxima, $\rho(vt)$ a densidade de carga espacial no ponto e $x=vt$, a posição do pulso no instante t.

4.3.2 - Montagem experimental

A figura 4.3 apresenta o esquema da montagem do método do pulso de pressão e a sua descrição detalhada pode ser encontrada nas referências [3-9-10]. O pulso de pressão foi gerado usando um laser tipo Nd:YAlG, 50 mJ de energia e com largura do pulso igual a 35 picosegundos. A amostra foi disposta entre dois eletrodos de alumínio, sendo um deles usado como alvo para absorver a luz do laser e gerar o pulso de pressão. Um dos problemas desta técnica é a interferência de ruídos no sinal medido. Assim, uma caixa com

blindagem eletromagnética, dentro da qual instalou-se amplificadores e a amostra, foi utilizada durante as medidas para proteger contra essas perturbações.

Dois procedimentos podem ser feitos para acompanhar a evolução da distribuição das cargas elétricas; o primeiro consiste em acompanhar os perfís de carga durante e após o processo de polarização, e o segundo consiste em polarizar a amostra fora do sistema de medida, e após isto, acompanhar a evolução da distribuição de carga no tempo (em curto circuito).

Figura 4.3 - Esquema da montagem do método do pulso de pressão

4.3.3 - Montagem do sistema de medida sob tensão aplicada

Nas medidas da distribuição sob tensão aplicada um dos problemas enfrentado com a montagem está relacionado com a necessidade de se aplicar tensões elevadas em um dos eletrodos da amostra e ao mesmo tempo medir uma corrente da ordem de miliamperes. A solução consiste em introduzir um capacitor de

bloqueio antes do amplificador de corrente com uma capacitância muito maior que a da amostra e ainda com capacidade de suportar o nível de tensão aplicado. Utilizou-se um capacitor de 157 pF / 600V. A capacitância da amostra é aproximadamente 5 pF.

Um outro problema é relacionado com o nível de ruído que é muito maior nesta montagem do que naquela sem tensão. Para melhorar a relação sinal/ruído construiu-se um porta amostra todo em cobre, o qual foi aterrado e colocado dentro da caixa blindada.

4.3.4 - Determinação do alvo

O alvo destinado a absorver o pulso laser deve ser construído de um material com propriedades que assegurem grande eficiência na conversão de energia eletromagnética em energia mecânica. É colocado em contato com a amostra à qual será transmitida a pressão.

A escolha do melhor alvo que assim se acople à amostra é um ponto importante na técnica PPP. Deve possibilitar a obtenção de pulsos com um tempo de subida^a rápido (boa resolução espacial da medida), e uma amplitude suficiente para produzir sinais elétricos de boa relação sinal/ruído. Testaram-se lâminas de cobre e de alumínio com diferentes espessuras. O alvo mais adequado foi o de alumínio com espessura de 1,8 mm.

Um ganho significativo na amplitude pode ser obtido recobrindo a superfície livre do alvo com álcool. A vaporização rápida desta

^aÉ determinado a partir da forma da onda de pressão normalizada. É a diferença entre o tempo que a onda demora para atingir 10% de sua amplitude máxima e 90% ($t_s = t_{10\%} - t_{90\%}$).

substância por ocasião do impacto do pulso de luz contribue para aumentar o gradiente de deformação produzida à superfície do alvo, aumentando assim a amplitude da impulsão criada. Este artifício pode interferir nas características do pulso, aumentando a sua largura, mas muitas vezes é a única forma de se obter sinais elétricos com amplitudes grandes. Como será visto no capítulo V, este é o nosso caso.

4.3.5 - Técnicas para caracterização da propagação do pulso.

Como o EPDM foi processado com diferentes composições de aditivos, não se dispunha de dados experimentais sobre as suas características acústicas. Assim, foi necessário caracterizar a propagação da onda (velocidade de propagação, atenuação e dispersão). A velocidade é determinada pelo tempo de trânsito do pulso através da amostra, enquanto que a atenuação e dispersão pelo decréscimo da amplitude e aumento da largura (tempo de subida) do pulso, respectivamente. Duas técnicas foram utilizadas; a primeira com a ajuda de um sensor de pressão (cristal piezoelétrico) e a segunda com campo elétrico diretamente aplicado na amostra; conforme os esquemas das figuras 4.4 e 4.5. A condição para se empregar estas técnicas é a ausência de cargas elétricas internas ao material.

Quando se utiliza o sensor, inicialmente se faz a medida do sinal elétrico do alvo acoplado ao sensor metalizado nas duas faces, como ilustra a figura 4.4.a. O pulso de luz laser ao incidir no alvo é convertido em pulso mecânico que propaga no interior do sensor até atingir a face de saída. Assim se identifica o início e

comparação com o sinal medido após ter propagado através da amostra, determinar a atenuação pela razão das amplitudes, e a dispersão pelo aumento do tempo de subida. A segunda técnica consiste em aplicar um campo elétrico muito baixo na amostra (aproximadamente 300 Volts), e medir imediatamente o sinal correspondente ao perfil de cargas. Assim pode-se evitar a injeção de cargas no material e ter-se-á apenas cargas elétricas induzidas nos eletrodos da amostra. Conforme ilustra a figura 4.5, a corrente negativa indica a carga imagem no catodo e a corrente positiva a carga no anodo. A diferença temporal entre os pulsos corresponde ao tempo de trânsito da onda no material ($t_t = d/v$).

Figura 4.5 - Circuito para medir o tempo de trânsito com tensão aplicada. À direita, mostra-se o sinal que seria obtido.

4.3.6 - Procedimento para analisar sinais

A interpretação dos sinais e a determinação da distribuição de carga e do campo pelo método de pulso de pressão exigem cuidados especiais. As reflexões da onda, a espessura dos eletrodos, ruídos, efeitos de atenuação e dispersão são alguns problemas que

dificultam a análise. Para facilitar a análise dos sinais no capítulo V, a figura 4.6 apresenta dois exemplos de medida de distribuição de carga.

Vamos supor uma amostra que apresente uma distribuição de cargas positivas e negativas conforme figura 4.6.a (observe que a amostra não apresenta cargas na sua superfície). Na figura 4.6.b, mostra-se o sinal da corrente, o qual seria medido. No início do sinal, a corrente positiva indica a existência de carga positiva que é a carga imagem no eletrodo. A seguir, como não há cargas na superfície da amostra, somente aparece uma corrente positiva após um tempo t_1 , quando o pulso atinge as cargas positivas. A corrente então volta para zero pois novamente não se tem cargas nesta região. Em t_1+t_2 tem o seu sinal invertido pela presença da distribuição de carga negativa. Novamente a corrente volta para zero devido a ausência de cargas e apresenta um valor em $t_1+t_2+t_3$ provocada pela carga imagem negativa no outro eletrodo. Assim, a onda sai do material, mas como o eletrodo é espesso, o pulso acústico é parcialmente refletido em sentido contrário para o interior da amostra (eletrodo espesso representa a condição de que não pode haver deslocamento das partículas do material da amostra na interface), figura 4.6.c.

Na figura 4.6.b, mostra-se o sinal que seria obtido se utilizássemos um eletrodo fino à saída da onda. Neste caso, a reflexão se sobrepõe com o sinal de saída, produzindo um sinal muito maior que o sinal entrada (eletrodo fino representa uma superfície livre, ou seja, pressão constante, portanto, refletindo o pulso de pressão no mesmo sentido). A partir destes dois exemplos percebe-se o quanto são importantes as condições de contorno da

amostra, a definição exata do tempo de trânsito, da dispersão e atenuação nos materiais envolvidos.

Figura 4.6 - Exemplos ilustrativos de análise de sinal

4.4 - Medidas da constante dielétrica

As medidas da constante dielétrica de todas as formulações foram realizadas em amostras com eletrodo de ouro e de 2,2 cm² de área. Utilizou-se um medidor de impedância (Schlumberger) acoplado a um microcomputador para aquisição de dados. As medidas foram obtidas em função da frequência (1000 Hz a 1 MHz), à temperatura ambiente.

4.5 - Bibliografia

- 1 - Jaime, M.N. - Automação de sistemas para medidas elétricas em polímeros. Dissertação de mestrado apresentada no Instituto de Física e Química de São Carlos - USP (1989).
- 2 - Jorge, A. - Medidas elétricas no policarbonato Durolon e o método da temperatura oscilante. Tese de doutorado apresentada no Instituto de Física e Química de São Carlos - USP (1991).
- 3 - Lewiner, J. - IEEE Trans. Electrical Insulation, Vol. EI-21, nº3, 351-360 (Jun. 1986).
- 4 - Laurenceau, P., Dreyfus, G. e Lewiner, J. - Phys. Rev. Lett. 38, 46 (1977).
- 5 - Alquié, C., Dreyfus, G. e Lewiner, J. - Phys. Rev. Lett. 47, 1483 (1981).
- 6 - Alquié, C., Lewiner, J. e Dreyfus, G. - J. Phys. Letters, 44, L71 (1983).
- 7 - Sessler, G.M., West, J.E. e Gerhard, R. - Phys. Rev. Letters, 48, 563 (1982).
- 8 - Chapeau, F., Alquié, C. e Lewiner, J. - IEEE Trans. EI-21,

405 (1986).

- 9 - Alquié, C. - Étude de distributions de charges électriques par perturbation locale induite par laser. Tese de doutorado apresentada L'Université Pierre et Marie Curie, Paris-6, França (out. 1984).
- 10 - Chapeau-Blondeau, F. - Étude des mécanismes de polarisation électrique du polyéthylène de basse densité. Tese de doutorado apresentada L'Université Pierre et Marie Curie, Paris-6, França (Jul. 1988).

CAPÍTULO V

DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS ELÉTRICAS NO EPDM E NAS FORMULAÇÕES COM ALUMINA

5.1 - Apresentação

O estudo das variações da distribuição de carga, do campo elétrico e da polarização dos materiais dielétricos é de grande interesse na compreensão dos mecanismos de condução elétrica. O método do pulso de pressão tem demonstrado ser muito poderoso para estes estudos [1-7]. No início do trabalho se planejou empregar este método como a principal ferramenta para investigar as propriedades elétricas do EPDM e das formulações com alumina. Com este objetivo, realizei um estágio de seis meses junto ao Laboratoire de Électricité Générale de L'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, o qual foi um dos pioneiros na implantação da técnica.

Como será mostrado neste capítulo, apesar de se encontrar resultados inéditos, a técnica mostrou não ser muito adequada quando se incorpora alumina ao EPDM. Os efeitos de dispersão e atenuação do pulso dificultaram a análise do sinal medido. Os resultados que puderam ser interpretados serão utilizados nos capítulos VI e VII como suporte para se compreender as medidas de condução elétrica.

A sensibilidade, a resolução do método e a determinação da distribuição de cargas (equação 4.2) são diretamente associados com a característica da propagação da onda no material. Inicialmente,

serão apresentados os resultados da velocidade, atenuação e dispersão do pulso de pressão para os materiais estudados.

5.2 - A caracterização da propagação da onda de pressão

5.2.1 - Determinação da velocidade

No método de propagação do pulso de pressão a grandeza medida é o sinal de corrente elétrica, $I(t)$, gerado pelo pulso de pressão que atravessa a amostra. O eixo do tempo pode ser relacionado com a posição $x(t)$ do pulso de pressão se a velocidade da onda, v , for conhecida. Para determinar v foi medido o tempo de trânsito, t_t , do pulso de pressão que atravessa a amostra. Utilizaram-se as técnicas do sensor piezoelétrico e da tensão aplicada diretamente na amostra conforme apresentado no item 4.3.5 (esquemas das figuras 4.4 e 4.5).

Dos resultados apresentados na tabela 5.1, pode-se observar que a velocidade da onda aumenta em função da concentração de alumina. Os valores obtidos pelas duas técnicas são coincidentes para as formulações com até 40 pcp de alumina. Para as concentrações acima de 70 pcp a determinação da velocidade é difícil pois os pulsos medidos são largos e de amplitudes pequenas, como pode ser observado na figura 5.1, tornando os cálculos não confiáveis.

Tabela 5.1 - Velocidade do som em m/s do EPDM e das formulações com concetração de alumina.

Técnicas	F0	F15	F40	F70	F100
Sensor piezoelétrico	1670	1960	2075	2500	2270
Tensão aplicada	1660	1970	2195	1640	----

Figura 5.1 - Pulso de pressão através das amostras medidos com um sensor piezoelétrico. Espessura das amostras 110 μm .

5.2.2 - Determinação da atenuação e dispersão

A atenuação e a dispersão da propagação no material são identificadas a partir da medida da amplitude e do tempo de subida da onda após a sua passagem pela amostra.

O arranjo experimental com sensor piezoelétrico (figura 4.4) foi utilizado para determinar estes parâmetros para todas as amostras^a. Os valores numéricos para o tempo de subida e para a amplitude são dados na tabela 5.2. Pode ser notado que o EPDM (F0) e a formulação com 15 pcp de alumina (F15) apresentam comportamentos similares. A formulação com 100 pcp de alumina apresenta amplitude 10 vezes inferior que a F0. Por outro lado, o pulso imediatamente após o alvo (material destinado a absorver a impulsão laser, no caso, alumínio) apresenta uma amplitude seis vezes superior que a da amostra de EPDM (F0) e um tempo de subida três vezes menor (3ns).

Tabela 5.2 - Tempo de subida e amplitude máxima dos pulsos de pressão através das amostras. Espessuras da amostras 110 μm . Tempo de subida do pulso sem amostra é 3 ns.

Amostra	Amplitude máx. (unid. arb.)	Tempo de subida (ns)
F0	16	8,8
F15	16	12
F40	4,8	32
F70	2,0	56
F100	1,3	60

Ainda da figura 5.1, percebe-se que o aumento da concentração

^aAs medidas também poderiam ter sido feitas com aplicação de tensão (item 4.3.3).

de alumina na matriz polimérica causa um espalhamento do sinal e uma diminuição de sua amplitude.

Para se provocar um ganho na amplitude dos sinais, pulverizou-se álcool sobre a superfície do alvo. Este artifício provocou um ganho na amplitude do sinal da ordem de 10 vezes e um aumento no tempo de subida de aproximadamente 20% (o que é indesejável) [5-7].

Medidas realizadas em amostras de EPDM (F0) com diversas espessuras confirmaram que os resultados de dispersão e atenuação encontrados para as amostras de 110 μm . Os resultados da tabela 5.3 mostram que a amplitude diminui e o tempo de subida aumenta para as amostras espessas. Resultados similares também foram obtidos para as amostras com 15 pcp de alumina.

Tabela 5.3 - Dependência da amplitude e do tempo de subida do pulso de pressão com a espessura da amostra.

Espessura (μm)	Amplitude (unid. arb.)	Tempo de subida (ns)
110	16,0	8,8
145	9,2	10,0
210	4,2	12,2

Como será visto no próximo item, devido aos efeitos de dispersão e atenuação, a medida da distribuição junto a face onde o pulso sai da amostra, não é confiável. Assim, as medidas dos perfís de carga foram realizadas em duas etapas; primeiro incidindo o feixe de um lado da amostra e depois invertendo-a de posição e

repetindo o mesmo procedimento. Tal procedimento é inviável quando a amostra está submetida a uma tensão aplicada.

5.3 - Distribuição de cargas elétricas

Conforme equação 4.2, a corrente medida em função do tempo com o método PPP fornece a distribuição de carga em função da posição no interior da amostra. Para a interpretação das curvas, cabe ressaltar que o primeiro pico corresponde a carga induzida (carga imagem) no eletrodo através do qual o pulso penetrou.

5.3.1 - Estimativa da carga e do campo elétrico

Para estimar a carga Q injetada na amostra utilizou-se a equação $Q = \int_0^d \rho(x) dx$ onde $\rho(x)$ é a distribuição de carga na amostra, e corresponde ao sinal medido, uma vez que a largura do pulso criado pelo laser é supostamente pequena. Considerou-se ainda, o fator de calibração entre o sinal medido e a pressão absoluta.

Para o cálculo do campo elétrico no interior da amostra, se considerou que as cargas estavam uniformemente distribuídas em uma fina camada junto a superfície da amostra (σ_+ e σ_-). Neste caso, o campo elétrico pode ser estimado utilizando a equação da Lei de Gauss. $E_m = \frac{(\sigma_+ + \sigma_-)}{2\epsilon} = \frac{(Q_+ + Q_-)}{2\epsilon} = \frac{Q_T}{2A\epsilon}$ onde σ_+ e σ_- são considerados grandezas positivas. Observa-se aqui, que o cálculo realizado desta forma apresenta um valor maior que o real.^b

^bo valor correto do campo no interior da amostra, considerando que o centróide das cargas positivas e negativas estão a uma distância d da superfície e em condição de curto circuito, seria $E = (\sigma_+ d_+ + \sigma_- d_-) / \epsilon L$.

5.3.2 - Distribuição de cargas em amostras virgens

A figura 5.2 mostra um exemplo de curvas de correntes obtidas antes das amostras serem submetidas a uma tensão elétrica. As curvas a e b desta figura mostram a existência de uma distribuição de carga antes de se aplicar tensão no material. Esta carga, provavelmente proveniente do processo de fabricação das amostras, foi estimada ser da ordem de 0,4 pC.

Figura 5.2 - Medidas da corrente em função do tempo obtidas pelo método do pulso de pressão. Curva a e b correspondem a amostras virgens de EPDM (F0) e F15. Curva c obtida após se aplicar uma tensão de 320 V. e curto circuitar durante 15 minutos (amostra F0).

No caso particular da amostra F0, nota-se através da figura 5.2 uma camada de carga positiva na face da amostra por onde o pulso penetrou e uma camada de carga negativa na sua saída. Surpreendentemente, observou-se que após se aplicar uma tensão

pequena (menor que 300 Volts) e logo em seguida curto circuitar-se a amostra, estas cargas saíram do material, como mostrado pela curva c. Este procedimento, será adotado no capítulo VI, antes da obtenção dos resultados da corrente estacionária.

Devido ao fato, de que o material dispersa e atenua o pulso de pressão de forma acentuada, a medida da distribuição junto a face por onde o pulso sai, não é confiável. Em vista disto, realizou-se a medida primeiro incidindo o feixe de um lado da amostra e depois invertendo-a de posição e repetindo o mesmo procedimento. Conforme ilustra a figura 5.3 (medida obtida para uma amostra virgem, diferente da medida na figura 5.2), percebe-se com maior precisão que a camada negativa é relativamente menor em concentração e largura do que a positiva.

Figura 5.3 - Medidas de corrente para o EPDM (F0) aplicando o pulso pelas faces A e B.

5.3.3 - Evolução da distribuição de carga sob tensão

Medidas das correntes relativas aos perfís de cargas obtidas durante e após a aplicação de potencial são apresentadas na Figura 5.4. A curva a foi obtida sob tensão de 320 Volts após 35 minutos de aplicação, e a curva b imediatamente após desligar a fonte de tensão e curto-circuitar a amostra. A curva a mostra que ocorre injeção de cargas negativas pela face B (polarizada negativamente). Medidas adicionais mostraram que também há injeção de cargas positivas pelo eletrodo polarizado positivamente. Foi observado que após um tempo de polarização da ordem de 5 minutos, a distribuição já possuía a forma mostrada na curva a. Quando a amostra é colocada em curto circuito, a carga injetada acaba saindo da amostra sendo praticamente nula após 60 minutos de despolarização. Esta carga foi estimada utilizando o sinal da corrente, imediatamente após se retirar a tensão, sendo da ordem de 0,5pC, o que implica num campo médio E_m devido à carga injetada em torno de 0,8 KV/cm, muito inferior ao campo médio aplicado de 15,2 KV/cm.

Figura 5.4 - Medidas da corrente obtidas para amostra de EPDM-F0, durante (curva a) e após (curva b) a aplicação de 320 Volts.

Medidas com tensões mais elevadas ($V = 1000$ Volts), Figura 5.5, mostram que o processo de injeção é semelhante aos obtidos em baixa tensão, Figura 5.4. A curva a corresponde a medida da amostra virgem e a curva b foi obtida após um minuto da amostra ter sido colocada em curto circuito. (Esta amostra foi polarizada durante 15 minutos). A carga injetada estimada da curva b é igual a $0,7\text{pC}$, o que implica em um campo médio da ordem de 1 KV/cm também muito inferior ao campo médio aplicado (51 KV/cm). Embora se encontre cargas elétricas após 45 minutos (curva d) de curto circuito, sua quantidade é muito pequena.

Figura 5.5 - Medidas da corrente para amostra de EPDM-F0 com tensão de 1000 Volts aplicado. a) amostra virgem; b) após um minuto em curto circuito; c) após 10 minutos e d) após 45 min.

Em referência à medida mostrada na figura 5.5, a amostra foi retirada do porta amostra e sua posição invertida para que o pulso do laser incidisse sobre o anodo. A curva superior da figura 5.6

foi obtida para o pulso penetrando no catodo (lado A) após 50 minutos de curto circuito. A forma de corrente apresentada poderia levar a interpretação de que a distribuição de carga seria simétrica se fossem desprezados os efeitos de atenuação mas, esse não é o caso. A curva inferior desta figura, obtida quando o pulso incidiu no anodo (lado B), mostra uma forma diferente de corrente. Primeiramente, um pico aparece (carga negativa acumulada no anodo) seguido pela carga positiva injetada, maior que a observada na curva superior. Finalmente, um pico ligeiramente menor do que o da curva superior é observado devido a carga negativa injetada pelo catodo.

Figura 5.6 - Medidas de corrente para a amostra EPDM-F0 com 210 μm de espessura. A curva superior corresponde ao caso no qual o pulso incide no catodo e a inferior no anodo.

Esta discrepância aparente é explicada considerando que a onda de pressão é atenuada e dispersada enquanto atravessa a amostra.

Estes efeitos levam o sinal de corrente decrescer quando o pulso se aproxima de $x=d$. Os resultados desta figura indicam que a quantidade de carga positiva injetada na amostra (embora pequena) é maior que a negativa. O mesmo comportamento se espera que esteja ocorrendo no intervalo de 0 a 45 minutos apresentados na figura 5.5.

Medidas obtidas durante a aplicação de uma tensão de 320 Volts em amostras com 15 pcp de alumina (EPDM-F15), quando comparadas com as obtidas para o EPDM-F0, indicam que há um ligeiro aumento das cargas injetadas, como pode ser observado na figura 5.7. (A escala de corrente para a F15 é duas vezes maior que a de F0).

Figura 5.7 - Medidas de corrente para as formulações sem alumina (EPDM-F0) e com 15 pcp (EPDM-F15). Tensão aplicada 320 Volts.

5.4 - Conclusões

Embora a quantidade de cargas injetadas nas amostras de EPDM-F0 e EPDM-F15 seja pequena, o seu efeito sobre o processo de condução será importante, principalmente quando se utiliza campos

elétricos de valores pequenos aplicados. Como será visto no capítulo VI, esta informação também auxiliará na discussão do modelo de condução.

Para todas as amostras estudadas, problemas relacionados com sobreposição de sinais refletidos, tipos de eletrodos, entre outros interferem no sinal medido dificultando a interpretação. Em particular, para as concentrações acima de 40 pcp (F40, F70 e F100), tais interferências, acrescidas da grande atenuação e dispersão inviabilizaram a determinação da distribuição de carga a partir da equação 4.2. Caso se tivesse a equação descritiva da atenuação e da dispersão se poderia voltar a equação 4.1, adequando-a para as novas condições de $p(x,t)$. Para se obter a distribuição de cargas e o campo elétrico seria necessário ainda realizar a deconvolução matemática.

5.5 - Bibliografia

- 1 - Lewiner, J. - IEEE Trans. Electrical Insulation, Vol. EI-21, nº3, 351-360 (Jun. 1986).
- 2 - Alquié, C., Dreyfus, G. e Lewiner, J. - Phys. Rev. Lett. 47, 1483 (1981).
- 3 - Alquié, C., Lewiner, J. e Dreyfus, G. - J. Phys. Letters, 44, L71 (1983).
- 4 - Sessler, G.M., West, J.E. e Gerhard, R. - Phys. Rev. Letters, 48, 563 (1982).
- 5 - Chapeau, F., Alquié, C. e Lewiner, J. - IEEE Trans. EI-21, 405 (1986).
- 6 - Alquié, C. - Étude de distributions de charges électriques

- par perturbation locale induite par laser. Tese de doutorado apresentada L'Université Pierre et Marie Curie, Paris-6, França (out. 1984).
- 7 - Chapeau-Blondeau, F. - Étude des mécanismes de polarisation électrique du polyéthylène basse densité. Tese de doutorado apresentada L'Université Pierre et Marie Curie, Paris-6, França (Jul. 1988).
- 8 - Zanin, M. e Gicometti, J.A. - Caracterização elétrica do polímero EPDM para aplicação em isoladores. In: 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBCIMAT, Águas de São Pedro, SP, 974-977 (Dez. 1990).
- 9 - Zanin, M., Alquié, C., Giacometti, J.A. e Lewiner, J. - Investigation of the EPDM copolymer using the pressure wave propagation method. In: International Symposium on Electrets, ISE-7, Berlim, 349-353 (Set. 1991).

CAPÍTULO VI

MECANISMO DE CONDUÇÃO ELÉTRICA NO EPDM

6.1 - Apresentação

Ao se aplicar uma tensão elétrica no EPDM vulcanizado, sem alumina (F0), observa-se que a corrente decai no tempo, tendendo a um valor estacionário. A equação geral desta corrente [1] é dada por

$$J(t) = J_c(x, t) + \frac{\partial D(x, t)}{\partial t} \quad 6.1$$

onde $J(t)$ é a corrente total, $J_c(x, t)$ a densidade de condução e $D(x, t) = \epsilon E(x, t) + P(x, t)$ é o deslocamento elétrico (polarização rápida e lenta) [1]. O primeiro termo da direita desta equação se refere aos processos de condução: intrínsecos; injeção de portadores extrínsecos; movimento de espécies iônicas e difusão, e o segundo termo às correntes variáveis devido à orientação dipolar e à polarização induzida.

Neste capítulo, se mostrará que a corrente total no EPDM-F0 é predominantemente devida a corrente de condução, apesar de existir uma pequena componente de corrente de absorção (parte transiente). Serão apresentados resultados de corrente no regime estacionário em função da tensão aplicada, temperatura, espessura e do metal usado nos eletrodos da amostra. Para se identificar o mecanismo de condução elétrica no EPDM serão utilizados, além das medidas de corrente, os resultados das medidas da distribuição de cargas no

interior das amostras, obtidas pelo método do pulso de pressão.

6.2 - Condições experimentais

Nas medidas com as amostras de EPDM os valores das correntes medidas variaram de 0,01pA a 1nA. Além das precauções tomadas com o sistema de medidas, descritas no item 4.2.3, verificou-se também a importância de possíveis correntes de fuga através da superfície das amostras. Medidas de corrente estacionária para amostras com e sem eletrodo de guarda foram feitas aplicando-se uma tensão de 200 Volts (aplicada durante 20 minutos, a temperatura ambiente). A corrente estacionária medida para ambas as condições foi de 0,05pA indicando que não há correntes superficiais e portanto não há necessidade do uso de eletrodo de guarda. Isto era de esperar pois a área do eletrodo da amostra é 5 vezes menor que a área total da amostra.

No item 5.3.2, mostrou-se que as amostras que foram submetidas a uma ddp apresentam uma distribuição de cargas que persiste por longo tempo. Para se verificar a importância dessas cargas nas medidas de corrente, comparou-se os resultados obtidos de dois procedimentos. No primeiro a amostra foi curto circuitada (durante 15 minutos) entre a aplicação de dois valores de ddp diferentes (crescente) e no segundo não foi feito o curto circuito (tempo de polarização $t_p = 20$ minutos). Os resultados mostraram que não há diferenças significativas nas correntes estacionárias medidas, e por esta razão adotou-se o segundo procedimento pela sua simplicidade. Lembremos que as amostras virgens também apresentam uma distribuição inicial de carga e para eliminá-las aplicou-se uma

tensão e logo após se curto circuitou a amostra (item 5.3.1).

A figura 6.1 mostra os resultados da medida de corrente, à temperatura ambiente (30°C), para dois valores de tensão aplicada em função do tempo. Observa-se que para a corrente atingir o regime estacionário, o tempo decresce com o aumento da tensão. Para temperaturas mais elevadas ($40, 50, 60$ e 80°C), isto ocorre em menor tempo como pode ser observado na figura 6.2. A 80°C a corrente se estabiliza durante os primeiros minutos de polarização mesmo quando se aplica uma tensão relativamente baixa (400 Volts). Nas medidas apresentadas neste trabalho, o tempo de polarização foi escolhido igual a 20 minutos para as medidas em temperaturas menores que 40°C , e de 15 minutos para tensões elétricas maiores que 400 Volts e temperaturas maiores que 40°C .

Figura 6.1 - Corrente elétrica em função do tempo para as tensões de 350 e 1800 Volts. Espessura da amostra $160\ \mu\text{m}$. Temperatura 30°C

Figura 6.2 - Corrente em função do tempo para as temperaturas $30, 40, 50, 60$ e 80°C . Tensão aplicada 400 Volts, espessura da amostra $170\ \mu\text{m}$.

6.3 - A influência das correntes de absorção.

A existência de uma corrente que decai no tempo tendendo a um valor estacionário é típico de uma corrente de absorção própria da orientação de dipolos [2], caso algumas características, como veremos adiante, forem atendidas. Para muitos materiais a corrente transiente $I(t)$ é descrita por:

$$I(t) = A(T) t^{-n} E \quad 6.2$$

onde, $A(T)$ é a amplitude dependente da temperatura e t é o tempo [3]. Segundo a literatura [3-4], se a amostra for polarizada por um tempo "infinito", a corrente de despolarização é a imagem da corrente de polarização (descontada a corrente estacionária). Este fato é importante pois permite isolar a corrente de condução da corrente de absorção.

A carga referente ao processo de absorção, Q_p , pode ser estimada integrando-se a corrente, ou seja, $Q_p = \int_0^t I(t) dt$. A carga capacitiva da amostra é dada por $Q_0 = C_0 V$. Assim a comparação entre os valores de Q_p e Q_0 permite identificar a importância da carga de absorção.

Um estudo das variações das correntes transientes de carga e descarga para o EPDM-F0 foi realizado para dois valores de tensões; 200 e 700 Volts e temperatura de 30°C, figuras 6.3 e 6.4 (nestas figuras a corrente transiente de descarga foi considerada com sinal positivo). Observa-se que as curvas de absorção de carga e descarga apresentam o comportamento t^{-n} da equação 6.2 (para $t > 1s$) e também se verifica a sobreposição entre elas, ou seja são imagens opostas.

Figura 6.3 - Correntes transientes de carga e descarga para a tensão de 200 Volts. J em $A.cm^{-2}$ e t em minutos. Espessura da amostra $165 \mu m$.

Figura 6.4 - Correntes transientes de carga e descarga para a tensão de 700 Volts. J em $A.cm^{-2}$ e t em minutos. Espessura da amostra $165 \mu m$.

A carga de absorção Q_p e capacitiva Q_0 foram estimadas, a partir das relações apresentadas acima, utilizando-se a constante dielétrica $\epsilon = 2,3$ medida para o EPDM-F0. A tabela 6.1 apresenta os valores de n , Q_p e Q_0 para as tensões de polarização 200 e 700 Volts. Os valores de n encontrados, maiores que a unidade, indicam que o tempo de relaxação dos processos de absorção são relativamente curtos. A carga de absorção Q_p sendo bem menor que a carga capacitiva Q_0 indica também que o efeito devido a corrente de absorção é pequeno. (Q_p foi determinada integrando-se a corrente de $t \approx 1s$).

Estes três pontos analisados; valor de n , sobreposição dos transientes e a carga Q_p menor que Q_0 , asseguram na análise dos resultados de que a absorção é muito pequena para interferir no

processo de condução elétrica.

Tabela 6.1 - Parâmetros da polarização: carga de absorção (Q_p); carga capacitiva (Q_0) e n .

	Polarização 200V			Polarização 700V		
	n	Q_p (nC)	Q_0 (nC)	n	Q_p (nC)	Q_0 (nC)
EPDM	1,3	0,27	5,8	1,2	0,7	20

6.4 - Efeito do eletrodo nas medidas de absorção e a importância da espessura da amostra

Para se verificar a natureza dipolar da corrente transiente, os resultados obtidos com amostras com dois tipos de metais nos eletrodos foram comparados. Além disto, a linearidade do processo com o campo elétrico fica realçada pois usamos a "condutividade de polarização" dada por $\sigma_p = \frac{(J(t) - J_e) d}{V} = \frac{J(t) - J_e}{E}$ onde J_e é a densidade de corrente estacionária. A participação do tipo de material do eletrodo nas correntes de absorção foi analisada empregando ouro e alumínio nas amostras para diversas tensões aplicadas (figuras 6.5, 6.6 e 6.7). Observa-se que não há diferença significativas quando se utiliza materiais diferentes nos eletrodos das amostras. Se os resultados fossem apresentados em uma única figura, a pequena diferença detectada entre as curvas com alumínio e ouro não aparecia. Por esta razão foram usados três gráficos. Resultados semelhantes também foram obtidos para outras amostras com espessuras diferentes.

Figura 6.5 - Condutividade de absorção para amostras com eletrodos de alumínio (espessura da amostra $105 \mu\text{m}$) e com ouro (espessura - $135 \mu\text{m}$). Tensão aplicada 100 Volts.

Figura 6.6 - Condutividade de absorção para amostras com eletrodo de alumínio (espessura da amostra $105 \mu\text{m}$) e com ouro (espessura - $165 \mu\text{m}$). Tensão aplicada 200 Volts.

Está bem fundamentado que as correntes de absorção são devidas a um processo de orientação dipolar, que pode ser atribuído aos dipolos permanentes do EPDM [3]. Como apresentado no capítulo III, as amostras de EPDM (F0) foram processadas a partir de uma formulação à base de EPDM-ENB, óxido de zinco, caolim e peróxido de dicumila que são substâncias polares. A pequena diferença

Figura 6.7 - Condutividade de absorção para amostras com eletrodo de alumínio (espessura $105 \mu\text{m}$) e com ouro ($135 \mu\text{m}$). Tensão 700 Volts.

encontrada entre os resultados obtidos com eletrodos diferentes (Al e Au) poderia advir de um transiente da própria corrente de condução, muito maior nas amostras cobertas com eletrodo de Al-Al.

6.5 - O processo de condução no EPDM e suas dependências

Pelo apresentado até o momento a corrente total do EPDM, para tempos grandes, é devida principalmente aos processos de condução. Para se explicar a origem da corrente de condução no EPDM um estudo de sua dependência com a tensão, a espessura da amostra, a temperatura e com os metais empregados nos eletrodos foi realizado e será mostrado a seguir.

6.5.1 - A dependência da corrente estacionária com a tensão e a espessura

A Figura 6.8 apresenta os resultados obtidos das medidas de corrente estacionária em função da tensão aplicada, para amostras com espessuras de 60, 135 e 170 μm , eletrodos de ouro e temperatura em 30°C. Observa-se um comportamento não linear da corrente com a tensão, fato este que merece uma análise detalhada para poder identificar a dependência entre essas variáveis.

Figura 6.8 - Característica da corrente versus tensão aplicada. Curva a espessura da amostra 60 μm , curva b 135 μm e curva c 170 μm .

A lei de escala proposta por Mark e Lampert [5] apresenta uma

resultados. Assim, outros parâmetros serão agora analisados para se poder

Figura 6.9 - Curvas de J/L versus V/L^2 para amostras de EPDM com diferentes espessuras, curva a - 60 μm , b - 135 μm e c - 170 μm .

^aA partir de agora omitiremos o subscrito e para a corrente estacionária.

relação geral para a corrente^a, J_e , tensão, V , e espessura, L , que procura abranger vários tipos de processos de condução, onde difusão é desprezada, dada por:

$$\frac{J}{L} = f\left(\frac{V}{L^2}\right) \text{ ou como mais comumente observada } \frac{J}{L} = k\left(\frac{V}{L^2}\right)^{n+1} \quad 6.3$$

A partir dos resultados da Figura 6.8, construiu-se um gráfico obedecendo a equação 6.3, ou seja, J/L versus V/L^2 , conforme ilustra a Figura 6.9. Observa-se que as curvas não se normalizam, ou que não fornece uma relação de dependência como a prevista na equação 6.3. Se valesse o modelo de condutividade, no qual a densidade de corrente depende linearmente da tensão aplicada ($J = \sigma E$), ter-se-ia na equação 6.3 $n = 0$. No caso do modelo de corrente limitada por carga espacial, onde a densidade de corrente é $J = (9/8)\mu V^2/L^3$, ter-se-ia $n = 1$. Uma vez que a corrente não pode ser descrita pela equação 6.3, podemos descartar os modelos de condutividade e de corrente limitada por carga espacial para explicar os nossos resultados. Assim, outros parâmetros serão agora analisados para se poder

Figura 6.9 - Curvas de J/L versus V/L^2 para amostras de EPDM com diferentes espessuras, curva a - 60 μm , b - 135 μm e c - 170 μm .

^aA partir de agora omitiremos o subscrito e para a corrente estacionária.

identificar o modelo de condução para o EPDM.

6.5.2 - Normalização da corrente em função da espessura

Como foram usadas amostras com espessuras diferentes, procurou-se uma maneira de normalizar os valores das correntes para se poder comparar os resultados independentemente do valor da espessura.

Na figura 6.10 são apresentadas curvas da condutividade, JL/V , em função do campo para amostras de EPDM com 60, 135 e 170 μm de espessura, com eletrodos de ouro para diferentes campos aplicados. Comparando-se este resultado com o resultado da figura 6.9, vê-se que um melhor agrupamento dos resultados foi conseguido. Desta forma, a condutividade pode ser considerada independente da espessura para as amostras estudadas.

Figura 6.10 - Curvas da condutividade, $\log\sigma$, em função do campo aplicado, $\log E$, para amostras com diferentes espessuras; curva a - 60 μm ; b - 135 μm e c - 170 μm .

A representação mais adequada para se relacionar a condutividade com o campo foi encontrada construindo gráficos de $\log\sigma$ versus $E^{1/2}$, figura 6.11. Observa-se um bom ajuste para campos maiores e não tão bom para pequenos campos (E menor que 20 KV/cm).

A dependência da condutividade com a raiz do campo elétrico aplicado é característica dos modelos de condução de Poole-Frenkel

ou emissão de portadores de um eletrodo metálico corrigido pelo efeito imagem, ou seja a emissão de Schottky [6], conforme discutiremos no item 6.6. Nota-se aqui que a dependência da corrente com o campo elétrico aplicado indica que o conteúdo de carga espacial da corrente é pequeno comparado com as cargas nos eletrodos, mesmo no caso em que a condução fosse monopolar. Como já visto no item 5.3.3, há evidência da presença de pouca carga injetada.

Lembramos que com relação ao tipo de carga injetada, os resultados das medidas de distribuição de carga, item 5.3.3, mostraram que a injeção quando se utiliza eletrodos de alumínio é bipolar. De qualquer forma, podemos concluir que temos correntes não perturbadas por carga espacial.

6.5.3 - A dependência com o tipo de material de eletrodo.

A outra dependência da condutividade está relacionada com o tipo de material do eletrodo. A figura 6.12 apresenta os resultados da condutividade em função da raiz do campo para amostras com eletrodo de ouro e de alumínio. Observa-se que as correntes são, nas mesmas condições, diferentes entre si, embora de mesma ordem de

Figura 6.11 - Curvas da condutividade, logo, em função da raiz do campo aplicado, $E^{1/2}$, amostra de EPDM, espessura 170 μ m. Intervalo de campo aplicado 5 a 130 KV/cm.

grandeza, indicando uma influência do eletrodo no processo de condução. Nota-se também um certo paralelismo entre as curvas, o que indica que os valores da inclinação das retas são praticamente iguais.

Figura 6.12 - Curvas de $\log \sigma \times E^{1/2}$ para amostras com diferentes eletrodos. Espessura amostra eletrodo alumínio - 105 μ m e a de ouro - 135 μ m.

6.5.4 - A dependência com a temperatura

Além das medidas realizadas a temperatura ambiente, mediu-se também a corrente em função da tensão para diferentes valores de temperatura. A figura 6.13 mostra que a linearidade das curvas de $\log \sigma$ e $E^{1/2}$ é mantida independentemente do valor da temperatura (30 a 80°C).

A Figura 6.14 mostra que a dependência de $\log \sigma$ versus $1/T$ (valores obtidos da Figura 13), obedece a relação de Arrhenius [3], dada por

$$\sigma(T) = \sigma_0(E^{1/2}) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad 6.4$$

para diferentes valores de campo elétrico (10, 40 e 90 KV/cm). Na expressão k é a constante de Boltzmann e U a energia de ativação. Da dependência com a temperatura (figura 6.14) obteve-se o valor de

$U = 0,7$ eV para 10KV/cm, 0.62 eV para 40 KV/cm e 0,54 eV para 90 KV/cm. Quando na discussão dos resultados com alumina, item 7.4, voltaremos novamente a analisar a dependência com a temperatura.

Figura 6.13 - Comportamento do $\log \sigma$ versus $E^{1/2}$ em função da temperatura. Espessura da amostra 170 μm .

Figura 6.14 - Dependência do $\log \sigma$ versus $1/T$ para diferentes campos elétricos aplicados na amostra.

6.6 - Modelos de condução de Schottky e de Poole Frenkel

A densidade de corrente para o modelo de emissão térmica eletrônica modificada pelo efeito da carga imagem proposto por Schottky [6], é dada por:

$$J = BT^2 \exp \left(-\frac{\phi_0 - \beta_s E^{1/2}}{kT} \right) \quad 6.5$$

onde B é a constante de emissão (120 A/cm²K² no caso da emissão se dar para o vácuo); ϕ_0 é a função de trabalho efetiva (entre o nível de Fermi do metal do eletrodo e a banda de condução do dielétrico); β_s é o coeficiente de Schottky, dado por $\beta_s = (q^3/4\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$; ϵ_0 é a

permissividade do vácuo e ϵ a constante dielétrica do material, para onde está havendo a emissão.

A equação para o modelo de Poole-Frenkel [6] é muito semelhante, dada por:

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{\phi_F - \beta_F E^{1/2}}{2kT}\right) \quad 6.6$$

onde C é uma constante, ϕ_F é a energia de ionização do doador (sem campo aplicado) e β_F o coeficiente de Frenkel cujo valor é dado por $\beta_F = (q^3/\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$. No efeito Poole Frenkel, a altura da barreira de potencial da armadilha é abaixada pelo campo elétrico. Estas armadilhas são carregadas quando vazias e neutras quando cheias.

Como pode ser observado os coeficientes de Poole Frenkel e de Schottky são relacionados por um fator 2, ou seja, $\beta_F = 2\beta_S$, mas devido ao fator 2 na equação 6.6 - e fisicamente devido a um processo de dissociação entre o par doador-elétron - as duas expressões são indiscerníveis com relação a dependência de $\log \sigma$ versus $E^{1/2}$.

A partir das retas da Figura 6.11, das expressões de β_S ou β_F e empregando $q = 1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb, determinou-se a constante dielétrica do material. Encontrou-se para ambos os casos $\epsilon = 1,4$. A constante dielétrica medida para o EPDM vulcanizado é $\epsilon = 2,3$, diferente daquele por nós determinado. Salienta-se que diversos autores chamam a atenção para o fato de que dificilmente se consegue uma boa aproximação entre os valores de ϵ [6-9].

Para se determinar o valor da constante de emissão B da equação de corrente de Schottky (6.5), utilizou-se os parâmetros das equações das retas ajustadas aos resultados mostrados na figura

6.13 (que são do tipo $\sigma = P_{re} \exp(CE^{1/2})$) [10]. O valor P_{re} na equação de Schottky é $P_{re} = BT^2 \exp(-\phi/kT)$. A figura 6.15 mostra a curva $\log(P_{re}/T^2)$ em função de $1/T$ obtida a partir de retas da figura 6.13, ajustadas para valores de tensão maiores que 500 Volts. Assim, segundo a equação de Schottky (6.5), o valor da constante de emissão de portadores pelo eletrodo é $B = 3 \times 10^{-12} \text{Acm}^{-2}\text{T}^{-2}$, aproximadamente 13 ordens de grandezas menor que o valor esperado de B no vácuo, o que precisaria ser justificado.

Por outro lado, embora a dependência da condutividade com o tipo de material do eletrodo (mostrada na figura 6.12) dê um forte indício de que o modelo de Schottky deve ser aplicável, o fato de que, como será mostrado no capítulo VII, a introdução de carga inorgânica (alumina) no volume da amostra também altera significativamente a condutividade, mantendo a

Figura 6.15 - Curva do pré-exponencial obtido a partir de curvas de $\log J \times E^{1/2}$ dos resultados da Figura 6.13.

dependência com $E^{1/2}$, causa dúvidas de que seja o único fator atuante em nossas medidas. Na mesma situação fica o modelo de Poole Frenkel, para quem somente o volume da amostra é importante. Há ainda aqui a exigência da presença de pares que se dissociam em presença do campo elétrico.

Finalmente, deve se notado que ambos os modelos dão um ajuste inferior em qualidade para campos pequenos.

Com todas essas considerações, pode-se afirmar, com certeza, que a condutividade tem dependência com o campo do tipo raiz quadrada, embora se vá mostrar que outras dependências podem estar sobrepostas. No entanto não há segurança para a escolha de um desses modelos, e desta forma, outros modelos serão analisados a seguir.

6.7 - Modelo de Adamec - Calderwood

Embora se tenha conseguido um bom ajuste dos resultados experimentais para valores de campo elevados (maiores que 20KV/cm) com os modelos de Poole Frenkel e de Schottky, nota-se pela figura 6.11 que na região de campos pequenos (5 a 20KV/cm), há um desvio significativo do ajuste. Para tentar explicar estes resultados, será usado o modelo de Adamec e Calderwood [11] para a condutividade, que é uma modificação do modelo de Poole Frenkel. A condutividade é dada por:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{3} \left(2 + \cosh\left(\frac{\beta_F E^{1/2}}{2KT}\right) \right) \quad 6.7$$

Para se testar este modelo é necessário que as medidas de corrente sejam realizadas por longos períodos de polarização, para garantir que já não haja nenhuma contribuição de corrente de absorção. Este modelo assume que a condução é devido a geração de portadores por ionização de centros neutros no volume do dielétrico, por ativação térmica e abaixamento da barreira pelo campo elétrico, como no modelo de Poole Frenkel. Enquanto neste modelo só é computado o efeito do abaixamento da barreira na

direção favorável do campo elétrico, Adamec e Calderwood fazem uma média dos efeitos em todas as direções.

A partir dos resultados obtidos para tempo de 120 minutos de polarização ajustou-se os parâmetros σ_0 e β da equação 6.7 e se construiu a curva da figura 6.16. Nesta figura também foram colocados os resultados de corrente obtidos para 20 minutos.

Observa-se que os dados experimentais se ajustam bem a curva teórica em todo o intervalo de campo (5 a 130 KV/cm). No entanto, a constante dielétrica

Figura 6.16 - Dependência de $\log \sigma \times E^{1/2}$ para o tempo de polarização de 20 e 120 minutos. A curva teórica é representada pela curva cheia.

obtida a partir do ajuste é igual a 1 ($\epsilon_A = 1$), também notoriamente inadequada. Além disto, o modelo não explica a dependência com o metal do eletrodo, razão pela qual o descartamos também como explicativo de nossos resultados. Ainda, haveria também, como no caso de Poole Frenkel a exigência de pares que se dissociam na presença do campo elétrico.

6.8 - Discussão

Pelo apresentado até o momento, nenhum dos modelos analisados prevê de forma geral os resultados experimentais. Além da possível contribuição do volume, e da real contribuição da superfície, o valor deduzido da constante dielétrica é inferior ao esperado. Para

suprir estas deficiências, propõe-se combinar dependências no campo elétrico tanto de superfície como de volume. Vamos começar com a contribuição do contato, que é o do tipo Schottky. Tínhamos visto, na secção 6, que a constante de emissão (B) da corrente na equação 6.5, era 13 ordens de magnitude menor do que aquela no vácuo. Para explicar a diferença em geral observada quando o eletrodo injeta em materiais, no modelo na referência [12], supõe-se que há uma corrente de volta do material para o metal, de tal forma que para correntes, J_s , extraídas pequenas ela é dada por:

$$J_s = \mu \rho_0 E \quad 6.8$$

onde ρ_0 é uma densidade de carga efetiva na interface do eletrodo e μ a mobilidade de portadores no volume. A densidade de carga efetiva, $\rho_0 = 4J/v_{te}$ (J da equação 6.5), provém do balanço entre a corrente do eletrodo para o dielétrico, J , e da corrente do dielétrico para o metal (igual a $\rho_0 v_{te}/4$ onde v_{te} é a velocidade térmica no isolante).

A densidade de carga ρ_0 deve ser afetada pelo efeito de campo de Schottky, obedecendo a dependência de $E^{1/2}$ encontrada nas figuras 6.11, 6.12 e 6.13. Lembramos agora que quando se usou a equação de Schottky para ajustar as curvas experimentais, obteve-se uma constante dielétrica $\epsilon_{S \text{ ou } F} = 1,4$. Se fosse usado o valor medido $\epsilon = 2,3$ teríamos, portanto, uma corrente calculada de valor menor que o esperado. Assim, tem-se a indicação de que a quantidade restante da dependência da condutividade com o campo pode ser atribuída ao volume. Pela equação 6.8 é à mobilidade que devemos fazer essa atribuição, embora, como discutiremos logo mais, não seja possível indicar qual mecanismo exato que opera no nosso caso. Estamos

interessados em mostrar aqui que superpondo ao efeito Schottky de contato, efeitos plausíveis na mobilidade ainda se consegue explicar os resultados experimentais. Apresentaremos, a seguir, dois exemplos para a demonstração:

a) se supusermos que o volume do material apresenta armadilhas neutras quando desocupadas e caracterizadas por um potencial de ligação dependente da distância ao centro com r^{-n} , pode-se demonstrar [13] que o campo elétrico aumenta a frequência de escape por $\exp(b(E)^{n/n+1})$. Assim a densidade de corrente seria dada por:

$$J = A E \exp \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_r} \right)^{1/2} \frac{E^{1/2}}{kT} \exp^{bE \frac{n}{n+1}}$$

6.9

onde o primeiro termo se refere à dependência com o eletrodo e o segundo termo à dependência do volume. A constante b é uma característica do centro de força e n é número inteiro.

A tabela 6.2 mostra parâmetros A, b e n que foram obtidos a partir do ajuste dos resultados apresentados na figura 6.16 (para $t_p = 120$ minutos). Utilizou-se a constante dielétrica igual a 2,3.

Tabela 6.2 - Valores possíveis dos parâmetros A, b e n para o EPDM

n	2	3	4	6	10
A _{ajuste} (10 ⁻¹⁹)	3,33	3,71	3,92	4,15	4,33
b _{ajuste} (10 ⁻⁵)	50	20	9,4	4,58	2,39

O melhor ajuste dos resultados experimentais (figura 6.17) foi obtido, usando na equação 6.9 $n=2$. Este resultado indicaria que a forma do poço de potencial da armadilha varia com r^{-2} e corresponde

a um potencial dipolar [13]. Porém outros valores de n também levam a ajustes visualmente aceitáveis.

Note-se que no ajuste da figura 6.17 ainda permanecem fora da curva ajustada (linha contínua) os pontos correspondentes a pequenos campos. É possível que uma média incluindo efeitos direcionais como feito por Adamec e Calderwood [10] poderia talvez

realizar um acordo melhor para campos pequenos. Mas não será tentado isto aqui já que não há garantias de que seja este o modelo indicado.

b) Será ilustrada agora a contribuição do volume ao efeito do campo com um segundo exemplo. Quando a condução se dá por pulos entre estados localizados [14], a mobilidade se torna do tipo seno hiperbólico e a corrente sendo dada por:

$$J = B \exp \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} \frac{E^{1/2}}{kT} \sinh bE \quad 6.10$$

com a contribuição dos eletrodos já incorporada. A constante $b = ea/kT$, onde a é a distância entre o vale do poço de energia potencial e o seu máximo que a carga deve vencer. Na figura 6.18 é mostrado o melhor ajuste conseguido, obtendo-se para a distância a cerca de 50 Angstrom, valor excessivamente grande.

Desta forma, achamos prematuro procurar encontrar um único

Figura 6.17 - Curva da densidade de corrente em função do campo. Curva linha contínua modelo referente a equação 6.9 ($n=2$).

modelo que explique os nossos resultados, pois como demonstramos, é possível superpor ao processo de Schottky outros processos com dependência com o campo e ainda se consegue bom ajuste para as curvas experimentais. Isto indica que processos mais complexos podem estar em ação, o que é confirmado em face das medidas que realizamos com combinações de eletrodos relatadas a seguir.

Figura 6.18 - Densidade de corrente em função do campo elétrico. Curva teórica linha cheia, referente a equação 6.10.

6.8.1 - Resultados obtidos com combinação de eletrodos de diferentes metais e polaridade.

Na figura 6.19 é mostrado os resultados com eletrodos de Al e Au com diferentes polaridades na sua dependência com $E^{1/2}$ (resultados parcialmente apresentados na figura 6.12). Assim se têm Al-Al, Al⁺-Au⁻, Al⁻-Au⁺ e Au-Au. Como as retas são razoavelmente paralelas, pode-se supor que cada contato contribui para a corrente proporcionalmente a um fator característico do contato e da polaridade. Tomando para fazer uma análise numérica o campo de $E^{1/2}$ igual a 150 (V/cm)^{1/2}, ter-se-ia que a corrente com Al⁺ e Al⁻ seria a soma de dois fatores α^+ e α^- . A de Al⁺ e Au⁻ seria a soma de α^+ e β^- e o de Al⁻ e Au⁺ seria α^- e β^+ e finalmente β^+ e β^- para Au-Au.

Teríamos então:

$$\alpha^+ + \alpha^- = 10$$

$$\alpha^+ + \beta^- = 8,3$$

$$\alpha^- + \beta^+ = 7,3$$

$$\beta^+ + \beta^- = 2,8$$

Poder-se-ia querer determinar os α e β do sistema acima, mas o sistema é matematicamente indeterminado. E

com os valores do lado direito, o sistema é também incompatível.

Levando em consideração que se trabalhou com amostras

diferentes, julgamos lícito alterar os valores da soma por uma quantidade aceitável para ver se é possível tornar o sistema compatível. Assim se tomamos

$$\alpha^+ + \alpha^- = 10$$

$$\alpha^+ + \beta^- = 8$$

$$\alpha^- + \beta^+ = 6$$

$$\beta^+ + \beta^- = 4$$

em que a terceira e quarta equações foram alteradas de cerca de 1 (para menos e para mais), vê-se que este sistema é agora compatível, embora naturalmente continue indeterminado. Por exemplo, uma solução possível é $\alpha^+ = 5$, $\alpha^- = 5$, $\beta^+ = 1$, $\beta^- = 3$ e outra $\alpha^+ = 4$, $\alpha^- = 6$, $\beta^+ = 0$ e $\beta^- = 4$. Note-se porém que não há solução em que $\alpha^+ = 10$ e $\alpha^- = 0$, ou vice versa, isto indicando que para o caso Al-Al deve ser a corrente constituída de elétrons e

Figura 6.19 - Curvas de $\log \sigma \times E^{1/2}$ para amostras com diferentes eletrodos. Curva a Al-Al, b Au-Al, c Al-Au e d Au-Au. Espessuras 105, 150, 150 e 135 μm respectivamente.

buracos. Isto está de acordo com os resultados das medidas de distribuição de cargas pelo método PPP (capítulo V), em amostras com eletrodo de alumínio em que ocorre injeção de portadores positivos e negativos. Os resultados analisados nas secções anteriores se referem a eletrodos de ouro e não podemos afirmar que haja somente injeção de um tipo de portador neste caso.

Vale a pena mencionar aqui sobre a possível origem das armadilhas invocadas em um dos modelos. As armadilhas neutras surgem em diversas situações físicas [13]. A mais comum delas é a resultante de átomos de impurezas de mesma valência, mas com uma eletronegatividade muito maior, que substitui um átomo hospedeiro da estrutura, por exemplo telúrio substituindo enxofre. Impurezas intersticiais também podem dar origem às armadilhas neutras. Uma outra fonte de armadilhas neutras são os estados localizados, resultantes da desordem estrutural. Estados próximos à banda de condução (ou de valência) conservam o sinal dessa banda, ou seja são neutros quando vazios de elétrons ou buracos. Ligações incompletas também podem ser fontes de armadilhas nos dielétricos amorfos.

No caso dos polímeros, devido a existência de interações apenas em duas direções (ao longo da cadeia), muitas perturbações nas energias eletrônicas estão associadas com defeitos estruturais. De acordo com a definição de Seanor os estados provenientes desses defeitos seriam [15]:

- estados associados a dipolos permanentes no interior do polímero;
- estados associados a moléculas ionizadas no interior do polímero;
- impurezas (grupos químicos diferentes, polares, ou eletricamente carregados);

- estados devidos a finais de cadeia;
- estados devido a ramificações e dobras de cadeia;
- interface entre regiões amorfas e cristalinas;
- estados formados por rompimento de ligações ;
- estados de polaron (carga aprisionada numa região polarizada num dielétrico);
- estados devidos a diferenças locais de densidade.

A liberação de uma carga eventualmente aprisionada nestes estados de energia pode ocorrer termicamente ou ainda devido a ação do campo elétrico (por exemplo rebaixamento da barreira de potencial). O material estudado, como é uma composição de EPDM com aditivos (que apresentam outros elementos químicos), permite especular todas essas possibilidades de situações químicas e estruturais mencionadas. Acrescenta-se ainda que o processo de vulcanização, que como visto no item 2.6, além de proporcionar uma estrutura tridimensional, com cadeias interligadas, possibilita o surgimento de grupos químicos diferentes na cadeia polimérica quando ocorre término de reação (figura 2.7). Assim, todas estas situações podem originar armadilhas neutras, que sob a ação do campo elétrico, escapam contribuindo para a condutividade com o fator $\exp(b(E)^{n/n+1})$.

6.9 - Bibliografia

- 1 - Ferreira, G.F.L. - Discussão do conceito de condutividade e suas diversas origens, inclusive condutividade induzida por radiação. Apostila 109 pgs.
- 2 - Vanderschueren, J. e Linkens, A. - J. Appl. Phys. 49 (7), 4195-

- 4205 (Jul. 1978).
- 3 - DasGupta, D.K. e Joyner, K. - J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.9, 829-839 (1976).
 - 4 - Gross, B. - IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-21, nº3 (Jun. 1986).
 - 5 - Lampert, Mark - Current injection in solids. 1ª edição.
 - 6 - Kao, K.C. e Hwang, W. - Electrical transport in solids. International series in the science of the solid state, Vol. XIV, Pergamon Press, 1ª edição, USA (1981).
 - 7 - Crine, J.P. - Charge injection and transport in dielectrics: myths and reality. In: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 31-36 (1986).
 - 8 - Comizzoli, R.B. - J. Appl. Phys. 58(2), 1032-1033 (15 Jul. 1985).
 - 9 - Fisher, P. - J. Electrostatics, Vol. 4, 149-173 (1977/1978).
 - 10 - Hanscomb, J.R. e Calderwood, J.H. - J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 6, 1093-1104 (1973).
 - 11 - Adamec, V. e Calderwood, J.H. - J. Phys. Appl. Phys., Vol. 8, 551-560 (1975).
 - 12 - Mort, J., Schmdlin, F.W. e Lakatos, A.I. - J. Appl. Phys., Vol. 48, nº13, 5761-5769 (dez. 1971).
 - 13 - Arnet, P.C. e Klein, N. - J. Appl. Phys., Vol. 46, nº3, 1399-1400 (Março 1975)
 - 14 - Blythe, A.R. - Electrical properties of polymers. 1ª edição, Cambridge Univ. Press, Oxford, (1979).
 - 15 - Seanor, D.A. - Electrical properties of polymers, 1ª edição, Academic Press, USA (1982).

CAPÍTULO VII

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ALUMINA NA CONDUÇÃO ELÉTRICA DO EPDM VULCANIZADO

7.1 - Apresentação

Embora a incorporação de cargas inorgânicas aos materiais poliméricos seja um procedimento adotado para que o produto final adquira uma série de propriedades (ítem 2.7.2), pouco estudo tem sido desenvolvido para analisar os efeitos desse carregamento no processo de condução elétrica no material. Esta ausência de conhecimento é devido ao fato de que as propriedades dessas cargas geralmente não são muito bem definidas ou comercialmente não divulgadas. Há controvérsias entre vários trabalhos experimentais relativas às explicações sobre a participação da matriz polimérica nas propriedades elétricas do material resultante [1]. Para o caso de materiais poliméricos carregados com negro de fumo, existem duas teorias; a teoria dos caminhos condutores através dos agregados de carbono e a do efeito tunel com saltos de elétrons, a qual porém parece não ser suportada pelos resultados experimentais [2]. Outros estudos enfatizam a existência de múltiplas energias de ativação relacionadas ao fenômeno de polarização nas interfaces carga inorgânica-polímero (efeito de Maxwell-Wagner) devido à migração de portadores de cargas nos contornos entre os componentes sob a ação de campo elétrico [3-4]. Para o caso do polietileno reticulado (XLPE), além da polarização interfacial, há outros fatores que influenciam nas perdas dielétricas que alguns autores atribuem à

injeção de cargas elétricas pelos eletrodos [5]. Desta forma, não existe um modelo adequado para explicar os efeitos da incorporação de cargas inorgânicas nas características elétricas do material polimérico, provavelmente porque muitos parâmetros devem ser considerados.

Neste capítulo, serão apresentados resultados de corrente para as diversas formulações em função da tensão aplicada, tempo de polarização, temperatura e metal utilizado nos eletrodos da amostra. Em seguida, uma discussão geral dos modelos de condução é feita para se explicar o mecanismo de condução do EPDM vulcanizado com carga inorgânica (alumina). Esta discussão será realizada sem o detalhamento do capítulo VI.

7.2 - A corrente de absorção

Ao se incorporar alumina à matriz polimérica e submeter as amostras a uma tensão elétrica, a corrente também decai no tempo, tendendo a um valor estacionário, como visto nas amostras de EPDM sem alumina. A figura 7.1 mostra as correntes transientes, à temperatura ambiente, 30 °C, com eletrodos de ouro, para uma tensão de 700 Volts em função do tempo de polarização. Observa-se que o tempo para se atingir o regime estacionário independe da concentração de alumina. Aqui, as mesmas condições experimentais, descritas no item 6.2 para o EPDM-F0, foram utilizadas para se obter as medidas de corrente para as formulações com alumina (F15, F40, F70 e F100).

Como mostrado na figura 7.2, $\log J$ versus $\log t$, a relação da corrente de absorção de carga para todas amostras, também obedece

a dependência t^{-n} , equação 6.2, encontrada para o EPDM-F0 (item 6.3). Apesar de não ser mostrado na figura 7.2, as correntes de absorção de descarga também respeitaram esta dependência, t^{-n} , e se confrontadas com as correntes de polarização, descontadas a corrente de condução em um mesmo gráfico, elas são coincidentes. Isto indica que a corrente de condução pode ser separada da corrente de

Figura 7.1 - Corrente em função do tempo para tensão de 700 Volts para todas as formulações. Temperatura 30 °C. Espessuras: F0=165; F15=170; F40=160 e F100=165 μm .

absorção (como feito no capítulo VI). Na figura 7.2, observa-se que a inclinação das curvas, ou seja o valor de n , diminui ligeiramente com a concentração de cargas incorporadas à matriz. Este efeito pode ser observado na tabela 7.1, onde são apresentados os valores das constantes A e n , definidos na equação 6.2, para as tensões de 200 e 700 Volts. Como a variação do n é pequena tem-se a indicação de que a matriz polimérica (EPDM) determina os mecanismos de absorção (apesar da inserção de alumina até 100pcp em peso). Apesar disto, da figura 7.2, observa-se um aumento sistemático da amplitude da corrente em função das concentrações de alumina. Este fato indica que a alumina contribui de forma importante, talvez indireta, para a polarização, pois quando se compara os resultados (F0 e F100), vê-se que a corrente chega a aumentar duas ordens de grandeza.

A carga de polarização para as tensões de 200 e 700 Volts foi

estimada pela relação de Q_p como apresentada no item 6.3. Também foram medidos os valores das constantes dielétricas para alta frequência, que são apresentados na Tabela 7.2, e a partir deles se determinou a carga permanente ou capacitiva (Q_0). Analisando os valores de Q_p e Q_0 da Tabela 7.3, observa-se que a carga de polarização aumenta com a quantidade de alumina. Observa-se que para F15, F40 e F70 ainda se tem $Q_p < Q_0$, mas para F100 $Q_p > Q_0$.

Figura 7.2 - Corrente transiente de carga para o EPDM com diferentes concentrações de alumina. Tensão aplicada 200 Volts e temperatura 30 °C.

Tabela 7.1 - Valores dos parâmetros A (em unidade de A,cm,s) e n da equação 6.2 para as correntes de absorção para 200 e 700 Volts.

	Despolarização 200 Volts		Despolarização 700 Volts	
	A(10 ⁻¹²)	n	A(10 ⁻¹²)	n
F0	1,0	1,2	2,8	1,3
F15	1,7	1,2	5,5	1,2
F40	5,8	1,2	17,5	1,1
F70	10,0	1,1	30,0	1,2
F100	26,0	1,0	70,0	1,0

Tabela 7.2 - Resultados das medidas da constante dielétrica à temperatura ambiente, para alta e baixa frequência.

Frequência	F0	F 15	F 40	F 70	F 100
100Hz	2,30	2,80	2,95	3,10	4,00
10 ⁶ Hz	2,29	2,45	2,70	2,85	3,50

Tabela 7.3 - Parâmetros da polarização: carga de absorção, Q_p, e carga capacitiva, Q₀ (valores em nC).

	200 Volts		700 Volts	
	Q _p	Q ₀	Q _p	Q ₀
F0	0,27	5,8	0,7	20,0
F15	0,50	5,8	1,9	20,3
F40	1,50	6,7	6,8	23,3
F70	3,50	7,3	16,0	25,4
F100	12,20	8,4	44,0	29,5

A figura 7.3 apresenta os resultados da "condutividade de absorção" em função do tempo, $\sigma_p = \frac{J(t) - J_0}{V} = \frac{J(t) - J_0}{E}$, ver secção 6.3, para 200 e 700 Volts para a amostra com 100 pcp de alumina. São mostradas as curvas para o EPDM-F100, pois caso ocorresse alguma alteração significativa seria notado nesta formulação (onde se encontrou

Figura 7.3 Característica Log(σ) versus Log(t) para o EPDM-F100.

valores de $Q_p > Q_0$). No entanto, observa-se que as curvas praticamente se sobrepõem, indicando a independência do processo de absorção com o campo aplicado. Comportamento semelhante foi observado em todas as outras concentrações.

Para se avaliar a variação da polarização com a carga inorgânica escolhemos na figura 7.2 o tempo de cerca de 2,2 minutos e efetuando a diferença entre a corrente com e sem carga inorgânica, lançamos em função desta. Obtém-se uma dependência quadrática, excluindo o caso de F100, como pode ser observado na figura 7.4.

Uma possível explicação para este fato seria a seguinte. A alumina contém aditivos, como visto na Tabela 3.3. Estes, através de combinações polares, seriam atraídos (ou formados) à interface do grão com o polímero. Então, a concentração destas entidades dipolares por volume da amostra, seria proporcional ao produto da concentração de alumina e à

Figura 7.4 - Variação da polarização com a concentração de carga inorgânica.

área de contato total por volume, que também seria proporcional à concentração de alumina, supondo-se que a distribuição de tamanhos de grão (figura 3.4) seja independente, como de fato é, da concentração da carga incorporada. Neste caso, a razão da pequena variação da potência n , aparente na Tabela 7.1, não seria claro.

7.3 - A corrente elétrica de condução

Como se mostrou nos itens anteriores, apesar de $Q_p > Q_0$ para

F100, os processos de polarização podem ser separados do processo de condução, pois se tem sobreposição das correntes de absorção de carga e descarga.

Os resultados das medidas de corrente estacionária em função da tensão aplicada, usando-se eletrodos de ouro, (figura 7.5), também apresentaram um comportamento não linear semelhante ao do EPDM-F0. A representação mais adequada para a dependência entre a corrente e a tensão, para todas as formulações, também foi obtida construindo gráficos da condutividade com a raiz do campo elétrico, figura 7.6. Novamente os modelos teóricos de condutividade simples ($J = \sigma E$) e de corrente limitada por carga espacial ($J = (9/8)\mu V^2/L^3$) não explicam esta dependência, a qual é característica dos modelos de Poole-Frenkel e de Schottky, como já discutido.

Figura 7.5 - Característica da corrente versus a tensão aplicada para as formulações. Temperatura 30 °C.

Figura 7.6 - Característica da condutividade versus a raiz do campo aplicado para as formulações. Temperatura 30°C.

Ao se analisar as curvas da figura 7.6, observa-se o aumento da condutividade com a concentração de alumina incorporada, o que

mostra a importância do volume da amostra no processo de condução de condução, fato usado na interpretação dos resultados do capítulo anterior. Há, porém, uma complicação adicional aqui. Nota-se que as inclinações das retas na figura 7.6 aumentam com a carga, como ocorre com a constante dielétrica (Tabela 7.2). Mas pela equação 6.6 e a definição de β_F uma maior constante dielétrica deveria levar a uma inclinação menor. Portanto, poderia ocorrer aqui, segundo o sugerido na equação 6.8, que a contribuição vinda do volume fosse a responsável pela maior inclinação. Não estamos em condição, no momento, de detalhar qual seria este processo.

7.3.1 - A influência dos eletrodos

Além das medidas de corrente em amostras com eletrodo de ouro, mediu-se também a corrente com eletrodos de alumínio para as amostras com 40pcp e 100pcp de alumina, figuras 7.7 e 7.8.

Figura 7.7 - Característica $\log \sigma \times E^{1/2}$ para amostras com 40pcp de alumina com eletrodos de alumínio e de ouro. Temperatura 30°C.

Figura 7.8 - Característica $\log \sigma \times E^{1/2}$ para amostras com 100pcp de alumina com eletrodos de alumínio e de ouro. Temperatura 30°C.

Observa-se que as curvas seguem o comportamento $\log \sigma \times E^{1/2}$ e apresentam, como no EPDM, maiores correntes para as amostras com eletrodos de alumínio, mas agora as inclinações diferem significativamente para o caso F100 (figura 7.8). Este fato pode indicar que para esta alta concentração o processo de injeção pode estar alterado pela grande quantidade de carga inorgânica na superfície. Escolhendo-se um dado campo na figura 7.5 (por exemplo 700 Volts) pode-se obter a dependência da mudança da corrente com a concentração de alumina. Com exceção do caso para F100, a dependência é razoavelmente linear, como pode ser observado na figura 7.9.

Figura 7.9 - Variação da condutividade com a concentração de carga inorgânica.

7.3.2 - A influência da temperatura na condução

As figuras 7.10, 7.11 e 7.12 apresentam a condutividade em função da temperatura para amostras com 15, 40 e 100pcp de alumina e com eletrodos de ouro. As amostras com 70pcp de carga não apresentaram resultados satisfatórios e não serão analisadas aqui. Observa-se que a característica $\log \sigma \times E^{1/2}$ é obtida para todas as concentrações, independentemente da temperatura. Observa-se também que para a formulação com 100pcp (F100), no intervalo de 30 a 80 °C as curvas de $\log \sigma \times E^{1/2}$ se sobrepõem (figura 7.12).

As figuras 7.13, 7.14 e 7.15 mostram a dependência de $\log \sigma \times 1/T$ (valores obtidos a partir de curvas de $\log \sigma \times E^{1/2}$, ajustadas aos

pontos experimentais para tensões maiores que 400 Volts), para diferentes campos elétricos (10, 40 e 90 KV/cm).

Figura 7.10 - Comportamento $\log \sigma \times E^{1/2}$ em função da temperatura. Formulação com 15pcp de alumina.

Figura 7.11 - Comportamento $\log \sigma \times E^{1/2}$ em função da temperatura. Formulação com 40pcp de alumina.

Figura 7.12 - Comportamento $\ln \sigma \times E^{1/2}$ em função da temperatura. Formulação com 100pcp de alumina.

Figura 7.13 - Dependência do $\ln \sigma \times 1/T$ para amostras com 15pcp de alumina para diferentes campos elétricos.

Observa-se que a dependência de Arrhenius, equação 6.4, é bem obedecida somente para baixa concentração de alumina (15pcp). Já para 40 e 100pcp o espalhamento dos pontos não permite concluir que a relação de Arrhenius seja obedecida (figuras 7.14 e 7.15). Alguns autores, estudando outros materiais, atribuem este fato à possibilidade de ocorrência de várias energias de ativação para o material [3-4].

Figura 7.14 - Dependência do $\ln \sigma \times 1/T$ para amostra com 40pcp de alumina (F40) para diferentes campos elétricos.

Figura 7.15 - Dependência do $\ln \sigma \times 1/T$ para amostra com 100pcp de alumina (F100), para diferentes campos elétricos.

7.4 - Discussão sobre os modelos de condução

Vimos então que, semelhantemente ao encontrado para as amostras de F0 (ítem 6.3), foi possível separar as correntes referentes ao processo de condução e de absorção, daquelas de polarização, apesar de $Q_p > Q_0$ para a formulação com 100pcp de alumina. A dependência da condutividade, $\log \sigma$, com a raiz do

campo, $E^{1/2}$, encontrada para todas as formulações de EPDM com alumina (figura 7.6), e conforme já discutido exaustivamente no capítulo VI, é característica de diversos modelos de condução (Poole Frenkel, Schottky, Calderwood e outros). Considerando os modelos de Poole Frenkel e Schottky, determinou-se os valores das constantes dielétricas ϵ_F e ϵ_S a partir dos coeficientes β_S e β_F . Encontrou-se para F15 $\epsilon_F = \epsilon_S = 1,7$, para F40 $\epsilon_F = \epsilon_S = 0,6$, para F70 $\epsilon_F = \epsilon_S = 0,7$ e para F100 $\epsilon_F = \epsilon_S = 0,8$, que são bem diferentes dos valores medidos. Estes valores podem ser comparados com aqueles que se extraem da dependência da condutividade com a temperatura. Procedendo-se como na seção 6.6 em que o EPDM foi estudado, pode-se obter os valores da constante B, ϕ e β_S da equação 6.5. Aqui, apesar dos resultados com formulações maiores, F40 e F100 apresentarem espalhamento, damos os valores extraídos da retas interpoladas. Os valores da energia de ativação, ϕ , em dependência com o campo elétrico são mostrados na tabela 7.4. Desses valores podemos deduzir o valor de ϕ para $E=0$, isto é, ϕ_0 (função de trabalho efetiva entre o nível de Fermi do metal do eletrodo e a banda de condução do material da amostra), e também β_S através de $\phi = \phi_0 - \beta_S E^{1/2}$. Isto está mostrado na Tabela 7.5. Porém os valores da constante dielétrica extraído destes β_S são inferiores daqueles obtidos em isotérmicas para o EPDM e para as amostras com até 40pcp de carga). Por exemplo, para F0 obtem-se 0,22 comparados com o 1,4 antes encontrado. Esta discordância tem sido notado ocorrer em outros casos [6-8] e na verdade poderia estar a dizer que ainda há fatores não considerados infuindo nos resultados. Por fim, notamos que os valores da constante B, próximos para F0 e F15, mudam de

ordens de grandeza para as outras formulações, indicando talvez que para elas, talvez a análise não seja adequada.

Tabela 7.4 - Energia de ativação (eV) para as formulações.

Campo elétrico	F0	F15	F40	F70	F100
10 (KV/cm)	0,70	0,70	0,43	0,37	0,20
40 (KV/cm)	0,62	0,61	0,38	0,33	0,16
90 (KV/cm)	0,54	0,52	0,32	0,30	0,12

Tabela 7.5 - Valores da função de trabalho ϕ_0 , da constante de emissão (B) e da constante dielétrica (ϵ_s).

Formulações	F0	F15	F40	F70	F100
ϕ_0 (eV)	0,78	0,79	0,49	0,40	0,24
B ($A \cdot cm^{-2} T^{-2}$)	$3 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$9,3 \cdot 10^{-18}$	$7,0 \cdot 10^{-20}$
ϵ_s	0,22	0,18	0,48	1,17	0,90

Os resultados obtidos mostram a dependência da condutividade com o tipo de metal do eletrodo e com o volume. Atribuindo a falta de paralelismo nas retas da figura 7.8 a fatores estranhos, como já comentado, poder-se-ia tentar aplicar os modelos desenvolvidos no capítulo VI.

A observação feita no final da seção 7.3.1 de que o aumento da condutividade era, a grosso modo, proporcional à carga (exceção

para F100) indicaria, se adotado aqui o modelo do capítulo VI, que a mobilidade seria ela proporcional à carga. Somos aqui obrigados a dizer que não estamos em condição de explicar qual a natureza do novo processo de condução criado pela alumina com seus aditivos.

Apesar destas incertezas resolvemos analisar os resultados deste capítulo com os mesmos modelos utilizados no capítulo VI. Mas não será matéria de detalhamento, pelos motivos mencionados, a justificativa dos valores obtidos para os parâmetros.

Começamos com o modelo de Adamec e Calderwood, condensado na equação 6.7. Como visto, o modelo considera que o efeito do rebaixamento da barreira se dá em

Figura 7.16 - Dependência de $\ln \sigma \times E^{1/2}$ para F15 com tempo de polarização de 20 e 120 minutos. A curva teórica, segundo equação 6.7, é representada pela linha cheia.

todas as direções, e para melhor análise aconselha que as medidas sejam feitas por longos tempos de polarização. Assim, a seguir são apresentados os resultados dos ajustes realizados a partir da equação proposta (6.7) para as formulações F15 e F100, comparando os resultados para tempos de polarização de 20 e 120 minutos. Observa-se que os resultados experimentais se ajustam bem as curvas teóricas para a formulação com 100 pcp (F100) não se consegue um bom ajuste para campos menores que 20 KV/cm, mesmo quando se realiza as medidas com tempo de polarização de 120 minutos (figura 7.17).

A figura 7.18 apresenta os resultados dos ajustes a partir da equação 6.10 (emissão Schottky e condução por pulos), para as formulações F15 e F100 (medida para 120 minutos de polarização). Observa-se, pela figura, que o modelo ajusta bem os resultados para F15, mas não o faz da mesma forma para F100. Pode ser que o pobre ajuste obtido com a formulação F100, para os dois modelos (figura 7.17 e 7.18)

realmente confirme o comportamento especial deste material.

Continuando a análise paralela realizada no capítulo VI, a tabela 7.6 apresenta os valores de A, b e n, da equação 6.9, concernente ao outro modelo da seção 6.8 em que cargas elétricas móveis são eventualmente presas em armadilhas. Estes valores foram determinados a partir do ajuste dos resultados da condutividade obtidos para as amostras de F15 para 120 minutos de polarização. Para esta tabela usou-se o valor

de 2,3 para a constante dielétrica, mas viu-se que o valor medido

Figura 7.17 - Dependência de $\ln \sigma \times E^{1/2}$ para F100 com tempo de polarização 20 e 120 minutos. A curva teórica é representada pela linha cheia.

Figura 7.18 - Curva da densidade de corrente em função do campo (ajuste por saltos). Curva para o F100 em traço e para F15 em linha cheia.

($\epsilon = 2,7$) também leva a bom ajuste.

Tabela 7.6 - Valores possíveis dos parâmetros A, b e n para o F15

n	2	3	4	6	10
A _{ajuste} (10 ⁻¹⁸)	3,79	4,0	4,01	4,24	4,34
b _{ajuste} (10 ⁻⁵)	30	8,8	8,84	2,27	1,18

A figura 7.19 apresenta as curvas teóricas do modelo proposto, equação 6.9, e os resultados experimentais da densidade de corrente em função do campo para as amostras de F15 e por curiosidade, para a F100. Observa-se que os resultados se ajustam bem ao modelo proposto, exceto que, para a amostra F100, há ainda uma pequena distorção para campos menores que 10 KV/cm.

Esta alteração para a F100 poderia advir de um efeito maior dos eletrodos, conforme pode ser observado na figura 7.8 (inclinação das retas e σ_0 diferentes). Poderia ainda se tentar um ajuste para a equação 6.9 semelhante ao proposto por Calderwood, onde se incluiu efeitos direcionais, mas conforme argumentamos no capítulo VI, não há garantias de que seja este o modelo indicado.

Figura 7.19 - Ajuste com a equação 6.9. Curva teórica para o F15 linha cheia e para F100 tracejada.

Nossa análise é incompleta pois nos limitamos a procurar o melhor ajuste sem discutir os valores obtidos em cada caso. Aachamos que ainda não há experiência acumulada que dê indicação segura dos processos detalhados que ocorrem na condução, tanto mais que nos casos em que carga de alumina foi introduzida na amostra.

Apesar disto, achamos relevante sumarizar aqui os resultados experimentais obtidos: a grande variação da polarização e variação linear da condução com a carga inorgânica, a dependência geral da condutividade com o campo elétrico e o crescimento dstas propriedades com a temperatura, exceção da formulação F100, em que se observou uma menor dependência.

7.5 - Bibliografia

- 1 - ASTM special technical publication. - Electrical properties of solids insulating materials: molecular struture and electrical behavior. ASTM Publication, 1ª edição, USA (1983).
- 2 - Blythe, A.R. - Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, 1ª edição, Oxford (1979).
- 3 - Khalil, S.M. - On the effect of the strutural properties of polyethylene on the D.C. conductivity in the temperature range from 40 to 80 °C. In: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - 1990 Annual Report, USA, 225-230.
- 4 - Martinu, L., Castelli, A. e Bastioli, C. - Electrical behavior of PET - matrix composites. In: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - 1990 Annual Report, Pensilvânia, 172-177.
- 5 - Aida, F., Tanimoto, G., Aihara, M. e Hosokawa, E. - Influence

of curing by products on dielectric loss in XLPE insulation.

In: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - 1990 Annual Report, Pensilvânia, 465-473.

- 6 - Comizzoli, R.B. - J. Appl. Phys. 58(2), 1032-1033 (15 Jul. 1985).
- 7 - Taylor, D.M. e Lewis, T.J. - J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 4, 1346-1357 (1971).

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- A variação quadrática da polarização com a carga inorgânica poderia estar relacionada com a área de contato total da alumina. Assim, sugerimos realizar estudos da polarização em amostras de EPDM incorporadas com alumina com tamanhos de partículas inferiores aos utilizados neste trabalho. Mesmo a condutividade pode vir a ser alterada pela maior homogeneidade que se vai obter;

Estudo semelhante poderia ser desenvolvido nestas formulações, com alumina tratada superficialmente com silanos ou titanatos que proporcionas melhor interação com a matriz polimérica, além de melhorar a processabilidade.

- Usar eletrodos de outros metais para se confirmar sua influência na condução. O estudo poderia ser estendido ao caso da formulação F100 em que resultado anômalo com alumínio foi obtido;

- Estudo da carga espacial com método de propagação de pulso térmico, menos preciso, mas talvez, menos sensível a não homogeneidade da amostra, permitindo assim, o estudo em amostras com carga inorgânica. Seria interessante comparar os resultados obtidos com mesma porcentagem de carga mas tamanho de partículas diferentes (ver 1ª sugestão).