UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**COMPORTAMENTO DIELÉTRICO, VISCOELÁSTICO
E FÍSICO-QUÍMICO DO POLIETILENO RETICULADO
ENVELHECIDO SOB CONDIÇÕES ACELERADAS DE
MÚLTIPLO ESTRESSE**

04

USP/IFSC/SBI

Elinton Luiz Leguenza

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área de Concentração: Física
Aplicada

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

São Carlos
2003

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO.....

Ficha Catalográfica

Leguenza, Elinton Luiz

“Comportamento Dielétrico, Viscoelástico e Físico-químico do Polietileno Reticulado Envelhecido sob Condições Aceleradas de Múltiplo Estresse”, São Carlos, 2003 – Páginas:150.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, 2003.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

1. Espectroscopia Dielétrica. 2. Envelhecimento.
3. Polietileno.
- I. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ELINTON LUIZ
LEGUENZA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO, EM 19-12-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti (Orientador e Presidente) – UNESP

Prof. Dr. Sérgio Luiz Meister Berleze – UFPr

Profa. Dra. Rosário Elida Suman Bretas – UFSCar

Prof. Dr. Renê Armando Moreno Alfaro – UNESP

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira – IFSC/USP

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 POLIETILENO.....	6
2.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA.....	6
2.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MECÂNICAS DO POLIETILENO.....	9
2.3 ENVELHECIMENTO.....	11
2.4 ARBORESCÊNCIA.....	13
2.5 MODELOS DE ENVELHECIMENTO.....	18
2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	20
3 RELAXAÇÃO DIELÉTRICA.....	22
3.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	22
3.2 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DO TEMPO.....	23
3.3 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA.....	25
3.4 MODELOS DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA.....	28
3.4.1 MODELO DE DEBYE.....	28
3.4.2 FUNÇÕES EMPÍRICAS.....	28
3.4.3 MODELO DE JONSCHER.....	30
3.4.4 RELAÇÃO ENTRE O DOMÍNIO DO TEMPO E DA FREQUÊNCIA.....	34
3.4.5 MODELO DE DISSADO-HILL.....	34
3.4.6 MODELO DE WERON.....	41
3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
4 VISCOELASTICIDADE LINEAR.....	44
4.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	44

4.2 MODELOS FENOMENOLÓGICOS.....	46
4.3 MODELOS MOLECULARES.....	49
4.4 RELAXAÇÕES OBSERVADAS NO POLIETILENO.....	51
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	54
5 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	55
5.1 AMOSTRAS.....	55
5.2 SISTEMA DE ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	57
5.3 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA.....	62
5.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	66
5.5 ESPECTROSCOPIA DE FTIR.....	67
5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	68
5.7 GRAU DE RETICULAÇÃO.....	69
5.8 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	71
5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	72
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
6.1 RESULTADOS.....	74
6.1.1 CORRENTES DE DESCARGA.....	74
6.1.2 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA.....	79
6.1.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	98
6.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FTIR.....	104
6.1.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	109
6.1.6 GRAU DE RETICULAÇÃO.....	112
6.1.7 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	114
6.1.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	119
6.2 DISCUSSÃO FINAL.....	123
7 CONCLUSÕES	137
TRABALHOS FUTUROS.....	142
PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS E CONGRESSOS.....	143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Cenário mundial das principais aplicações de polietileno.....	2
Figura 1.2: Distribuição mundial da capacidade produtiva de polietileno.....	3
Figura 1.3: Sistema subterrâneo de cabos de distribuição de energia elétrica isolados em XLPE.....	4
Figura 2.1: Modelo representando a estrutura do polietileno, no qual, as esferas escuras são átomos de carbono e as esferas claras são átomos de hidrogênio.....	7
Figura 2.2: Representação da célula unitária do polietileno.....	7
Figura 2.3 Imagem de uma arborescência tipo "bow-tie", obtida através da técnica de microscopia óptica de uma amostra de XLPE envelhecida em campo durante 25 anos.....	13
Figura 2.4: Imagem de uma arborescência tipo "vented", obtida através da técnica de microscopia óptica de uma amostra de XLPE, envelhecida em campo durante 25 anos.....	14
Figura 2.5: Imagem obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura mostrando microvoids (microcavidades) encontradas numa amostra de cabo isolado em XLPE envelhecido em campo.....	15
Figura 3.1 : Representação gráfica das correntes de carga e descarga em um material dielétrico.....	25
Figura 3.2: Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade complexa com a frequência; são mostrados dois processos de relaxação em ω_{p1} e ω_{p2} e um processo de ressonância em ω_{p3}	27
Figura 3.3: Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade de um sistema ideal de Debye.....	28
Figura 3.4: Representação de sistemas universais: (a) é mostrado um comportamento "próximo de Debye" onde $n < 1$ e $m \approx 1$, e também um comportamento "Debye puro", em (b) um pico de perda para um sistema dipolar generalizado.....	31
Figura 3.5 Representação de sistemas universais: ocorrência de um processo QDC e (d) comportamento perda plana ou flat loss em um material com baixa perda dielétrica.....	32
Figura 3.6: Representação do comportamento de vários parâmetros da lei de relaxação "universal", onde A é uma constante; os dois últimos gráficos ilustram o processo QDC.....	32
Figura 3.7: Representação da resposta dielétrica universal no domínio do tempo correspondentes ao pico de perda dipolar e ao processo QDC, incluindo um processo de perda plana ("flat loss") e uma resposta exponencial de Debye.....	33
Figura 3.8: Representação esquemática dos mecanismos de movimento intra-domínio e troca inter-domínio, no modelo de Dissado-Hill para relaxação dielétrica.....	35
Figura 4.1 : Representação gráfica do comportamento de um sólido viscoelástico linear submetido a creep.....	45
Figura 4.2 : Representação de modelos mecânicos idealizados: (a) modelo proposto por Maxwell e (b) modelo proposto por Kelvin-Voigt.....	46
Figura 4.3 : Representação de modelos mecânicos generalizados: (a) modelo proposto por Maxwell e (b) modelo proposto por Kelvin-Voigt.....	48
Figura 4.4: Representação: (a) dos principais modos de mobilidade molecular e (b) movimento virabrequim (crankshaft).....	50
Figura 4.5: Comportamento generalizado mostrando a dependência da temperatura com propriedades físicas complexas de polímeros.....	50

Figura 4.6: Curvas típicas obtidas pela técnica de DMA para o polietileno, mostrando as dependências da temperatura com: (a) módulo elástico ou armazenagem (G') e (b) módulo de perdas (G'').....	52
Figura 5.1: Aspecto físico de amostra de cabo isolado em XLPE, onde: A-condutor em alumínio, B-camada semicondutora interna, C-XLPE, D-camada semicondutora externa, E-blindagem metálica e F-camada protetora em PVC.....	55
Figura 5.2 Aspecto físico de amostra de cabo isolado em XLPE, onde é mostrada suas dimensões.....	56
Figura 5.3 Detalhes de cabo isolado em XLPE envelhecido em campo durante 25 anos retirado após falha detectada.....	56
Figura 5.4 Diagrama esquemático do SEA utilizado para envelhecimento acelerado em laboratório de amostras de cabos.....	57
Figura 5.5 Na imagem superior é mostrado o sistema utilizado para envelhecimento acelerado em laboratório de cabos isolados em XLPE e abaixo detalhes da câmara de envelhecimento em aço inox.....	58
Figura 5.6 Câmara de aço inox especialmente projetada para envelhecimento acelerado em laboratório de amostras de cabos isolados em XLPE.....	59
Figura 5.7 Dimensões da câmara de aço inox para envelhecimento acelerado em laboratório de cabos isolado em XLPE.....	59
Figura 5.8 Esquema de corte radial de amostras de cabos isolados em XLPE.....	60
Figura 5.9 Detalhe das amostras de XLPE em: à esquerda, cortada radialmente e à direita com eletrodo de alumínio depositado sob alto vácuo.....	60
Figura 5.10 Câmara de aço inox blindada especialmente desenvolvida para medidas dielétricas.....	62
Figura 5.11 Diagrama esquemático representando o processo de medida das correntes de carga e descarga, realizadas nas amostras de XLPE.....	63
Figura 5.12 Detalhe da ponte General Radio, com a qual as medidas de capacitância e condutância foram realizadas.....	64
Figura 5.13 Diagrama esquemático do circuito de medida da corrente em fase e fora de fase com o lock-in. O lock-in mede a tensão gerada pela corrente através da amostra sobre o resistor de entrada do lock-in (10 M Ω cujo valor é desprezível em relação a resistência da amostra).....	65
Figura 5.14 Diagrama esquemático do equipamento de Análise Dinâmico-mecânica DMA 242C.....	66
Figura 5.15 Porta-amostra mostrando a configuração no modo tração do equipamento de Análise Dinâmico-mecânica.....	67
Figura 5.16 Espectrômetro utilizado para obtenção de espectros de FTIR das amostras de XLPE envelhecidas em campo e laboratório.....	68
Figura 5.17 Difratoograma de uma amostra de XLPE não envelhecida montado o ajuste com três picos de Lorentz.....	69
Figura 5.18 Sistema utilizado para extração por solvente, no qual é mostrado condensadores e balões para refluxo.....	70
Figura 5.19 Amostras de XLPE microtomadas com aproximadamente 100 μ m de espessura tingidas com azul de metileno.....	71
Figura 5.20 Aspecto geral de um microscópio eletrônico de varredura, no qual as superfícies das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório e em campo foram analisadas.....	72
Figura 5.21 Diagrama indicando a preparação das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório e em campo para serem analisadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.....	73
Figura 6.1 Comportamento da corrente de descarga de amostras de XLPE: não envelhecida e envelhecidas em laboratório durante 500 e 1000 horas, retiradas das regiões: externa, média e interna dos cabos. Envelhecimento feito à temperatura ambiente.....	75
Figura 6.2 Comportamento da corrente de descarga de amostras de XLPE: não envelhecida e envelhecidas em laboratório por 500 e 1000 horas e retiradas das regiões dos cabos: externa, média e interna. Envelhecimento feito à temperatura de 50 $^{\circ}$ C.....	76
Figura 6.3 Comportamento da corrente de descarga de amostras de XLPE: não envelhecida e envelhecidas em laboratório por 500 e 1000 horas retiradas das regiões dos cabos: externa, média e interna. Envelhecimento feito à temperatura de 90 $^{\circ}$ C.....	77
Figura 6.4 Comportamento da corrente de descarga de amostras de XLPE envelhecida em campo retiradas das regiões: externa, média e interna.....	78

Figura 6.5 Resposta dielétrica da amostra de XLPE não envelhecida.....	81
Figura 6.6 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em laboratório 500 horas RT nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.....	82
Figura 6.7 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em laboratório 1000 horas RT nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.....	83
Figura 6.8 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em laboratório 500 horas, 90°C, nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.....	84
Figura 6.9 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em laboratório 1000 horas, 90°C, nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.....	85
Figura 6.10 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em campo durante 25 anos nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.....	86
Figura 6.11 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório RT, na região externa.....	89
Figura 6.12 Comportamento da $\tan\delta$ em função da frequência e tempo de envelhecimento em RT da amostras de XLPE, na região externa.....	90
Figura 6.13 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório RT, na região média.....	91
Figura 6.14 Comportamento da $\tan\delta$ em função da frequência e tempo de envelhecimento em RT da amostras de XLPE, na região média.....	92
Figura 6.15 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório RT, na região interna.....	92
Figura 6.16 Comportamento da $\tan\delta$ em função da frequência e tempo de envelhecimento em RT da amostras de XLPE, na região interna.....	93
Figura 6.17 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório 90°C, na região externa.....	94
Figura 6.18 Comportamento da $\tan\delta$ em função da frequência e tempo de envelhecimento em 90°C da amostras de XLPE, na região externa.....	95
Figura 6.19 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório 90°C, na região média.....	96
Figura 6.20 Comportamento da $\tan\delta$ em função da frequência e tempo de envelhecimento em 90°C da amostras de XLPE, na região interna.....	96
Figura 6.21 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório 90°C, na região interna.....	97
Figura 6.22 Comportamento da $\tan\delta$ em função da frequência e tempo de envelhecimento em 90°C da amostras de XLPE, na região interna.....	98
Figura 6.23 Comportamento dinâmico-mecânico em função da temperatura e tempo de envelhecimento em temperatura ambiente (RT) das amostras de XLPE, nas regiões externa, média e interna, respectivamente.....	100
Figura 6.24 Comportamento dinâmico-mecânico em função da temperatura e tempo de envelhecimento em 90 °C das amostras de XLPE, nas regiões externa, média e interna, respectivamente.....	102
Figura 6.25 Comportamento dinâmico-mecânico em função da temperatura, das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em campo, nas regiões externa, média e interna, respectivamente.....	103
Figura 6.26 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório a temperatura ambiente (RT), na região externa.....	104
Figura 6.27 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório a temperatura ambiente, na região média.....	105

Figura 6.28 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório a temperatura ambiente (RT), na região interna.....	106
Figura 6.29 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório 90 °C, na região externa.....	107
Figura 6.30 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório 90 °C, na região média.....	107
Figura 6.31 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório 90 °C, na região interna.....	108
Figura 6.32 Comportamento do grau de cristalinidade das amostras de XLPE RT em função da profundidade e tempo de envelhecimento.....	110
Figura 6.33 Comportamento do grau de cristalinidade das amostras de XLPE 90°C em função da profundidade e tempo de envelhecimento.....	111
Figura 6.34 Comportamento do grau de cristalinidade da amostras de XLPE envelhecida em campo em função da profundidade.....	111
Figura 6.35 Comportamento do grau de reticulação das amostras de XLPE à temperatura ambiente em função da profundidade e tempo de envelhecimento.....	112
Figura 6.36 Comportamento do grau de reticulação das amostras de XLPE à 90°C em função da profundidade e tempo de envelhecimento.....	113
Figura 6.37 Comportamento do grau de reticulação da amostras de XLPE envelhecida em campo em função da profundidade.....	114
Figura 6.38 Imagens obtidas através da técnica de microscopia óptica de amostras de XLPE envelhecidas em laboratório por 1000h em RT indicando a ocorrência de arborescências.....	116
Figura 6.39 Imagens obtidas através da técnica de microscopia óptica de amostras de XLPE envelhecidas em laboratório por 1000h em 90°C indicando a ocorrência de arborescências.....	117
Figura 6.40 Imagens obtidas através da técnica de microscopia óptica de amostras de XLPE envelhecidas em campo indicando a ocorrência de arborescências.....	118
Figura 6.41 Imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura de amostras de XLPE envelhecida em laboratório 1000h em RT.....	120
Figura 6.42 Imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura de amostras de XLPE envelhecida em laboratório 1000h em 90°C.....	121
Figura 6.43 Imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura de amostras de XLPE envelhecida em campo.....	122
Figura 6.44 Diagrama esquemático indicando o mecanismo de envelhecimento acelerado em laboratório para amostras de XLPE.....	126
Figura 6.45 Comportamento da função vida dielétrica e suas dependências em função do tempo de envelhecimento das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	128
Figura 6.46 Comportamento do parâmetro $\alpha(r,T)$ na região externa e suas dependências em função da temperatura das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	128
Figura 6.47 Comportamento do parâmetro $\alpha(r,T)$ na região média e suas dependências em função da temperatura das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	129
Figura 6.48 Comportamento do parâmetro $\alpha(r,T)$ na região interna e suas dependências em função da temperatura das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	129
Figura 6.49 Comportamento do parâmetro $\alpha_0(r)$ em função da profundidade das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	130

Figura 6.50 Comportamento do parâmetro $\gamma(r)$ em função da profundidade das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	130
Figura 6.51 Comportamento do parâmetro $\beta(r,T)$ em função da profundidade das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	131
Figura 6.52 Comportamento da função vida dielétrica em função da profundidade e tempo de envelhecimento em RT das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	132
Figura 6.53 Comportamento da função vida dielétrica em função da profundidade e tempo de envelhecimento em 50°C das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	133
Figura 6.54 Comportamento da função vida dielétrica em função da profundidade e tempo de envelhecimento em 90°C das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	133
Figura 6.55 Comportamento da função vida dielétrica em função da temperatura e tempo de envelhecimento na região externa das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	134
Figura 6.56 Comportamento da função vida dielétrica em função da temperatura e tempo de envelhecimento na região média das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	135
Figura 6.57 Comportamento da função vida dielétrica em função da temperatura e tempo de envelhecimento na região interna das amostras de XLPE envelhecida em laboratório.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS DIFERENTS TIPOS DE POLIETILENO.....09

Tabela 2: PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MECÂNICAS DOS DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO.....11

Tabela 2: RESUMO DE PROCESSOS DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA.....35

Tabela 3: VALORES DO EXPOENTE s33

Tabela 4: RESUMO DOS LIMITES ASSINTÓTICOS.....39

Tabela 5: RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS DE MODELOS PARA DIELÉTRICOS.....42

Tabela 6: RELAXAÇÕES MOLECULARES OBSERVADAS NO POLIETILENO.....51

Tabela 7: AMOSTRAS.....61

Tabela 8: VALORES DO PARÂMETRO n OBTIDOS DA CORRENTE DE DESCARGA (I_d).....87

Tabela 9: FUNÇÃO SUSCEPTIBILIDADE DEPENDENTE DA FREQUÊNCIA AJUSTADA COM AS EQUAÇÕES 6.1* -
6.2**.....89

Tabela 10: FUNÇÃO SUSCEPTIBILIDADE DEPENDENTE DA FREQUÊNCIA AJUSTADA COM AS EQUAÇÕES 6.1* -
6.2**.....90

Tabela 11: PARÂMETROS DA FUNÇÃO VIDA DIELÉTRICA E SEUS RESPECTIVOS VALORES.....132

Este trabalho é dedicado à minha esposa,
Audrey.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, Prof. Dr. José Alberto Giacometti, por sua dedicação, pelas discussões profícuas e amizade, fundamentais para concretizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Renê Robert pela incansável ajuda em todos os sentidos, valiosa orientação, principalmente pelo apoio, amizade e confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Ao meu ex-orientador, Dr. Paulo César do Nascimento Scarpa (*in memoriam*), exemplo de bom caráter e dedicação à ciência, tem sido para mim fonte de motivação a continuar este trabalho, assim como a constante busca de meus ideais.

Ao Dr. Dillip K. Das-Gupta (*in memoriam*), pelas discussões e sugestões profícuas, as quais deram origem a este trabalho.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – Lactec, pelo apoio científico e financeiro, assim como pela utilização dos laboratórios e equipamentos.

Ao técnico mecânico Robson, do Laboratório de Mecânica e Emissões, pela valiosa ajuda durante a implementação da técnica de corte de amostras de XLPE.

Aos técnicos do Laboratório de Eletrônica da Companhia Paranaense de Energia Elétrica – Copel, pela assistência técnica.

A Companhia Paranaense de Energia Elétrica – Copel, pelo fornecimento das amostras de cabos subterrâneos.

Aos técnicos e amigos, Dorneles, Altivir pelo inestimável apoio durante os ensaios de envelhecimento, a Química Elaine pela valorosa ajuda com as medidas de grau de reticulação e com as imagens de microscopia óptica.

Aos professores do Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná – UFPR, pelos ensinamentos oferecidos.

Aos colegas e professores do curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Paraná – UFPR, particularmente ao Prof. Dr. Sergio Luiz Meister Berleze, pela amizade, sugestões e comentários.

A todos os amigos e colegas do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – Lactec, pelo apoio e amizade.

Ao Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos – IMMP, pelo suporte financeiro e incentivo à pesquisa.

Aos colegas e professores do Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” – IFSC/USP, particularmente, ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pelos ensinamentos transmitidos e Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira, pelas valiosas discussões fundamentais e constante vontade de ajudar.

Aos meus pais, Wilson e Angelina, por toda ajuda, incentivo e dedicação, fundamentais para a concretização de que este ideal fosse atingido.

A minha esposa Audrey, que com muito amor e paciência, compreendeu-me e apoiou nos momentos mais difíceis, principalmente, durante as numerosas e exaustivas viagens a São Carlos.

E a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

In experimental philosophy we are to look upon propositions obtained by general induction from phenomena as accurately or very nearly true... till such time as other phenomena occur, by which they may either be made more accurate, or liable to exceptions.

SIR ISAAC NEWTON, *Principia* (1686)

RESUMO

Estudos do comportamento dielétrico, viscoelástico e físico-químico, em função do tempo de envelhecimento, foram realizados no polietileno reticulado (XLPE). Neste trabalho, utilizaram-se amostras comerciais de cabos isolados, envelhecidas em condições definidas no laboratório e amostras envelhecidas em campo durante 25 anos. As amostras foram cortadas com aproximadamente $150\mu\text{m}$ de espessura, desde a camada mais externa até a camada mais interna do polietileno. A espectroscopia dielétrica foi realizada no intervalo de $10\mu\text{Hz}$ a 1MHz e mostra a presença de picos de relaxação, obedecendo as formas assintóticas da função susceptibilidade de Dissado-Hill. Com o envelhecimento em laboratório à temperatura ambiente (RT) e campo, a região mais externa mostra processo de condução quase permanente, dominando com o envelhecimento. Por outro lado, com o envelhecimento em temperaturas superiores, observou-se um processo tipo perda plana ("flat-loss") de relaxação dipolar dominando em regiões mais internas. O comportamento viscoelástico foi investigado, através de análise dinâmico-mecânica, e indica que um envelhecimento de natureza eletroquímica gera diferentes processos como: quebra de cadeias, variações na cristalinidade e reticulação, com o envelhecimento. Além disso, estes resultados foram confrontados com outros resultados, obtidos através de técnicas adicionais, como: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, difratometria de raios-X, grau de reticulação, microscopias ópticas e de varredura eletrônica.

ABSTRACT

Dielectric, viscoelastic and physical-chemical studies have been performed in cross-linked polyethylene (XLPE) as a function of the aging time. This work was carried out in insulation cables field aged for twenty five years and XLPE cables laboratory aged under multi-stressing conditions. The samples, field and laboratory aged, were peeled with approximately 150 μm thickness, at the surface just below the outer layer just above the inner layer. The dielectric spectroscopy, carried out in the frequency range 1 μHz to 1 MHz, show the presence of relaxation peaks obeying the asymptotic forms of Dissado and Hill susceptibility functions. For the aged samples, obtained from the outer layer position, a conduction near permanent process with aging time was observed. On the other hand, at middle and inner layer positions, was observed a Flat-loss process, which becomes dominant with aging time. In addition, viscoelastic properties have also been investigated through dynamic mechanical analysis, suggesting that eletrochemical aging effects generates different processes involving: chains breakage, changes cristallinity and cross-linking with aging time. Furthermore, the previous results have been confronted with other results obtained with additional techniques such as: Fourier transform infrared spectroscopy, X-rays measurements, cross-link degree, optical and scanning electronic microscopies.

INTRODUÇÃO

O acúmulo de conhecimento tanto do ponto de vista teórico como experimental sobre os materiais dielétricos, além de avanços no processamento e síntese de polímeros, culminou com o aparecimento de materiais com excelentes propriedades isolantes elétricas[1,2]. O polietileno tem sido usado como isolante elétrico por quase quatro décadas devido ao baixo custo de fabricação e às suas excelentes propriedades físicas e químicas [3].

A economia movimentada pelo polietileno, em dados recentes, aponta para um consumo mundial em torno de 38 milhões de toneladas, correspondendo a um faturamento ao redor de US\$ 40 bilhões [4]. O polietileno participa com 44% do consumo mundial de termoplásticos que demandam 50% da produção mundial de etileno. Mais de 180 empresas produzem polietileno tendo uma capacidade mundial de produção de cerca de 45 milhões de toneladas/ano [4].

As resinas de polietileno são normalmente classificadas pela sua densidade e estrutura molecular, sendo de uma maneira geral conhecidas como: LDPE (polietileno de baixa densidade), LLDPE (polietileno linear de baixa densidade), XLPE (polietileno reticulado quimicamente) e HDPE (polietileno de alta densidade) [3]. A demanda mundial do polietileno é ilustrada na Figura 1.1. Todos os tipos de polietileno competem entre si, cada um apresentando vantagens específicas, prestam à produção de filamentos, engradados, caixas, tambores, garrafas, brinquedos e revestimentos de fios/cabos. Polietileno na forma reticulada

(XLPE) é encontrado em cabos isolados e amplamente utilizado em redes subterrâneas de distribuição de energia elétrica.

Como mostrado na Figura 1.1, no cenário mundial, o maior segmento consumidor de resinas de polietileno é para a produção de filmes e laminados, que representam praticamente a metade do consumo mundial.

Figura 1.1: Cenário mundial das principais aplicações de polietileno [4].

Ainda no âmbito mundial, oito produtores detêm 33% da capacidade produtiva de polietileno, sendo que o maior produtor é a Dow Chemicals [4]. Por outro lado, como pode ser observado na Figura 1.2, 65% da capacidade produtiva mundial em 2000, concentrou-se nas regiões da América do Norte, Europa Ocidental e Japão.

Figura 1.2: Distribuição mundial da capacidade produtiva de polietileno [4].

De acordo com estimativas da Phillips Chemical Co., a capacidade produtiva mundial de polietileno poderá ainda aumentar 12 milhões toneladas/ano nos próximos 5 anos, sendo que uma boa parte dos projetos de industrialização devem estar concentrados na Ásia e Oriente

Médio [4]. Se confirmada esta previsão, a capacidade mundial de polietileno chegará a 57 milhões de toneladas/ano. O mercado mundial de polietileno cresceu no período 1984-95 a uma taxa média de 6,5 % a.a. Portanto, é razoável utilizar o cenário que supõe uma taxa de crescimento de 7 % a.a. para o período 2000-05, caso projetos de industrialização sejam implantados.

Com relação ao cenário brasileiro, este é relativamente diferente do padrão mundial. A capacidade instalada atual de polietileno no Brasil é de 1,43 milhão de tonelada/ano, representado 3 % da capacidade mundial [4]. Pela tendência da crescente demanda, constata-se que no mercado brasileiro de polietileno, as taxas de crescimento foram superiores à média mundial, cerca de 8,5% nos últimos onze anos. Considera-se que um consumo significativo teve início na década de 90, indicando atualmente um crescimento médio anual da ordem de 5,8 % a.a [4].

Tendo em vista o cenário mundial é economicamente favorável, é importante chamar a atenção da parcela devida à crescente demanda do setor elétrico nacional. Deve ser considerado que o XLPE, utilizado como isolante elétrico, exerce um papel fundamental e estratégico no sistema energético brasileiro. Os sistemas subterrâneos de distribuição de energia elétrica em grandes centros urbanos mostram-se amplamente promissores e viáveis em áreas urbanas em relação aos sistemas com fios e cabos aéreos. Um exemplo de um sistema de cabos subterrâneos é mostrado na Figura 1.3.

Figura 1.3: Vista de um sistema subterrâneo de cabos de distribuição de energia elétrica isolados em XLPE [11].

A preferência para o uso de cabos subterrâneos é justificada através de alguns fatores:

- (i) manutenção independente;
- (ii) baixas perdas elétricas;

- (iii) não afeta o meio ambiente;
- (iv) não há impacto visual,
- (v) não é afetado por intempéries;
- (vi) solução economicamente viável para áreas densamente populosas.

Apesar de suas excelentes propriedades físicas e químicas, o XLPE apresenta degradação de suas propriedades dielétricas quando exposto a ambientes úmidos. A degradação pode levar à prematura ruptura dielétrica do cabo e, além disso, também pode produzir mudanças de suas propriedades mecânicas. A ocorrência e crescimento de arborescência ou "water tree" tem sido apontada como sendo o principal fenômeno de degradação em materiais poliméricos, em particular o XLPE utilizado como isolante em cabos de distribuição de energia elétrica [5-7]. Tem sido sugerido que este tipo de degradação está associado aos mecanismos de migração de água contendo íons sob a ação de campos elétricos, envolvendo também fenômenos de oxidação e quebra de cadeias [7].

Materiais poliméricos com excelente estabilidade, quando sujeitos a situações de múltiplos esforços como, mecânico, térmico, elétrico e ambiental, têm sido motivo de intensa pesquisa [10,12]. O termo múltiplo esforço ou multi-estressamento é geralmente utilizado em situações onde a combinação de agentes naturais e/ou artificiais são aplicados externamente a um polímero para produzir mudanças nas propriedades físicas e químicas no tempo [7-9]. Variações nas configurações experimentais para produzir o envelhecimento acelerado são utilizadas para estimar as propriedades ao longo do tempo, as quais, normalmente incluem elevados níveis de estresse: térmico, elétrico e concentração de solução salina ou eletrólito [7-9]. Do ponto de vista tecnológico, correlações empíricas e modelos teóricos do envelhecimento acelerado em laboratório com envelhecimento em campo [14] têm sido empregados na tentativa de prever o tempo de vida de cabos coaxiais isolados.

De uma maneira geral, o propósito deste trabalho é realizar estudos de envelhecimento através de várias técnicas experimentais. Foram acompanhadas, em função do tempo de envelhecimento acelerado e em campo, as variações do comportamento dielétrico, viscoelástico e físico-químico do XLPE. Utilizou-se neste trabalho, cabos isolados comerciais em XLPE, envelhecidos em condições definidas de laboratório e envelhecidos em campo durante vinte e cinco anos.

No capítulo II é feita a apresentação do polietileno, na qual, é mostrada a sua estrutura molecular e morfologia, assim como suas principais propriedades físicas e químicas [3]. Também são discutidos os mecanismos de envelhecimento, além de modelos propostos [7]. O

capítulo III traz conceitos fundamentais sobre polarização dielétrica, assim como a evolução dos modelos de relaxação dielétrica. É dada ênfase para os modelos de relaxação de Jonscher [15] e Dissado-Hill [16,17]. O comportamento viscoelástico de polímeros é revisado no capítulo IV. Discutem-se conceitos fundamentais de viscoelasticidade, modelos fenomenológicos, além de alguns modelos moleculares [18,19].

A descrição da parte experimental utilizada pode ser vista no capítulo V, onde são apresentados: o sistema de envelhecimento acelerado, a preparação das amostras, a sequência de medidas e as técnicas experimentais empregadas [8,9,12,20,21]. O capítulo VI é dedicado à apresentação e a discussão dos resultados experimentais, obtidos através das técnicas adotadas: correntes de descarga, espectroscopia dielétrica, análise dinâmico-mecânica (DMA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios-X, grau de reticulação, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O último capítulo destina-se às conclusões deste trabalho, assim como podem ser encontradas algumas sugestões de trabalhos futuros.

POLIETILENO

2.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA

HISTORICAMENTE, o polietileno foi sintetizado pela primeira vez na Inglaterra em 1933, quando então começou a ser utilizado em cabos telefônicos. Naquela época o processo de fabricação era oneroso e operacionalmente arriscado devido às altas pressões envolvidas. A partir de 1950, com o advento de catalisadores e novas técnicas de extrusão, a fabricação do produto em escala industrial se tornou versátil. Atualmente, diferentes tipos de polietileno podem ser encontrados, em particular sob a forma reticulada (XLPE) que é utilizado como isolante elétrico com ampla aplicação em redes subterrâneas de distribuição de energia elétrica [3,7,22].

O polietileno é membro de uma série de compostos químicos chamados poliolefinas, sua estrutura molecular é constituída pela repetição do mero $-(CH_2)_n-$ e finalizado com grupos CH_3 . A polimerização do polietileno ocorre a partir do hidrocarboneto eteno, C_2H_4 . Sob determinadas condições de temperatura e pressão, a dupla ligação entre átomos de carbono do eteno pode ser rompida. O processo possibilita a união de moléculas de eteno, originando cadeias nas quais os átomos de carbono permanecem ligados entre si.

Existem várias rotas de sínteses e bem estabelecidas para produzir polietileno. A polimerização do etileno pode ser realizada empregando vários tipos de catalisadores sob

determinadas condições de pressão e temperatura [1,2,23]. Durante o processo de polimerização do etileno produzem-se cadeias com diferentes pesos moleculares. O peso molecular pode ser controlado com o uso de catalisadores, das condições de polimerização e tipo de processo utilizado [3,22]. Como mostrado na Figura 2.1, a cadeia linear do polietileno apresenta uma conformação em zig-zag, onde o comprimento da ligação C-C e o ângulo de ligação entre C-C-C são, respectivamente, 1,54 Å e 109,5 graus [3].

Figura 2.1: Modelo representando a estrutura do polietileno, no qual as esferas escuras são átomos de carbono e as esferas claras são átomos de hidrogênio [25].

O polietileno é um polímero semicristalino, constituído de arranjos cristalinos regulares, além de partes amorfas [1-3]. A cristalinidade nos polímeros é caracterizada pelo empacotamento de cadeias moleculares, implicando em um arranjo atômico ordenado.

Figura 2.2: Representação da célula unitária do polietileno [3].

A estrutura cristalina pode ser caracterizada em termos de sua célula unitária. Na Figura 2.2 é mostrado que o polietileno é formado por uma estrutura cristalina ortorrômbica, sendo que as

dimensões de sua célula unitária são $a = 0,741$ nm, $b = 0,494$ nm e $c = 0,255$ nm [3]. De acordo com o modelo das cadeias lamelares, as cadeias dentro de um monocristal ou cristalito estão acomodadas ou dobradas perpendicularmente ao seu plano basal. As dimensões laterais e a espessura destas lamelas do polietileno são da ordem de $10\text{ }\mu\text{m}$ [1,26,27].

A nível supramacromolecular, polímeros semicristalinos apresentam superestruturas chamadas de esferulitas e que são formadas por agregados de cristalitos e interligados por pontes interlamelares de material amorfo. A estrutura esferulítica se caracteriza pelo crescimento radial do seu centro de nucleação até outra esferulita próxima. As esferulitas podem ser observadas através de microscopia óptica com luz polarizada e formam um padrão característico de cruz de malta [24,26,27]. Isto ocorre devido a estrutura radial possuir propriedades anisotrópicas, isto é, diferentes índices de refração nas direções radial e tangencial. Como resultado, observa-se o aparecimento de uma região de birrefringência circular de cor clara que é interceptada por regiões escuras na forma de uma cruz de malta. No polietileno estas estruturas possuem uma forma esférica de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro [3].

As variedades encontradas do polietileno são: de baixa densidade (LDPE), linear de baixa densidade (LLDPE), de alta densidade (HDPE) e o reticulado (XLPE). A polimerização do LDPE ocorre sob pressões de aproximadamente 1000 a 3000 atmosferas e a temperaturas da ordem de 250°C . Oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos são usados como iniciadores, e, benzeno e clorobenzeno usados como solventes. O processo de polimerização não produz cadeias totalmente lineares e as ramificações longas inibem a perfeita cristalização das macromoléculas. Encontra-se o LDPE com um grau de cristalinidade em torno de 50% a 60% [3,22,23].

A síntese do polietileno de alta densidade (HDPE) obedece a condições menos severas que o polietileno de baixa densidade, sua polimerização ocorre em baixa pressão, e temperaturas em torno de 50°C a 70°C , sendo que catalisadores, tais como o TiCl_4 , participam da reação. Nestas condições, o processo de polimerização provoca a formação de longas cadeias, com ramificações curtas e em menor quantidade do que no LDPE. O catalisador, bem como as condições de operação, controlam o comprimento das cadeias e, conseqüentemente, o processo de cristalização. O polietileno de alta densidade (HDPE) tem um grau de cristalinidade tipicamente maior que 90% [22,23]. Ligações entre átomos de carbono em cadeias vizinhas produzem uma rede de cadeias moleculares reticuladas, obtendo-se o polietileno reticulado (XLPE).

O XLPE foi preparado pela primeira vez nos laboratórios da General Electric em 1963. Existem várias técnicas bem estabelecidas para promover a reticulação [1,2]. O XLPE pode ser preparado a partir do LDPE, utilizando-se o peróxido di-t-butil e o peróxido de dicumila como agentes catalisadores. O grau de reticulação será função da temperatura de reação e da quantidade de agente de reticulação. Em geral, utilizando-se 2 % de peróxido de dicumil pode-se obter 60 ~ 70% de reticulação a 140°C, e de 80 ~ 90% de reticulação a 160°C. O XLPE apresenta uma boa estabilidade mecânica e elétrica em temperaturas elevadas, por outro lado, como a cristalização é reduzida o módulo de elasticidade é menor, quando comparado com o HDPE[1,2,22].

Na Tabela 1 são mostradas algumas propriedades estruturais para os polietilenos: LPDE, HDPE e XLPE.

PROPRIEDADE	LDPE	HDPE	XLPE
Comprimento médio molecular (unidades CH ₂)	1500~3500	7000~14000	—
Número de cadeias ramificadas (por 1000 cadeias)	20 ~ 40	<5	—
Grau de cristalinidade (%)	50 ~ 60	>90	17 ~ 25
Temperatura de fusão da parte cristalina – T_m (°C)	115	135	~120
Temperatura de transição vítrea – T_g (°C)	-13	-120	-130~-120

Tabela 1: Propriedades estruturais dos diferentes tipos de polietileno [25].

2.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MECÂNICAS DO POLIETILENO

O polietileno é um excelente isolante elétrico com pequena condutividade elétrica a qual pode ser causada por impurezas introduzidas durante o processo de polimerização. Tais impurezas promovem a mobilidade de íons que dará origem a pequena condução iônica. Se o polietileno está sob a ação de um intenso campo elétrico, elétrons poderão ser injetados pelo eletrodo para dentro do polímero estabelecendo, portanto, uma condução eletrônica [7]. O polietileno é um material apolar e a polarização eletrônica induzida é um processo dominante sob a ação de campo elétrico moderado, que leva a uma constante dielétrica relativamente pequena e quase independente da frequência do campo elétrico e da temperatura. O fator de dissipação ($\tan\delta$) é muito pequeno (da ordem de 10^{-3}) caracterizando o polietileno como um

excelente isolante elétrico. O polietileno suporta um elevado campo elétrico e sua rigidez dielétrica pode atingir valores da ordem de 100 MVm^{-1} [3,7].

As propriedades mecânicas de um polímero mostram uma forte dependência com a temperatura. Dependendo da temperatura e das condições de equilíbrio termodinâmico, o polímero pode apresentar os comportamentos típicos de líquido viscoso, material elástico ou vítreo [1,2]. O comportamento viscoelástico está associado a processos termicamente ativados. Em temperaturas muito baixas, próximas à temperatura do zero absoluto, a energia térmica do polímero é minimizada. À medida que a temperatura aumenta a energia térmica é partilhada por todos os modos possíveis de movimentos moleculares. Os diferentes modos requerem diferentes quantidades de energia, sendo associados às suas respectivas energias de ativação, as quais serão discutidas no capítulo IV [1,2,19]. As propriedades mecânicas são determinadas principalmente pelas regiões amorfas, nas quais ocorrem interações intermoleculares do tipo van der Waals. Os valores da temperatura de transição vítrea, T_g , e temperatura de fusão da parte cristalina, T_m , determinam o comportamento mecânico do polietileno em função da temperatura. Abaixo de T_g o polietileno se comporta como vidro com alto valor de módulo de Young, acima de T_g existe um considerável aumento da flexibilidade das cadeias ou movimento micro-browniano e acima de T_m o polietileno de baixa densidade (LDPE) funde, enquanto o polietileno reticulado (XLPE) assume um comportamento borrachoso [3,19,24].

Alguns tipos de polietileno (LDPE, HDPE, por exemplo), podem apresentar diferentes respostas mecânicas que variam com o tempo, dependendo do esforço mecânico aplicado. Alguns importantes efeitos podem ser citados:

- (i) Fluência: sob tensão mecânica constante aplicada, verifica-se a deformação aumentando lentamente;
- (ii) Relaxação: mantendo sob deformação constante, a tensão mecânica diminui lentamente;
- (iii) Fricção interna: submetendo o polímero a esforço dinâmico-mecânico, a energia mecânica é dissipada sob a forma de calor.

Esforços mecânicos aplicados por longo tempo poderão causar fissuras e tornar quebradiço alguns tipos de polietileno. Além disso, na presença de um meio líquido e sob a ação de esforço mecânico as fissuras podem favorecer o processo de difusão do líquido para o interior do polímero, tornando-o frágil [18,24,28].

Na Tabela 2, são mostradas algumas propriedades elétricas e mecânicas para os tipos de polietileno: LDPE, HDPE e XLPE [1,3].

PROPRIEDADE	LDPE	HDPE	XLPE
Campo elétrico de ruptura (kV/mm)	75	100	50
Permissividade (em 1 MHz)	~2,3	2,3	2,4
Resistividade elétrica volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$	$\sim 10^{16}$
$\tan \delta$ (medida em 1 MHz)	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-3}
Densidade (g/cm^3)	0,92	0,95	0,92
Coeficiente de expansão térmica linear ($\times 10^6/\text{K}$)	320	150	320
Resistência à tração (N/mm^2)	12	15	20
Módulo de elasticidade (kN/mm^2)	0,15	0,7	0,1

Tabela 2: Propriedades elétricas e mecânicas dos diferentes tipos de polietileno [25].

2.3 ENVELHECIMENTO

O envelhecimento de um polímero é caracterizado pelas mudanças irreversíveis nas suas propriedades físicas e químicas com o decorrer do tempo. O polietileno é vulnerável a uma ampla variedade de agentes naturais, tais como: altas temperaturas, oxidação, radiação ultravioleta, umidade, campo elétrico, entre outros.

Materiais poliméricos sujeitos a situações de múltiplo esforço como o mecânico, térmico, elétrico e ambiental, têm sido motivo de intensa pesquisa [7-9,12,15]. Os termos múltiplo esforço ou multi-estressamento são geralmente utilizados em situações nas quais as combinações de agentes naturais e/ou artificiais são aplicados externamente a um polímero para produzir mudanças nas propriedades físicas e químicas no tempo. Variações das configurações experimentais de envelhecimento acelerado podem ser utilizadas para estimar as propriedades ao longo do tempo, as quais normalmente incluem elevados níveis de esforços térmico, elétrico e concentração de solução salina ou eletrólito. Do ponto de vista tecnológico, correlações empíricas e modelos teóricos têm sido empregados na tentativa de prever o tempo de vida de cabos coaxiais isolados com polímeros, relacionando-se o envelhecimento acelerado em laboratório com aquele que ocorre com o uso em campo [14].

A degradação de um polímero é uma reação que envolve ruptura de ligações químicas das cadeias poliméricas. Dependendo do agente causador da ruptura da ligação da cadeia, pode-se ter a degradação física ou a química. A degradação física pode ser térmica, mecânica, fotoquímica ou por radiação ionizante [30].

No modelo em que se considera o volume livre de um polímero, o qual é definido como a diferença entre volume livre específico do material e o volume obtido do empacotamento das cadeias na mesma temperatura, o envelhecimento pode ser descrito em termos da redução desse volume. Vazios microscópicos são geralmente produzidos pela ação química durante o processamento. Eles podem ser gerados através do aprisionamento de bolhas de gases, por cisão de cadeias ou reticulação, sendo este último devido ao excesso de agentes catalisadores.

No modelo mecânico, os esforços mecânicos internos, devidos à cristalização secundária nas partes amorfas em polímeros semicristalinos, geram microcavidades e descontinuidades. Os efeitos da temperatura nos polímeros semicristalinos são considerados no modelo térmico, incluindo desarranjos e fusão de pequenas lamelas imperfeitas, geração de microcavidades [1,2].

O modelo químico de envelhecimento envolve a formação de radicais livres. Eles são muito ativos quimicamente promovendo a propagação da cisão de cadeias [1,2]. No polietileno o rompimento das ligações químicas é aleatório produzindo produtos de degradação contendo fragmentos de pequeno peso molecular. A incorporação de elementos estabilizantes ao polímero é importante a fim de minimizar os efeitos de oxidação e as subsequentes degradações das propriedades físicas. O polietileno é sensível à oxidação que ocorre durante a exposição a fortes agentes oxidantes. O mecanismo de oxidação [1,2,7,13] consiste da reação de radicais livres formando hidroperóxidos os quais se decompõem em novos radicais livres sendo, portanto, uma reação autocatalítica. O processo de formação de radicais livres é controlado através de antioxidantes, os quais irão formar produtos estáveis incapazes de reagir novamente.

É importante enfatizar que o processo de envelhecimento físico e químico pode ocorrer independente da aplicação de campo elétrico, e ambos os processos podem ser acelerados pelo campo ou através da combinação dos mesmos. Tem-se observado que as formas mais severas de envelhecimento em polímeros são de origem elétrica, embora outros componentes sejam requeridos, por exemplo, existência de água (presente nas arborescências) [7,8,13,29].

2.4 ARBORESCÊNCIA

O polietileno reticulado (XLPE), empregado normalmente como isolante elétrico em cabos subterrâneos, apresenta uma excelente performance, mas sofre envelhecimento quando está sob a ação de estresse (esforço) elétrico, mecânico, térmico, entre outros. As alterações das propriedades físicas e químicas podem levar eventualmente à ruptura dielétrica do polímero. A ruptura dielétrica ocorre quando uma diferença de potencial não pode ser mantida, de maneira estável, através de um material sem que ocorra um excesso de corrente elétrica ou interrupção física [5,31].

É amplamente aceito que as arborescências na presença de água e a arborescência elétrica são extremamente danosas no envelhecimento dos polímeros e, particularmente, no polietileno utilizado em cabos subterrâneos [5,7]. As arborescências na presença de água formam estruturas difusas lembrando um leque, sendo observado seu crescimento em polímeros sob a ação de água e campo elétrico aplicado. As arborescências elétricas são escuras, estruturas ramificadas, com canais freqüentemente carbonizados.

Figura 2.3 Imagem de microscopia óptica de uma arborescência tipo “bow-tie” de uma amostra de XLPE envelhecida em campo, durante 25 anos [23].

É geralmente aceito que uma arborescência na presença de água pode evoluir para uma arborescência elétrica e que após alguns destes eventos a ruptura dielétrica é iminente [5,7]. A arborescência na presença de água é conhecida por mais de três décadas, e tem sido sugerido que este fenômeno tende a reduzir a resistência elétrica do dielétrico. De acordo com a localização do início do crescimento da arborescência na presença de água, pode-se ter diferentes tipos de arborescências: tipo “bow-tie” ou gravata borboleta (Figura 2.3) e tipo “vented” ou de descarga (Figura 2.4).

Nos cabos de distribuição de energia elétrica, as arborescências tipo “vented” são iniciadas nas irregularidades da região de interfaces entre o polímero e a camada semicondutora (vide Figura 5.1). O papel dessas interfaces no fenômeno de arborescência tem sido apontado em vários estudos [7,13,32]. Foi mostrado que a composição do eletrodo usado pode ser crítica na distribuição de carga espacial na estrutura eletrodo-polietileno-eletrodo [7,13,32].

Figura 2.4 Imagem de microscopia óptica de uma arborescência tipo “vented” de uma amostra de XLPE envelhecida em campo durante 25 anos [23].

A região semicondutora dos cabos contém aditivos e impurezas os quais podem influenciar as propriedades elétricas, geralmente devido a: (i) difusão de impurezas da região semicondutora para o polietileno a qual pode ter origem no acúmulo de carga espacial, (ii) transferência de carga espacial na interface e (iii) aumento do campo elétrico local devido a formação de uma distribuição não homogênea de carga espacial [33,35].

Por outro lado, as arborescências tipo “bow-tie” são iniciadas no volume do isolante onde geralmente existem partículas e/ou vazios (“voids”) as quais distorcem o campo elétrico local. A presença de vazios, além dos existentes no volume da arborescência, tem sido demonstrada através de estudos, apresentando dimensões da ordem de 0,1 a 30 μm (Figura 2.5). Eles são encontrados em superfícies esferulíticas onde o crescimento é influenciado pelas fronteiras das esferulitas [5,7]. Em contraste, estudos revelaram que a sua localização nas arborescências não é correlacionada com a textura nodular e as estruturas esferulíticas [36]. Pesquisadores usando técnicas de microscopia, utilizam um padrão de arborescência que descreve os agrupamentos de microvazios sem dutos ou passagens [37]. Por outro lado, há estudos que consideram os microvazios conectados entre si [38].

Vários fatores podem influenciar a inicialização e a propagação de uma arborescência, tais como: frequência do campo elétrico, temperatura, esforço mecânico, umidade, natureza

química da solução em que o polímero está exposto e aditivos utilizados no processamento [5,7]. Embora o estudo da dependência do crescimento das arborescências com a frequência do campo elétrico tenha produzido alguma controvérsia, há indicação da existência de uma frequência, entre 1 a 8 kHz, que seria ideal para o crescimento das arborescências, [5].

Figura 2.5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando microvazios (microcavidades) numa amostra de cabo isolado em XLPE envelhecido em campo [23].

O efeito da temperatura no crescimento da arborescência é complexo e, além disso, têm sido obtidos resultados conflitantes. Em geral, os trabalhos da literatura revelam a redução do tempo de crescimento das arborescências com o aumento da temperatura [7]. O efeito da temperatura em alguns resultados pode ser atribuído a processos térmicos como recozimento (“annealing”) do polietileno que ocorre entre as temperaturas de 70 a 90°C, que altera o peso molecular [7]. A intensidade e o tipo das ramificações das arborescências são afetados pelo tipo e quantidade de sal dissolvido em água, soluções como a de CuSO_4 , NaCl e CaCl_2 , são citadas na literatura [7,39].

Os resíduos de produtos de reticulação, como a acetofenona, o álcool cumílico e o peróxido de dicumila podem produzir efeitos retardantes que se difundem pelo polímero reduzindo o crescimento das arborescências na presença de água. Estudos têm mostrado que acetofenona quando adicionada ao polietileno evapora mais rápido que a taxa de crescimento de arborescências em cabos isolados em XLPE envelhecidos em campo [5].

Vários mecanismos de crescimento das arborescências têm sido propostos por diversos pesquisadores [5,7]. Entretanto, os resultados experimentais são conflitantes e não permitiram obter respostas definitivas. Podem ser destacados os modelos mecânico, dieletroforese,

potencial químico, eletroosmose, descarga parcial, aquecimento térmico da água, degradação térmica e mecanismo químico-eletoquímico.

Efeitos elétricos podem gerar forças mecânicas causando a migração de água ou ruptura dielétrica da matriz polimérica. Além disso, os esforços mecânicos externos têm significativas influências no processo de crescimento das arborescências na presença de água. Correlações entre as arborescências e as propriedades mecânicas do material também podem ser encontradas em alguns trabalhos [40,43]. Foi mostrado por Koo e colaboradores que o fenômeno de propagação de fissuras ocorre no volume do polímero quando este é submetido ao esforço dinâmico-mecânico. Em consequência, a resposta a um esforço local, induzido por diferentes ações do campo elétrico, água e penetração de íons, poderiam posteriormente causar a geração de microvazios [40].

Foi mostrado por Chen e colaboradores [41], que um agrupamento de moléculas de água, sujeitas a um campo elétrico não uniforme, tendem a se mover para um ponto onde o campo elétrico é mais intenso. Estudos recentes propuseram considerações teóricas do comportamento molecular da água imersa em campo elétrico não uniforme. Foi mostrado que a concentração de moléculas de água pode ser aumentada como resultado de forças dieletoforéticas [41].

A pressão osmótica ocorrerá desde que o potencial químico da solução seja reduzido. Essa redução deve ser compensada pelo aumento da pressão hidrostática e, portanto, a condensação da água e o campo elétrico poderão causar a diminuição do potencial químico, conforme foi mostrado por Sletbak e colaboradores. Em consequência, o microvazio poderá se alargar por ação de fluência, ou seja, um processo de deformação mecânica [42]. O aparecimento de forças eletroosmóticas ocorre quando existe o movimento de água através de poros sob a ação de campo elétrico. No caso de um poro fechado e alongado, com orientação na direção paralela ao campo elétrico, a pressão osmótica será relativamente grande nos canais das microcavidades. Em um campo elétrico alternado, a água tende a responder dentro do canal, em outras palavras, o efeito da água será de “martelar” o fundo destes canais. Sob estas condições, podem ser esperadas as falhas geradas no polímero por fluência, resultando em fissuras [42].

No volume do polímero as descargas parciais podem ocorrer em vazios preenchidos com gás sob altos campos elétricos. O processo pode decompor a água em gás hidrogênio e oxigênio sob alta pressão; a pressão interna do gás pode gerar fissuras no polietileno e após o processo de oxidação superficial a água penetra degradando o polímero. Eventualmente, uma evolução para uma arborescência elétrica pode ser esperada deste processo [7,43].

O modelo térmico considera que, sob aquecimento por efeito Joule, a água encontrada em microvazios do polímero é termicamente expandida em regiões de alto campo elétrico. A evaporação da água poderá gerar microfendas no polímero devido a alta pressão de vapor. O modelo considera que uma arborescência é constituída por um meio condutor formado por água e íons, permanecendo sob esforço elétrico. Por outro lado, se a arborescência for considerada como sendo formada de um material isolante em equilíbrio térmico e a temperatura no interior da arborescência diferirá apenas nos arredores do meio, como foi mostrado por Steennis e colaboradores [5].

O modelo eletroquímico considera que três processos são fundamentais para a inicialização e crescimento de arborescências: oxidação, difusão iônica e cisão de cadeias. Neste modelo o envelhecimento elétrico não obedece a apenas um único mecanismo, mas depende de efeitos sinérgicos envolvendo muitos fatores. A relação entre o mecanismo de difusão iônica e o crescimento de arborescências tem sido muito estudada [5,7,34,39]. É amplamente aceito que a presença de impurezas iônicas tem efeitos danosos sobre a performance de materiais dielétricos. A penetração de íons dentro do polímero é o primeiro estágio para o crescimento da arborescência e a taxa com que ocorre o crescimento depende das propriedades dos íons presentes [5-7]. É assumido que a penetração inicial de íons em uma região sem arborescência pode forçar a separação entre as cadeias poliméricas nas regiões amorfas. Além disso, a introdução de água também é aumentada com a entrada de íons. Densley e colaboradores propuseram o mecanismo, segundo o qual, os contaminantes atuam como catalisadores promovendo oxidação; isto foi sugerido como uma explicação para o aumento do nível de oxidação em arborescências à temperaturas elevadas [32,39]. Estudos mostraram que a presença de íons dissolvidos diminui o potencial químico da água permitindo o aumento na pressão hidrostática em microcavidades preenchidas com água. Foi também sugerido que sob campo elétrico moderado os íons provocam um desvio no potencial químico sobre íons, permitindo um nível de crescimento da arborescência [5,7]. É argumentado que devido ao volume livre os íons se movem mais rapidamente nas regiões amorfas que nas regiões cristalinas do polímero. Isto explica as evidências experimentais de que as arborescências ocorrem ao longo de interfaces amorfas-cristalinas e principalmente em regiões amorfas [5,7].

Utilizando técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e calorimetria diferencial de varredura, Ross [44-46] propôs que as arborescências seriam compostas de traços de grupos hidrofílicos se propagando através da fase amorfa do polímero. Entidades hidrofílicas, segundo Ross, são caracterizadas por grupos polares, grupos

carboxílicos e sais inorgânicos, as quais ficariam fisicamente aprisionadas em armadilhas ao se remover o campo elétrico, além disso, o aumento das concentrações relativas destas entidades depende das condições de envelhecimento [44-46].

O modelo de arborescência KEMA, desenvolvido por Steennis-Ross e colaboradores [5,44-46], estabelece que as arborescências são caracterizadas por ramificações hidrofílicas passando por regiões amorfas hidrofóbicas do polímero, as quais facilitariam o transporte de água e íons através da árvore. O modelo considera que os processos de oxidação, difusão de íons e cisão de cadeias são inter-relacionados. A difusão de íons e da água, na presença de campo elétrico aplicado, pode ser fortemente influenciada pelo grau de oxidação e a cisão de cadeias. O processo cooperativo na formação da arborescência é aplicado no sentido de que a oxidação pode ser a responsável pela formação de traços que consistem de íons e grupos polares no polietileno. Como a cisão de cadeias favorece o aumento da difusão no polímero, a oxidação também pode ser aumentada, especialmente na presença de campo elétrico. No modelo KEMA o mecanismo de inicialização assume que a água penetra na fase amorfa do polímero se os íons estiverem presentes. Um pequeno canal é gerado por reações de redução na interface entre água e o polímero através de um processo de reação em cadeia. A oxidação ocorre durante o aumento de água produzindo íons carboxilatos e sulfatos, os quais são ligados quimicamente com as cadeias poliméricas. A presença de íons carboxilatos na região de arborescência é explicada através da combinação de oxigênio e uma reação de transferência de elétrons. Foi observado que o modelo KEMA descreve a formação da arborescência tanto em escala microscópica como em escala molecular de reações químicas, no entanto, novos refinamentos do modelo têm sido sugeridos [5,44-46].

2.5 MODELOS DE ENVELHECIMENTO

Considerando a natureza estocástica do fenômeno de ruptura dielétrica, modelos de durabilidade ou vida dielétrica foram propostos. Tais modelos tentam buscar uma interpretação estatística para o conceito de envelhecimento. Modelos de vida dielétrica tentam vislumbrar a possibilidade de que o envelhecimento acelerado em laboratório possa ser extrapolado para níveis de estresse normal e prever a durabilidade dielétrica em condições normais de operação [14]. Em geral, a forma funcional do modelo de vida dielétrica, levando em conta unicamente um esforço, pode ser expressa como,

$$A = f(\xi) \quad (2.2)$$

onde A é a função de vida de um sistema dielétrico composto de um estresse ξ . Considerando apenas o esforço elétrico, Stone e colaboradores [47] utilizaram a forma do inverso da potência para descrever a função da vida dielétrica A , dada por,

$$A = AE^{-B} \quad (2.3)$$

onde E é o estresse elétrico, A e B são constantes.

A função de vida dielétrica proposta por Starr e colaboradores [48] obedece à forma exponencial e pode ser expressa por,

$$A = Ce^{-DE} \quad (2.4)$$

onde C e D são constantes.

Por outro lado, no trabalho de Dakin [49] utilizou-se a relação do tipo Arrhenius, baseada em envelhecimento térmico, no qual a função vida dielétrica A foi descrita por,

$$A = He^{-G/T} \quad (2.5)$$

onde H é uma constante, T é a temperatura absoluta e G é a energia de ativação.

Levando-se em conta n esforços, o modelo de vida dielétrica A apresenta a forma funcional,

$$A = f(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_n) \quad (2.6)$$

onde ξ_n são os esforços individuais. Outras funções têm sido propostas, podendo ser destacado os estudos de Simoni e colaboradores [50-52] onde o envelhecimento sob esforço elétrico e térmico é considerando como um processo cumulativo; a função vida A pode ser expressa por,

$$A = A_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-N} e^{-BDT} \quad (2.7)$$

onde $N = n - bDT$, $DT = T_0^{-1} - T^{-1}$, E_0 é o esforço elétrico inicial, A_0 é o valor da função de vida inicial em $E < E_0$, T_0 é a temperatura ambiente e n , b , B são constantes.

Também deve ser destacado o modelo probabilístico de falha dielétrica $F(t, E, T)$, introduzido por Montanari e colaboradores [53-54], o qual pode ser expresso sob a forma,

$$F(t, E, T) = 1 - \exp \left[- \frac{t}{t_s} \left(\frac{E}{E_s} \right)^{-n} \right]^{\beta(E, T)} \quad (2.8)$$

onde t_s é o tempo de falha sob esforço elétrico E_s , n é um parâmetro que depende do esforço elétrico e temperatura e $\beta(E,T)$ é um parâmetro obtido da distribuição de Weibull para tensões de ruptura dielétrica.

Além dos modelos e equações anteriormente descritos, destaca-se também o modelo de Crine [55] que tenta colocar algum significado físico para as relações de envelhecimento dielétrico. O modelo assume que o esforço elétrico ou outro qualquer pode favorecer a redução na altura da barreira de energia que descreve o processo. Com estas considerações a função de vida dielétrica pode ser descrita em termos do tempo t necessário para ultrapassar a altura da barreira de energia, o processo pode ser descrito por,

$$t = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \operatorname{csch}\left(\frac{e\lambda E}{kT}\right) \quad (2.9)$$

onde h é a constante de Plank, k é a constante de Boltzmann, G é a energia livre, λ é a altura da barreira de energia e E é o esforço elétrico.

Várias funções e modelos propostos para a vida dielétrica não possuem realidade física, e necessitam de vários parâmetros para ajustar dados experimentais. Além disso, é importante enfatizar que dentre os modelos e funções vistos previamente o proposto por Crine busca empreender algum significado físico nas relações entre parâmetros de envelhecimento, embora refinamentos sugeridos e diversidades de opiniões têm ocorrido [55].

2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O polietileno é um material adequado para aplicações como isolante elétrico em cabos de distribuição de energia de potência. No entanto, existe a necessidade de se melhor compreender os fundamentos dos mecanismos de envelhecimento, em particular os mecanismos de crescimento das arborescências. Embora o polietileno possui uma estrutura química simples, ele tem mostrado propriedades físicas muito complexas. Além disso, devido ao polímero apresentar uma estrutura com baixa homogeneidade, processos que envolvem fatores físicos e/ou químicos estão presentes no aparecimento e crescimento das arborescências. Apesar das pesquisas indicarem que ainda não existe consenso científico sobre a natureza dos mecanismos de crescimento das arborescências, o desenvolvimento e o entendimento das arborescências estão baseados na morfologia e nas suas características fundamentais. Entretanto, o processo de preparação de amostras para análise experimental

introduz mudanças nas propriedades do polímero e as amostras utilizadas por diversos autores são envelhecidas em diferentes ambientes. Alguns fatores ambientais podem ser facilmente e precisamente determinados, outros, podem ser desconhecidos ou mesmo indeterminados. Os diferentes ambientes de envelhecimento causam uma elevada disparidade na morfologia da arborescência. Em consequência, surgiu um grande número de resultados contraditórios. Por causa destes problemas, algumas questões fundamentais levantadas sobre a morfologia das arborescências ainda não foram respondidas, apesar de três décadas de estudos [5,7,31-39].

RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

3.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

MATERIAIS que apresentam o comportamento dielétrico são definidos, segundo Maxwell, como os meios em que podem ocorrer simultaneamente os processos de condução e indução elétrica [56]. Em um material dielétrico sob um campo elétrico aplicado, a distribuição das cargas elétricas nas moléculas, as quais formam uma distribuição neutra, passam a sofrer mudanças nas posições de equilíbrio. Na nova situação as moléculas tem os centros de cargas positivas e negativas, $\pm q$, separadas por uma distância finita $\vec{l}$, gerando os dipolos elétricos. Isto implicará no aparecimento de um momento de dipolo $\vec{\mu}$, definido por,

$$\vec{\mu} = q\vec{l} \quad (3.1)$$

Quando as cargas num material dielétrico sofrem um deslocamento sob a ação de um campo elétrico, dando origem aos dipolos induzidos, dizemos que este dielétrico está polarizado. Existem também materiais que podem apresentar uma polarização finita mesmo sem a presença de um campo elétrico externo, por exemplo, os eletretos e os ferroelétricos. Para materiais isotrópicos e homogêneos e lineares, a polarização elétrica induzida, $\vec{P}$, é relacionada linearmente com o campo elétrico, $\vec{E}$, por,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (3.2)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo e χ é a susceptibilidade elétrica do material. A polarização dielétrica pode ser determinada experimentalmente através da medida da densidade de corrente $\vec{J}$, que é a taxa da variação da polarização $\vec{P}$ no tempo, ou seja,

$$\vec{J}(t) = \frac{d\vec{P}(t)}{dt} \quad (3.3)$$

No caso de meios anisotrópicos ou parcialmente anisotrópicos, o momento de dipolo induzido no sistema não é necessariamente orientado na mesma direção do vetor campo elétrico, portanto, a susceptibilidade passa ser descrita tensorialmente.

Como neste trabalho usaremos a geometria unidimensional para as amostras, simplificaremos a notação não usando vetores.

3.2 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DO TEMPO

Define-se a função resposta dielétrica, $\phi(t)$, a qual caracteriza a resposta do meio dielétrico a determinadas excitações elétricas. A resposta dielétrica em situações não estáticas envolve em geral três tipos de funções para o campo elétrico variável no tempo: função delta, função degrau e função harmônica.

A função $\phi(t)$ deve satisfazer as seguintes condições:

- (i) A função $\phi(t)$ deve respeitar o princípio da causalidade, ou seja,

$$\phi(t) \equiv 0 \quad \text{para } t < 0 \quad (3.4)$$

- (ii) Considerando que não exista polarização permanente no sistema,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = 0 \quad (3.5)$$

- (iii) A integral $\int_0^{\infty} \phi(t) dt$, deve ser finita.

Assumindo a validade do Princípio da Superposição, o qual estabelece que a resposta a excitações consecutivas é a soma das respostas para cada excitação individual, a polarização [15], $P(t)$, é determinada por,

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \phi(t-\tau) E(\tau) d\tau \quad (3.6)$$

O significado físico da equação (3.6) é de que o material dielétrico possui um efeito memória, ou seja, o valor atual da polarização em um instante t dependerá das variações e dos valores do campo elétrico aplicados no passado.

Considerando um campo elétrico aplicado na forma de função degrau, onde,

$$E(t) = 0 \quad \text{para } t < 0 \quad (3.7)$$

$$E(t) = E_0 \quad \text{para } t > 0 \quad (3.8)$$

A resposta em polarização, da equação (3.6), pode ser expressa por [15]:

$$P(t) = \varepsilon_0 E_0 \int_0^t \phi(\tau) d\tau \quad (3.9)$$

A densidade de corrente de carga resultante, $J_c(t)$, que flui através do dielétrico é dada por:

$$J_c(t) = \varepsilon_0 E_0 [\delta(t) + \phi(t)] + \sigma_0 E_0 \quad (3.10)$$

onde $\sigma_0 E_0$ é a densidade de corrente de condução. De acordo com a equação (3.10), a densidade de corrente de carga, $J_c(t)$, é formada por três componentes:

- (i) A função delta $\delta(t)$ é a resposta instantânea da polarização eletrônica ou iônica, contida no volume do dielétrico;
- (ii) A densidade de corrente de absorção, $\varepsilon_0 E_0 \phi(t)$, representa o atraso da resposta dielétrica do meio dielétrico;
- (iii) A densidade de corrente de condução, $\sigma_0 E_0$, oriunda da condutividade elétrica do material, a qual irá eventualmente dominar em um tempo infinito.

A função resposta dielétrica $\phi(t)$ pode ser definida como sendo a resposta do dielétrico provocada pela variação do campo elétrico da forma de função degrau. É necessário estabelecer-se a diferença fundamental entre os processos que originam a corrente de absorção e a corrente de condução. A corrente de absorção surge da variação da polarização do dielétrico provocada pelo campo elétrico. Esta corrente deve ser nula em tempos infinitos. A corrente de condução é ocasionada pelo movimento de cargas "livres" através do material dielétrico.

Se após decorrer um longo intervalo de tempo o campo elétrico é removido abruptamente, pode-se observar uma corrente de descarga $i_d(t)$, com a mesma forma funcional da curva de corrente de carga, com sinal oposto e sem a participação da corrente de condução (Figura 3.1). Este resultado é uma consequência do princípio da superposição. A medida da corrente de descarga é uma maneira conveniente de determinar a função resposta $\phi(t)$ pois ela não contém a corrente de condução.

Figura 3.1 : Representação das correntes de carga e descarga em um material dielétrico [12]

A forma da função resposta dielétrica, $\phi(t)$, foi objeto de pesquisa desde o século passado [58]. Debye (1929) [59] propôs uma forma exponencial para $\phi(t)$, dada por,

$$\phi(t) \propto e^{-t/\tau} \quad (3.11)$$

onde τ é o tempo de relaxação do sistema. Posteriormente uma função empírica foi apresentada por Curie-von Schweidler [60] sob a forma:

$$\phi(t) \propto t^{-n} \quad (3.12)$$

com o expoente n variando no intervalo $0 < n < 1$. A resposta dielétrica universal de Jonscher será abordada mais adiante no item 3.4. Outras funções resposta dielétrica foram propostas como mostrado na revisão feita por Böttcher [61].

3.3 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA

Aplicando a transformada de Fourier em ambos os membros da equação (3.6) obtém-se:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (3.13)$$

onde $P(\omega)$ e $E(\omega)$ são, respectivamente, as transformadas de Fourier da polarização e do campo elétrico dependentes do tempo e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). A função susceptibilidade dependente da frequência, $\chi(\omega)$, é definida através da transformada da função resposta $\phi(t)$, como:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} \phi(t) e^{(-i\omega t)} dt \quad (3.14)$$

onde a parte real, $\chi'(\omega)$, fornece a amplitude da polarização e a parte imaginária, $\chi''(\omega)$, está relacionada com as perdas dielétricas (dissipação de energia). Pode-se observar na equação (3.14) que tanto a parte real quanto a parte imaginária da susceptibilidade podem ser descritas em termos da função resposta, $\phi(t)$. Utilizando o princípio da causalidade, equação (3.4), $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ podem ser relacionadas por uma transformada de Hilbert:

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\chi''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.15)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.16)$$

As equações (3.15) e (3.16) são conhecidas como relações de Kramers-Krönig [15]. Estas relações são muito úteis, pois permitem calcular os valores de uma função a partir dos valores medidos da outra.

Define-se a permissividade de alta frequência, ε_{∞} , levando em conta a contribuição de todos os processos de polarização que ocorrem em frequências mais altas. Assim, para um conjunto de mecanismos de polarização $\{k\}$, a permissividade relativa, $\varepsilon(\omega)$, pode ser expressa como,

$$\varepsilon(\omega) = \sum_k \varepsilon_k'(\omega) - i\varepsilon_k''(\omega) = \sum_k \varepsilon_{\infty k} + \chi_k'(\omega) - i\chi_k''(\omega) \quad (3.17)$$

sendo,
$$\varepsilon_k'(\omega) = \varepsilon_{\infty k} + \chi_k'(\omega) \quad (3.18)$$

$$\varepsilon_k''(\omega) = \chi_k''(\omega) \quad (3.19)$$

Na Figura 3.2 representa-se esquematicamente as curvas da parte real e imaginária para alguns processos de perda dielétrica. As regiões entre os sucessivos picos de perda dielétrica são caracterizadas por valores constantes da parte real da permissividade. Microscopicamente, a resposta dielétrica de um material sob um campo elétrico externo variável está associada à eficiência com que os dipolos respondem as variações do campo.

Figura 3.2: Representação da dependência das partes real e imaginária da permissividade complexa com a frequência; são mostrados dois processos de relaxação em ω_{p1} e ω_{p2} e um processo de ressonância em ω_{p3} [15].

A indução dielétrica, também chamada de deslocamento dielétrico, $D(t)$, é definida por,

$$D(t) = \varepsilon_0 E + P(t) \quad (3.20)$$

Num dielétrico ideal, na ausência de corrente de condução, a densidade de corrente é dada por $J = dD/dt$. Se D estiver em fase com o campo elétrico aplicado, J estará defasada de 90° , portanto não existe dissipação de energia. A dissipação de energia por efeito Joule é devida à componente de J em fase com o campo elétrico. Se J está atrasada de D por um ângulo de fase, $\delta(\omega)$, mostra-se que,

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.21)$$

onde $\tan \delta(\omega)$ é conhecida como tangente de perda dielétrica, pois ela é a medida da energia dissipada por ciclo de variação da tensão elétrica.

3.4 MODELOS DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

3.4.1 - Modelo de Debye

A forma da função susceptibilidade dielétrica, $\chi(\omega)$, tem sido estudada desde o século passado [58]. O primeiro modelo de relaxação dielétrica foi proposto por Debye (1929) [59] que assumiu que as moléculas dipolares se encontram dissolvidas num solvente não polar. Neste caso a concentração de moléculas é supostamente baixa, para garantir que não haja interação entre as mesmas. Sem a aplicação de campo elétrico, a orientação e a posição das moléculas são aleatórias, devido a agitação térmica do sistema. Com a aplicação do campo elétrico, a distribuição randômica dá origem a uma polarização resultante e a susceptibilidade assume a forma,

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{1 + i \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)} \quad (3.22)$$

onde ω_p é a frequência em que ocorre a máxima perda dielétrica. A forma da componente imaginária da função de Debye [59] é simétrica em torno da frequência de pico, $\omega_p = 1/\tau$, a qual fornece a magnitude do tempo de relaxação τ (Figura 3.3).

Figura 3.3: Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade de um sistema ideal de Debye [15].

3.4.2 - Funções Empíricas

Em geral, o comportamento de um dielétrico se afasta do modelo de Debye [59]. Sugiram várias funções empíricas para descrever a dependência da susceptibilidade com a frequência. A função de Cole-Cole (1941) [62] é uma destas, sendo expressa por,

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-\alpha}} \quad (3.23)$$

onde α é um parâmetro no intervalo $0 < \alpha < 1$ e ω_p é a frequência onde ocorre o máximo do pico (quando $\alpha = 0$, tem-se a dependência de Debye).

A função de Cole-Cole [62] é simétrica em torno da frequência de pico, ω_p . Entretanto, observa-se que muitos dielétricos apresentam um comportamento assimétrico em torno de ω_p . Este fato levou Davidson e Cole (1951) [63] a propor a seguinte expressão para a susceptibilidade,

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{\left(1 + i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^\beta} \quad (3.24)$$

onde o parâmetro β está no intervalo $0 < \beta < 1$ (quando $\beta = 1$, tem-se novamente Debye).

Havriliak e Negami (1966) [64] introduziram uma equação, que consistia da combinação das expressões de Cole-Cole [62] e Davidson-Cole [63],

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{\left[1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-\alpha} \right]^\beta} \quad (3.25)$$

onde os parâmetros α e β estão no intervalo $0 < \alpha < 1$ e $0 < \beta < 1$. Na prática os resultados experimentais são melhores ajustados utilizando a expressão com dois parâmetros.

Outras funções empíricas foram propostas para representar a susceptibilidade, tais como a função de Fuoss-Kirkwood (1941) [65], para a parte imaginária da susceptibilidade,

$$\chi''(\omega) \propto 2 \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^\gamma \left/ \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{2\gamma} \right] \right. \quad (3.26)$$

onde γ é um parâmetro no intervalo entre $0 < \gamma < 1$. Deve ser salientado que os parâmetros α , β e γ nas expressões anteriores não possuem significado físico.

Também foi sugerido que a susceptibilidade pode ser expressa com equações que tentam explicar o comportamento dielétrico através de uma distribuição de tempos de relaxação (Garton 1946, Frohlich 1955, Macdonald 1963) [15]. Estes modelos consideram a

resposta dielétrica como a soma das respostas de Debye, através de uma função de distribuição $f(\tau)$, sendo expressa por [15],

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{f(\tau)}{(1 + i\omega\tau)} d\tau \quad (3.27)$$

3.4.3 – Modelo de Jonscher

Jonscher [66-69] propôs o modelo de relaxação universal no qual a susceptibilidade também é expressa em termos de dois parâmetros. O comportamento de todos os dielétricos sólidos seguem uma lei universal caracterizada por duas leis de potências fracionais independentes, uma acima e outra abaixo da frequência de pico ω_p ,

$$\chi''(\omega) = \tan\left(\frac{m\pi}{2}\right) [\chi(0) - \chi'(\omega)] \propto \omega^m \quad \text{para } \omega \ll \omega_p \quad (3.28)$$

$$\chi''(\omega) = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \chi'(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \text{para } \omega \gg \omega_p \quad (3.29)$$

onde os expoentes n e m são dados no intervalo,

$$\begin{aligned} 0 < n < 1 \\ 0 < m < 1 \end{aligned} \quad (3.30)$$

Uma consequência das expressões (3.28) e (3.29) é que na região de alta frequência (acima de ω_p) as partes real e imaginária da susceptibilidade mantém uma razão constante e independente da frequência,

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (3.31)$$

Portanto, na representação log-log, $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$, comportam-se como duas linhas paralelas na região de alta frequência.

Combinando as leis de potência, equações (3.28) e (3.29), Jonscher [66-69] propôs uma equação empírica, válida para as regiões abaixo e acima da frequência de pico ω_p , expressa por,

$$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{-m} + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-n}} \quad (3.32)$$

Jonscher [66-69] mostrou um outro comportamento do dielétrico chamado de dispersão em baixa frequência (LFD) ou processo “Quasi-DC” (QDC). O processo QDC pode ser encontrado em sistemas dominados por portadores eletrônicos ou iônicos. Como característica deste processo nenhum pico de perda é observado. Verifica-se o aumento progressivo de $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ com o decréscimo da frequência e este comportamento obedece a equação (3.29) na região abaixo da frequência crítica ω_c , com o expoente n apresentando um pequeno valor. Consequentemente, de acordo com a equação (3.31) na região abaixo de ω_c , $\chi''(\omega) > \chi'(\omega)$, ou seja, o dielétrico apresenta grandes perdas. Na região da frequência crítica ω_c ocorre a transição do expoente n , este passa a assumir um valor maior. O processo QDC pode ser então representado na forma [66-69],

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_2-1} \quad \text{para} \quad \omega \ll \omega_c \quad (3.33)$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_1-1} \quad \text{para} \quad \omega \gg \omega_c \quad (3.34)$$

Um outro tipo de resposta dielétrica foi ainda mostrado por Jonscher [66-69] o qual é denominado perda plana ou processo “flat-loss”. Neste caso, observa-se que a perda é quase independente da frequência, com o expoente $n \rightarrow 1$. Este comportamento é observado em sistemas com perdas muito baixas. Nas Figuras 3.4-3.5 são ilustradas as dependências da susceptibilidade com a frequência em dielétricos universais e na figura 3.6 é mostrada a influência da variação dos parâmetros sobre a curva $\chi''(\omega)$.

Figura 3.4: Representação de sistemas universais: (a) é mostrado um comportamento “próximo de Debye” onde $n \ll 1$ e $m \approx 1$, e também um comportamento “Debye puro”, em (b) um pico de perda para um sistema dipolar generalizado[15].

Figura 3.5: Representação de sistemas universais: (c) a ocorrência de um processo QDC e (d) comportamento perda plana ou flat loss em um material com baixa perda dielétrica [15].

No domínio do tempo, Jonscher considera que devido ao princípio da superposição a corrente de descarga não tende a um valor zero em um tempo de tempo suficientemente longo. Jonscher [66-69] ressalta que o tempo de carga deve ser pelo menos dez vezes maior do que o tempo desejado para a medida da corrente de descarga.

Figura 3.6: Análise da influência de vários parâmetros da lei de relaxação universal, onde A é uma constante; os dois últimos gráficos ilustram o processo QDC [12].

A resposta dielétrica universal no domínio do tempo (que abrangem os processos dipolares e QDC), representada pela corrente de descarga em função do tempo, é dada pela dependência,

$$i_d(t) \propto t^{-s} \qquad 0 < s < 2$$

(3.35)

o expoente s apresenta os valores mostrados na Tabela 3 [15] para intervalos de tempos curtos e tempos longos.

SISTEMA	TEMPOS CURTOS ($t \ll 1/\omega_{c,p}$)	TEMPOS LONGOS ($t \gg 1/\omega_{c,p}$)
Dipolos	$s = n$	$s = 1 + m$
Cargas		$s = 1 - p, \quad p \ll 1$
Próximo de Debye	$s \rightarrow 0$	$s \rightarrow 2$
Debye	$e^{-\omega_p t}$	

Tabela 3: Valores do expoente s [15]

Como pode ser observado na Tabela 3 a resposta dipolar e o processo QDC apresentam o mesmo comportamento em pequenos tempos ($t \ll 1/\omega_{c,p}$). Por outro lado, para longos tempos ($t \gg 1/\omega_{c,p}$), sistemas dipolares mostram uma rápida dependência com o tempo, enquanto que os sistemas dominados por portadores (processo QDC) apresentam uma lenta dependência com o tempo.

Figura 3.7: Representação da resposta dielétrica universal no domínio do tempo correspondentes ao pico de perda dipolar e ao processo QDC, incluindo um processo de "flat loss" e uma resposta exponencial de Debye [15]

3.4.4 – Relação entre o domínio do tempo e da frequência

As respostas tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência podem ser relacionadas. Tal relação possibilita estender as medidas de espectroscopia dielétrica para intervalos de frequências mais baixas, onde as técnicas experimentais usuais apresentam limitações. Uma estimativa frequentemente utilizada é a chamada aproximação de Hamon (1952) [70]. Hamon mostrou que a dependência em frequência da parte imaginária da susceptibilidade, $\chi''(f)$, pode ser relacionada com a corrente de descarga dependente do tempo $i_d(t)$, por,

$$\chi''(f) = \frac{i_d(t)}{2\pi f C_0 V} = \frac{i_d(0, 1/f)}{2\pi f C_0 V} \quad (3.36)$$

onde V é a tensão aplicada e f é a frequência de Hamon. A aproximação de Hamon é válida para tempos bem menores e bem maiores do que o tempo de relaxação do sistema, e quando o expoente da curva de descarga não excede o valor 1,3 [70].

3.4.5 - Modelo de Dissado-Hill

O modelo de Dissado e Hill [16,17,71,72] é considerado a forma mais elaborada de abordar a teoria de relaxação dielétrica. O modelo apresenta um caráter intermediário entre o tratamento microscópico e macroscópico baseando-se em considerações da mecânica quântica. O meio material é composto por domínios espacialmente limitados os quais são dotados de ordem estrutural. Dois tipos de interações são observadas: intra-domínio e inter-domínio. Estes tipos de interações contribuem individualmente para a forma da função susceptibilidade.

O modelo de Dissado-Hill descreve a relaxação dipolar [16] e o processo QDC [17]. Para o modelo de relaxação dipolar [16], na interação intra-domínio, um dipolo relaxa exponencialmente ($e^{-t/\tau}$) (de acordo com o modelo de Debye [59]) o que afetará o campo elétrico dos dipolos vizinhos. Os dipolos vizinhos podem também relaxar exponencialmente, afetando o campo elétrico do primeiro dipolo. Portanto, o efeito global será de uma relaxação dipolar individual sob a forma $e^{-t/\tau}$ e um comportamento simultâneo t^{-n} para a relaxação do momento de dipolo do domínio [16,71,72]. A interação inter-domínio possui um alcance maior do que a interação anterior, isto se deve a correlação que ocorre entre os dipolos da borda do domínio com os domínios periféricos, isto pode ser visualizado no esquema mostrado na Figura 3.8.

Para derivar a função susceptibilidade, Dissado e Hill [15,16,71,72] consideraram uma estrutura ideal com perturbações sendo impostas. Impurezas substitucionais ou imperfeições topológicas podem distorcer as configurações dipolares do domínio. Consequentemente, mudanças no potencial local devem ocorrer, implicando em alterações na frequência dos modos de vibração do domínio.

Figura 3.8: Representação esquemática dos mecanismos de interação intra-domínio e interação inter-domínio, no modelo de Dissado-Hill para relaxação dielétrica.

O comportamento da relaxação dipolar é determinado através da evolução temporal da equação de um oscilador harmônico amortecido na qual perturbações são consideradas e os detalhes matemáticos serão omitidos aqui [15,16,71,72]. A descrição da interação intra-domínio é realizada através da condição de estado de não-equilíbrio da mecânica quântica (segunda quantização). A função relaxação formal do domínio pode ser derivada sob a forma [15,16,71,72],

$$\phi(t) = \text{Re} \left\{ e^{-i(\bar{E} - i\omega_p)t} e^{F(t)} \right\} \quad (3.37)$$

$$F(t) = \sum_{p=1}^{\infty} (-i)^p \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{p-1}} dt_p \langle V(t_1) \dots V(t_p) \rangle_c \quad (3.38)$$

onde $\bar{E}$ é a energia média de vibração do domínio, ω_p é um termo de amortecimento e $F(t)$ determina as mudanças nas frequências de vibração do domínio através de termos de perturbações $V(t)$. Considerando uma distorção máxima no domínio, $\bar{E} = n\zeta$, onde ζ é a frequência do domínio, o comportamento de $F(t)$ pode ser expresso por [15,16,71,72],

$$F(t) = in\zeta t - n\{E_1(i\zeta t) + \ln(i\zeta t) + \gamma\} \quad (3.39)$$

substituindo em (3.38), pode ser encontrada a relação,

$$\phi(t) \propto (i\zeta t)^{-n} \quad \zeta t > 1 \quad (3.40)$$

O significado dos valores de n tem realidade física em termos da relaxação de dipolos dentro do domínio (interação intra-domínio), ou seja [15,16,71,72]:

- (i) Pequenos valores de energia, $\bar{E}$, correspondem a domínios dotados de pequena regularidade apresentando pequenos valores de n , com $n \rightarrow 0$.
- (ii) Grandes valores de $\bar{E}$, correspondem a domínios fortemente acoplados, ou seja, estruturas com grande regularidade, apresentando valores de $n \rightarrow 1$.

Levando em conta as considerações acima, a lei de potência pode ser obtida, ou seja $\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1}$, com n necessariamente no intervalo $0 < n < 1$, estando associado à estrutura dos domínios. Em estruturas com alto grau de ordem formadas somente por domínios completamente correlacionados, o expoente n exibe valores $n \rightarrow 1$. Por outro lado, em estruturas com elevado grau de desordem, caracterizadas por constituintes que relaxam independentemente sem a formação de domínios, o expoente n exibe valores $n \rightarrow 0$. Deve ser observado que se $n = 0$ o sistema corresponde ao comportamento de Debye [59].

A resposta dipolar em pequenos tempos mostra uma dependência exponencial no tempo, enquanto que em tempos longos, dielétricos dipolares mostram uma acentuada dependência com a lei de potência com o tempo, ou seja [15,16,71,72]:

- (i) Em tempos curtos $\zeta t < 1$, tem-se, $F(t) \rightarrow 0$, portanto,

$$\phi(t) \propto e^{-\omega_p t} \quad (3.41)$$

- (ii) Em tempos longos $\zeta t > 1$,

$$\phi(t) \propto (i\zeta t)^{-n} \quad (3.42)$$

A susceptibilidade é uma propriedade macroscópica do polímero o qual contém um conjunto de domínios. A interação inter-domínio, pode ser entendida como uma tensão virtual transportada entre diferentes domínios. Em consequência, a estrutura dos domínios irá variar continuamente no tempo. A superestrutura gerada pelos domínios, forma uma super-rede, a evolução deste estado no tempo conduz a uma deformação na superestrutura, devido à minimização de energia. A média temporal das flutuações das estruturas de domínios da super-rede pode ser expressa [15,16,71,72],

$$\left\langle \frac{dM'}{dt} \right\rangle \propto \omega_p(t)^{-1} \int_0^t (t-t_1)^m t_1^{-m} M'(t-t_1) dt_1 \quad (3.43)$$

conseqüentemente, o expoente m também tem significado físico e pode ser interpretado, como:

- (i) Os valores de $m \rightarrow 0$ representam domínios, estruturalmente muito parecidos, com um carácter próximo de uma rede ideal, (a distribuição de domínios tende a uma função delta).
- (ii) Valores de $m \rightarrow 1$ correspondem a uma distribuição formada por diferentes tipos de domínios (para este caso, a função distribuição tende a se alargar).

Para a interação inter-domínio, Dissado e Hill consideraram o volume do material como sendo formado por domínios submacroscopicamente dimensionados. Estes domínios caracterizam um nível de organização estrutural, definindo uma superestrutura. Os conceitos introduzidos até aqui podem ser ilustrados na morfologia macroscópica dos polímeros semicristalinos onde as moléculas formam cadeias dobradas, com os cristais lamelares formando um nível de organização os quais se agregam dentro das esferulitas. As esferulitas de tamanhos diferentes estão conectadas entre si através de regiões amorfas caracterizando a morfologia macroscópica do polímero. Dissado e Hill mostraram que no caso da interação inter-domínio, a susceptibilidade apresenta um comportamento que segue a lei de potência ω^m , onde m está no intervalo $0 < m < 1$. O parâmetro m representa o grau de ordem estrutural, desta vez na escala maior dos domínios. Assim, para valores $m \rightarrow 0$ a variedade de domínios se aproxima de uma estrutura ideal, enquanto que para $m \rightarrow 1$ representa uma ampla distribuição de estruturas de diferentes domínios [16,71,72].

Para derivar a susceptibilidade Dissado e Hill consideraram um sistema que após uma perturbação externa atinge o equilíbrio térmico. Após a remoção desta perturbação o sistema relaxa e este processo deverá originar flutuações térmicas. Com o equilíbrio perturbado o

processo pode ser descrito através da equação da taxa de processo térmico, sob a forma [16,71,72],

$$\frac{dM}{dt} = \nu_E \cosh\left(\frac{B + kT_c M}{kT}\right) \left\{ M - \tanh\left(\frac{B - kT_c M}{kT}\right) \right\} \quad (3.44)$$

com $M_c = M - \tanh[(B - kT_c M)/kT]$ dado pelo comportamento da Lei de Curie-Weiss e transições térmicamente ativadas dadas por $\nu_e = \nu_0 e^{-A/kT}$. Fazendo a média temporal das flutuações térmicas sobre a equação (3.44) pode ser obtido [16,71,72],

$$i(t) = \left\langle \frac{dM}{dt} \right\rangle = -\omega_p \cos(n\pi/2) M_{(0)} \xi^{-n} \psi(t) \quad (3.45)$$

com,

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \frac{\int_0^t e^{-\omega_p(t-t_1)} (t-t_1)^{m-n} t_1^{-m} dt_1}{\int_0^t (t-t_1)^m t_1^{-m} dt_1} = \\ &= e^{-\omega_p t} t^{-n} {}_1F_1(1-m; 2-n; \omega_p t) \frac{\Gamma(1+m-n)}{\Gamma(2-n)\Gamma(1+m)} \end{aligned} \quad (3.46)$$

onde ${}_1F_1(;;)$ é uma função hipergeométrica confluyente. Fazendo a transformada de Fourier da média temporal das flutuações térmicas, equação (3.45), Dissado-Hill obtiveram a função susceptibilidade. A susceptibilidade obtida é dada pela resposta em termos da interação intra-domínio e inter-domínio [16,71,72],

$$\chi(\omega) \propto \left(1 + \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-n} {}_2F_1\left[1-n, 1-m; 2-n; \left(\frac{\omega_p}{\omega_p + i\omega}\right)\right] \quad (3.47)$$

onde ${}_2F_1(;;)$ é uma função hipergeométrica gaussiana. Os limites assintóticos da susceptibilidade de Dissado-Hill [16,71,72], equação (3.47), correspondem à lei de relaxação universal, expressões (3.28) e (3.29) propostas por Jonscher [15].

A função resposta encontrada fornece resultados que concordam com as observações experimentais. As estruturas dos domínios podem ser assim definidas:

- (i) $n = 0, m = 1$; caso limite de Debye (líquidos ideais);
- (ii) $n = 1, m = 0$; caso limite de cristais perfeitos (não há relaxação, sem perdas);

- (iii) $n \rightarrow 0, m \rightarrow 1$; líquidos reais; impurezas intersticiais em sólidos e ferroelétricos
- (iv) $n \approx 1/2, m \approx 1/2$; fluidos (polímeros, líquidos viscosos)
- (v) $n \rightarrow 1, m \rightarrow 0$; cristais reais; impurezas substitucionais em sólidos, polímeros com grande grau de cristalinidade.

A seguir é fornecido, na Tabela 4, um resumo dos limites assintóticos da susceptibilidade de Dissado e Hill.

DOMÍNIO DO TEMPO	DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA
$i(t) \propto t^{-n}$ para $t \ll 1/\omega_p$	$\chi'(\omega) \propto \omega^{n-1}$ para $\omega \gg \omega_p$
$i(t) \propto e^{-\omega_p t}$ para $t \cong 1/\omega_p$	$\chi(\omega) \propto (\omega_p - i\omega)^{-1}$ para $\omega \cong \omega_p$
$i(t) \propto t^{-m-1}$ para $t \gg 1/\omega_p$	$\chi'(\omega) \propto \omega^m$ para $\omega \ll \omega_p$

Tabela 4: Resumo dos Limites Assintóticos.

O fenômeno QDC ou LFD, apontado por Jonscher [17], é caracterizado por um processo de condução, observado em dielétricos dominados por portadores de cargas. No modelo de Dissado-Hill, o tratamento é similar a aproximação feita anteriormente para sistemas dipolares, exceto que agora se trata de sistemas contendo portadores de carga. É importante enfatizar que a diferença entre um processo QDC e um processo de condução DC em regiões de frequências mais baixas. O processo QDC pode ser encontrado em dielétricos dominados por portadores eletrônicos ou iônicos. Como característica deste processo é verificado o aumento progressivo de $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ com o decréscimo da frequência na região abaixo da frequência crítica ω_c (equação 3.33). Por outro lado, o processo de condução DC é caracterizado pelo comportamento,

$$\chi'(\omega) \rightarrow constante \tag{3.48}$$

$$\chi''(\omega) \propto \frac{\sigma_{DC}}{\omega} \tag{3.49}$$

onde σ_{DC} é a condutividade elétrica independente da frequência. Similarmente, para regiões de frequências mais altas a polarização interfacial de Maxwell-Wagner tem sido utilizada para prever o seguinte comportamento:

$$\chi'(\omega) \propto \omega^{-2} \tag{3.50}$$

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{-1} \tag{3.51}$$

onde a razão $\chi''(\omega)/\chi'(\omega)$ é proporcional à frequência. O modelo de Dissado-Hill [17], pelo contrário, considera um sistema onde o movimento dos portadores de cargas dentro de um comprimento de correlação η , formando um único domínio, é cooperativo. Este modelo [17] divide a resposta no comportamento em tempos curtos ou altas frequências, ocorrendo em regiões acima da frequência ω_c (interação intra-domínio), e no comportamento em tempos longos ou baixas frequências, em regiões abaixo de ω_c (interação inter-domínio). Na interação intra-domínio, a resposta em alta frequência do processo QDC apresenta basicamente o mesmo tratamento matemático para o modelo dipolar [17], fornecendo a mesma forma da função susceptibilidade, ou seja, ω^{-n-1} , com o expoente n no intervalo $0 < n < 1$. O expoente n está associado novamente a ordem do domínio, isto é, pequenos valores de n correspondem a um domínio altamente irregular, o qual pode ser causado, por exemplo, pela presença de um íon intersticial. Entretanto, grandes valores de n correspondem a uma estrutura altamente organizada [17].

Por outro lado, a interação inter-domínio é diferente do modelo dipolar, no sentido de que no processo QDC, cargas são fisicamente trocadas entre domínios. Portanto, quando um íon salta para um sítio disponível a uma distância maior do que o tamanho do domínio, é estabelecido um transporte de carga, considerado aqui como um deslocamento de carga efetiva de um domínio doador (ionizado) para um domínio receptor (carregado). Consequentemente, uma variedade de domínio exibindo uma distribuição de domínios ocupados fica estabelecida. Para esta situação, a expressão matemática para a susceptibilidade apresenta o comportamento da lei de potência, sob a forma, ω^{-p} , onde p está no intervalo $0 < p < 1$ [17]. Pequenos valores de p indicam a presença de domínios quase idênticos, enquanto que para grandes valores de p , verifica-se o alargamento da curva de distribuição de domínios. Portanto, o aumento de p implica em flutuações na interação inter-domínio e o conseqüente transporte de carga efetiva sob longas distâncias afetando assim muitos domínios com o transporte realizado. Como no modelo dipolar [16], levando em conta os processos envolvendo as interações intra-domínio e inter-domínios, a susceptibilidade do sistema pode ser expressa como [17]:

$$\chi(\omega) \propto \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right)^{1-n} {}_2F_1 \left[1-n, 1+p; 2-n; \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right) \right] \quad (3.52)$$

onde a frequência ω_c é a transição, no processo QDC, da alta frequência para baixa frequência. Para as regiões de alta e baixa frequência, com relação a ω_c , as formas assintóticas da equação (3.52) são expressas por:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{-p} \quad \text{para} \quad \omega \ll \omega_c \quad (3.53)$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \text{para} \quad \omega \gg \omega_c \quad (3.54)$$

É importante observar que, assim como no modelo dipolar, as formas assintóticas da expressão (3.52) do modelo de Dissado-Hill [17] são preservadas, quando comparadas com o processo QDC de Jonscher [15]. A equivalência entre as notações dos expoentes n e p de Dissado-Hill [17] com os expoentes n_1 e n_2 do modelo de Jonscher [15] são relacionadas por:

$$p = 1 - n_2 \quad (3.55)$$

$$n = n_1 \quad (3.56)$$

3.4.6 - Modelo de Weron

Um modelo estocástico para a resposta dielétrica universal foi recentemente proposto. Ele é baseado no fato de que os dipolos individuais e os meios nos quais estes estão inseridos não permanecem independentes durante o processo de relaxação. De acordo com este modelo a função resposta dielétrica é expressa por [73-76],

$$\phi(t) = \phi_0 \alpha \omega_p (\omega_p t)^{\alpha-1} \left[1 + k (\omega_p t)^\alpha \right]^{-(1+k)/k} \quad (3.57)$$

onde ϕ_0 é uma constante da função resposta $\phi(t)$ e k é um número real positivo. Para o limite de tempos pequenos, a equação (3.57) assume a forma,

$$\phi(t) \cong (\omega_p t)^{\alpha-1} = (\omega_p t)^{-n} \quad (3.58)$$

onde $n = 1 - \alpha$, com n no intervalo $0 < n < 1$. Para o limite de tempos longos, obtém-se,

$$\phi(t) \cong (\omega_p t)^{-(\alpha+k)/k} = (\omega_p t)^{-m-1} \quad (3.59)$$

onde $m = \alpha/k$, pertencendo ao intervalo $0 < m < 1$ se $\alpha < k$.

Portanto, a equação (3.59) concorda em ambos os limites com a lei universal de potência, e os respectivos expoentes podem ser relacionados por [73-76],

$$m = \frac{(1-n)}{k} \quad (3.60)$$

onde $k > 1 - n$ e $0 < n < 1$. No modelo estocástico de Weron [73-76], o comportamento dos parâmetros n e m nas regiões de alta e baixa frequência apresentam uma relação diferente quando comparado com o modelo de domínios de Dissado-Hill [15,16].

NOME	FUNÇÃO	PARÂMETROS
Debye (1929)	$\chi(\omega) \propto \frac{1}{1 + i \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)}$	—
Cole-Cole (1941)	$\chi(\omega) \propto \frac{1}{1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-\alpha}}$	$0 < \alpha < 1$
Davidson e Cole (1951)	$\chi(\omega) \propto \frac{1}{\left(1 + i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^\beta}$	$0 < \beta < 1$
Havriliak e Negami (1966)	$\chi(\omega) \propto \frac{1}{\left[1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-\alpha} \right]^\beta}$	$0 < (\alpha, \beta) < 1$
Funções de Distribuição: Frohlich 1955, Macdonald 1963	$\chi(\omega) = \int_0^\infty \frac{f(\tau)}{(1 + i\omega\tau)} d\tau$	—
Jonscher (1970) Processo Dipolar	$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{\left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{-m} + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-n}}$	$0 < (m, n) < 1$
Jonscher (1970) Processo QDC	$\begin{aligned} \chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_2-1} & \text{ para } \omega \ll \omega_c \\ \chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_1-1} & \text{ para } \omega \gg \omega_c \end{aligned}$	$0 < (n_1, n_2) < 1$
Dissado-Hill (1980) Processo Dipolar	$\chi(\omega) \propto \left(1 + \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-n} {}_2F_1 \left[1-n, 1-m, 2-n; \left(\frac{\omega_p}{\omega_p + i\omega} \right) \right]$	$0 < (n, p) < 1$
Dissado-Hill (1980) Processo QDC	$\chi(\omega) \propto \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right)^{1-n} {}_2F_1 \left[1-n, 1+p, 2-n; \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right) \right]$	$0 < (n, p) < 1$

Tabela 5: Resumo dos principais resultados de modelos para os dielétricos.

Para os casos tipicamente observados é encontrado $1-n < k \leq 1$, então, $1-n \leq m < 1$. O caso em que $k = 1$, $m = 1-n$ é válida a função Cole-Cole [62]. Ainda, $k = 1-n$, $m = 1$, corresponde à função Davidson-Cole [63]. Se $k > 1$, então $0 < m < 1-n$, correspondendo a poucos casos de dados experimentais observados.

Na Tabela 5 é mostrado um resumo dos modelos de relaxação previamente descritos.

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Surgiram muitas propostas de modelos empíricos e fenomenológicos para explicar o comportamento dos materiais dielétricos. Debye [59] partiu de conceitos físicos bem estabelecidos na época que eram conhecidos no estudo da orientação média dos momentos de dipolos magnéticos. Depois se utilizou uma distribuição de tempos de relaxação para descrever o processo de relaxação macroscópica. Devem ser destacados os estudos de Gross e colaboradores dando interpretações teóricas para o comportamento de dielétricos reais e outros sistemas físicos lineares, como a viscoelasticidade [58,77-79]. No entanto, o uso de funções empíricas, com parâmetros de ajuste, para descrever o comportamento dos dielétricos continuaram a ser usadas por algum tempo. Passaram-se cinco décadas após o modelo de Debye para surgir a teoria de Dissado-Hill [16,17], a qual fornece interpretação para o comportamento de dielétricos usando a física de interação de muitos corpos. É importante enfatizar que o modelo de Debye despreza a interação entre os dipolos e a rede. Por outro lado, o modelo de Dissado-Hill aborda o comportamento dielétrico num caráter intermediário entre o tratamento microscópico e macroscópico. A susceptibilidade obtida consegue explicar satisfatoriamente vários resultados experimentais obtidos [16,17,71,72].

VISCOELASTICIDADE LINEAR

4.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

VISCOELASTICIDADE linear pode ser descrita, geralmente, em termos do comportamento de dois materiais ideais: os líquidos viscosos e os sólidos elásticos. Materiais elásticos têm a propriedade de armazenar energia obtida de forças externas sem dissipá-la, e, os fluidos viscosos sob um estado de estresse hidrodinâmico apresentam a capacidade de dissipar energia [2].

Os materiais poliméricos podem apresentar todas as propriedades intermediárias entre um sólido elástico e um líquido viscoso; quando eles sofrem deformação parte da energia é armazenada como energia potencial e parte é dissipada. O comportamento da viscoelasticidade linear no tempo, em termos da relação da tensão mecânica σ , e da deformação e , pode ser expressa por [2,19]

$$\sigma = Ge + \eta \frac{de}{dt} \quad (4.1)$$

onde G é o módulo de elasticidade e η é a viscosidade.

Em 1876, Boltzmann no estudo do comportamento de materiais sob estresse mecânico propôs uma função denominada fluência, a qual está associada com a “história” do material [19,79]. Além disso, Boltzmann assumiu que cada incremento de deformação contribui para a

deformação total, sendo, portanto, a superposição linear de todas as contribuições envolvidas [79].

Uma mudança dependente do tempo na resposta do sistema, devido à uma ou mais excitações do tipo função degrau, conforme mostrado na Figura 4.1, denominada fluência, é definida como,

$$e(t) = \sum_{i=1} \Delta\sigma_i J(t - \tau_i) \quad (4.2)$$

onde J é a compliância, definida como o inverso do módulo de elasticidade, $J(t) = 1/G(t)$.

Figura 4.1 : Representação gráfica do comportamento de um sólido viscoelástico linear submetido a fluência [80]

De acordo com Boltzmann [19], a função $e(t)$ deve levar em conta as contribuições passadas até o instante presente. Em outras palavras, a deformação total no instante atual é a superposição linear de todas as contribuições passadas, ou seja, os materiais viscoelásticos têm memória. Portanto, a equação (4.2) tem a forma [19],

$$e(t) = J_0 + \int_{-\infty}^t J(t - \tau) d\sigma(\tau) \quad (4.3)$$

onde J_0 é a resposta elástica instantânea no meio. A equação (4.3) é consequência do Princípio de Superposição de Boltzmann e por isso os sólidos viscoelásticos são frequentemente chamados de materiais de memória remanescente [19,79].

Na análise do comportamento de sistemas, quando submetidos a esforços periódicos, é necessário o emprego do módulo complexo para a caracterização de propriedades dinâmico-mecânica de materiais viscoelásticos, sendo expresso por [18],

$$\sigma(t) = e_0 \left\{ G'(t) - iG''(t) \right\} e^{-i\omega t} \tag{4.4}$$

A resposta da deformação sob estresse harmônico, considerando a resposta no domínio da frequência, pode ser expressa pelo módulo complexo $G^*(\omega)$ definido como [18,83],

$$G^*(\omega) = G'(\omega) - iG''(\omega) = \int_0^\infty J(t) e^{-i\omega t} dt \tag{4.5}$$

O módulo complexo é uma função do tempo ou da frequência, e da temperatura. Nos materiais com propriedades viscoelásticas os resultados obtidos a temperatura constante podem ser superpostos com os resultados do módulo complexo realizados em diferentes temperaturas. O processo é realizado, deslocando-se as curvas de relaxação ao longo do tempo ou frequência a fim de compor uma curva universal. Para materiais poliméricos, o fator de deslocamento a_T , descrito por Williams-Landel-Ferry [19], também conhecida por equação WLF, tem a forma,

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \tag{4.6}$$

onde T_g é a temperatura de transição vítrea do polímero e C_1 e C_2 são constantes.

4.2 MODELOS FENOMENOLÓGICOS

Um procedimento adotado é descrever o comportamento viscoelástico dos polímeros em termos de modelos fenomenológicos, envolvendo molas elásticas ideais e cilindros viscosos com amortecimento [19].

Figura 4.2 : Representação de modelos mecânicos idealizados: (a) modelo proposto por Maxwell e (b) modelo proposto por Kelvin-Voigt [80]

No modelo mecânico de Maxwell considera-se uma mola ideal em série com um cilindro ideal (Figura 4.2a). A dependência do módulo complexo de elasticidade $G^*(\omega)$ com a frequência é dada por [19],

$$G^*(\omega) = G_0 \frac{i\omega\eta}{(1+i\omega\tau)} \quad (4.4)$$

sendo $\tan\delta = 1/\omega\tau$ a tangente de perdas, onde η é a viscosidade e τ é o tempo de relaxação.

O modelo de Kelvin-Voigt considera uma mola ideal em paralelo com um cilindro ideal (Figura 4.2b), com o módulo complexo de compliância $J^*(\omega)$ expresso por [19],

$$J^*(\omega) = J_0 \frac{(1-i\omega\tau)}{(1+\omega^2\tau^2)} \quad (4.5)$$

onde $\tan\delta = \omega\tau$.

Os modelos de Maxwell e de Kelvin-Voigt são ideais, no entanto, materiais viscoelásticos reais exibem um largo espectro de tempos de relaxação ou retardação. Para explicar o comportamento do largo espectro de relaxação ou retardação, estes modelos têm sido estendidos a fim de incluir um certo número de elementos discretos. Como resultado, uma distribuição discreta de tempos de relaxação e retardação têm sido utilizadas [19]. Neste caso, o modelo generalizado de Maxwell com espectro discreto é dado por,

$$G(t) = \sum_{j=1}^n G_j e^{-t/\tau_j} \quad (4.6)$$

Por outro lado, o modelo de Kelvin-Voigt com espectro discreto é dado por,

$$J(t) = \sum_{j=1}^n J_j \left(1 - e^{-t/\tau_j} \right) \quad (4.7)$$

onde n é o número de elementos de Maxwell ou Kelvin-Voigt, cada um com um tempo de relaxação ou retardação, τ_j . Estes modelos podem ser resolvidos incluindo um número infinito de elementos discretos, conduzindo o modelo a um espectro contínuo de relaxação e retardação. Portanto, para um modelo generalizado de Maxwell com um espectro contínuo, tem-se [19,80],

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad (4.8)$$

onde G_e é o módulo no equilíbrio em $\tau \rightarrow \infty$, e $H(\tau)$ é o espectro de relaxação.

Figura 4.3 : Representação de modelos mecânicos generalizados: (a) modelo proposto por Maxwell e (b) modelo proposto por Kelvin-Voigt [80]

Por outro lado, o modelo generalizado de Kelvin-Voigt com um espectro contínuo é expresso por [19,80],

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau + \frac{1}{\eta_0} \quad (4.9)$$

onde J_g é a compliância instantânea para $\tau = 0$, η_0 é a viscosidade a um valor de fluxo constante e $L(\tau)$ é o espectro de retardação. Como ambos os modelos assumem que cada relaxação ou retardação é um processo ideal, é necessário ter alguma cautela nas suas aplicações.

É estabelecido que movimentos moleculares podem ocorrer através de processos termicamente ativados. A nível macroscópico, através de uma mudança entre duas posições de equilíbrio, um modelo de potencial unidimensional pode, em geral, explicar o comportamento da relaxação dos polímeros. Pode ser mostrado que o tempo de relaxação apresenta a dependência com a temperatura sob forma [3,19],

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad (5.0)$$

onde E é a energia de ativação e $\tau_0 = 1/(2f_0)$, sendo f_0 a frequência de salto através de um potencial unidimensional. A equação (5.0) é também conhecida como relação de Arrhenius, a qual define o tempo de relaxação como o inverso da taxa com que ocorrem os saltos a nível molecular [3,19].

Deve ser observado que o formalismo matemático usado na relaxação viscoelástica linear e na relaxação dielétrica são fundamentalmente os mesmos, podendo ser destacado os estudos realizados por Gross e colaboradores [79]. Neste sentido, foi mostrado por Dissado e Hill que a relaxação nos materiais elásticos e viscoelásticos é um processo cooperativo [81], envolvendo interações de muitos corpos, com analogias com a relaxação dielétrica, especificamente no comportamento Quasi-DC nos dielétricos contendo cargas livres, como visto anteriormente [17]. A forma da função resposta espectral da compliância é expressa, de acordo com Dissado-Hill, por [81],

$$F(\omega) = F_0 \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{-(1-n)} {}_2F_1 \left[1-n, 1-m; 2-n; \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{-1} \right] \quad (5.1)$$

e a função compliância é dada por,

$$J^*(\omega) = J_0 F(\omega) + J(\infty) \quad (5.2)$$

onde F_0 é uma constante normalizada com $F(\omega = 0)$.

4.3 MODELOS MOLECULARES

Os modelos fenomenológicos para a relaxação viscoelástica de polímeros procuram explicar o comportamento viscoelástico considerando a matéria como uma “caixa preta” excitada por funções fluência, acompanhado de reações descritas por funções resposta idealizadas [19,80]. Por outro lado, os modelos moleculares visam levar em conta a relaxação viscoelástica dos polímeros em termos de sua estrutura molecular, como no estudo detalhado realizado por McCrum e colaboradores [19]. De qualquer maneira, estes modelos consideram que os fatores que afetam as propriedades mecânicas dos polímeros envolvem as interações que ocorrem entre as cadeias poliméricas, a flexibilidade das cadeias e o espaçamento de

grupos moleculares. A flexibilidade das cadeias está ligada com os movimentos moleculares, oriundos de processos termicamente ativados (Figura 4.4).

Figura 4.4: Representação: (a) dos principais modos de mobilidade molecular e (b) movimento virabrequim ou crankshaft[3].

Os principais modos de movimentos moleculares são: (i) movimentos de ponto de ramificação; (ii) rotação de grupos laterais; (iii) movimento de manivela das cadeias ou (“crankshaft”); (iv) movimento segmental e (v) movimento característico dos cristalitos.

Muitos parâmetros físicos como o módulo de elasticidade, calor específico e índice de refração, irão exibir transições em determinadas temperaturas (Figura 4.5).

Figura 4.5: Comportamento generalizado mostrando a dependência com a temperatura de propriedades físicas complexas de polímeros [3]

Em polímeros amorfos a transição primária está associada com a transição vítrea, T_g , sendo denominada de transição α . Acima da T_g movimento de grande escala de cadeias principais e cadeias poliméricas vizinhas pode ocorrer. Abaixo de T_g o volume livre diminui para um valor crítico no qual o movimento segmental é extremamente difícil. As transições secundárias são denominadas por $\beta, \gamma, \dots$, em ordem decrescente de temperatura de transição. O movimento manivela envolve rotações em torno de ligações C–C e apresenta uma temperatura de transição mais baixa em relação a transição α . A relaxação γ ocorre a uma temperatura mais baixa.

4.4 RELAXAÇÕES OBSERVADAS NO POLIETILENO

As propriedades mecânicas do polietileno são determinadas, principalmente, pelas regiões amorfas. O polietileno apresenta uma temperatura de fusão relativamente baixa, em torno de 115 °C, e as transições α, β e γ à 1kHz ocorrem em torno das temperaturas de 77 °C, -13 °C e -113 °C, respectivamente. Entretanto, diferentes resultados e interpretações podem ser encontrados na literatura como pode ser visto na Tabela 6.

Referência	Temperatura de Transição (C ⁰)					Técnica de Medida
	δ	γ	β	α	α'	
Wada (1961)	—	-133	-33	—	—	Mec./Diel.
McCrum e col. (1967)	—	-125	-15	70	—	Mec.
Ranicar e col. (1972)	—	-140	-26	—	—	Diel.
Kashiwabara (1964)	—	-133	-33	—	—	Diel.
Ashcraft e col. (1976)	—	-103	-4	37	—	Diel.
Fischer e col. (1976)	—	-133	-28	—	—	Diel.
Das-Gupta e col. (1978)	—	-135	-70	—	—	Diel.
Popli e col. (1984)	—	—	-40~10	30~120	30~120	Mec.
Kalika e col. (1999)	—	-150~-120	-40~10	30~120	30~120	Mec.
Stachurski e col. (1969)	—	-150~-120	-40~10	30~120	30~120	Mec.
Tanaka e Colab. (1973)	—	—	—	30~120	30~120	Mec.

Tabela 6: Relaxações Moleculares Observadas no Polietileno [87].

A relaxação α tem sido atribuída a movimentos na fase cristalina (região cristalina intraesferulítica). Diversos trabalhos mostram a ocorrência de uma pré-relaxação α , denominada de relaxação α' , e tem sido sugerido que este mecanismo está associado ao movimento de cadeias amorfas entre lamelas (região interesferulítica). A relaxação β é devida a movimentos primários na fase amorfa, possivelmente associada a movimentos de ramificações de cadeias. A relaxação γ pode estar ligada com a combinação de processos, sendo relacionados com a migração de defeitos e movimentos de reorientação da fase amorfa (movimentos manivela ou “crankshaft”) [3]. Experimentalmente, uma das maneiras usuais de determinar as transições α , β e γ , é feita através da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA). Na Figura 4.6 é mostrado o comportamento dinâmico-mecânico típico para o polietileno, ou seja, as partes real $G'(T)$ (módulo de armazenagem) e imaginária $G''(T)$ (módulo de perda) do módulo complexo $G^*(T)$.

Figura 4.6: Curvas típicas obtidas pela técnica de DMA para o polietileno, mostrando as dependências com a temperatura de: (a) módulo elástico ou armazenagem (G') e (b) módulo de perdas (G'').

Vários métodos experimentais têm sido utilizados para caracterizar a relaxação α em termos de movimentos ocorridos na região cristalina do polímero [18,19,80]. Estudos realizados por Kline e colaboradores [84], além de Stachursky e colaboradores [85], têm concordado que a incidência de ramificações aumenta a intensidade do pico de relaxação β , a qual pode ser atribuída ao movimento de difusão de segmentos de cadeias amorfas contendo pontos de ramificação. Os pontos de ramificação aumentam o volume livre do polímero, facilitando o processo de deslocamento dos segmentos de cadeia. Kline e colaboradores [84], têm demonstrado que a posição do pico da relaxação α desloca-se para temperaturas

menores com o aumento das ramificações. Por outro lado, Stachursky e colaboradores [85], demonstraram que a relaxação α não é suscetível ao aumento das ramificações das cadeias moleculares.

Medidas de relaxação mecânica podem geralmente ser corroboradas por experimentos de relaxação dielétrica [43,81,89]. Estudos dielétricos indicam relaxações próximas àquelas de medidas mecânicas. Em ambos os experimentos, mecânico e dielétrico, a localização da relaxação α depende do empacotamento das lamelas no cristal. A relaxação β é equivalente à transição vítreo-borrachosa em polímeros amorfos, portanto, pode ser considerada insignificante em polímeros altamente cristalinos. A relaxação γ é muito pequena em materiais com elevada cristalinidade. No entanto, como a temperatura da relaxação γ está abaixo da temperatura de transição vítrea, somente são permitidos movimentos de pequena escala em regiões amorfas sendo, portanto, requerido uma modesta energia de ativação [19]. Nos trabalhos publicados por Shatzki e Boyd [19,82], tem sido proposto que as relaxações abaixo de T_g envolvem a rotação simultânea em torno de 1 a 7 ligações, as quais movem-se como uma manivela.

Boyd [82] tem atribuído a relaxação do polietileno em -80°C à temperatura de transição vítrea (T_g), onde $0,5 < (T_g/T_m) < 0,67$. Um estudo realizado por Willbourn [19] considerou que a transição vítrea pode ser devida aos movimentos de maior escala em relação ao estado em que se encontravam (com baixa mobilidade ou congelados) adquiridos pelas cadeias nesta temperatura.

Nos estudos feitos pelo grupo de Tanaka [19], concluiu-se que a relaxação mecânica α pode ser dividida em dois processos, um ocorrendo à altas temperaturas (α), o qual está associado a movimentos intracristalinos, e outro à menores temperaturas (α'), que envolve um movimento interlamelar no contorno de grão. Takayanagi e Kawai [19], têm atribuído a relaxação α' ao movimento ocorrido no contorno de grão dos cristais. Por outro lado, nos trabalhos de McCrum e colaboradores [19], o mecanismo de relaxação α' pode estar associado a um processo de deslizamento no contorno de grão interlamelar. Nas interpretações feitas por Woo e colaboradores [19], foi considerado que a relaxação mecânica α' , que ocorre à aproximadamente 30°C , pode estar associada com a distribuição do tamanho dos cristais.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos considerando modelos fenomenológicos para descrever a relaxação viscoelástica de polímeros tentam explicar o seu comportamento considerando a matéria como uma “caixa preta”. Estes modelos descrevem o comportamento viscoelástico através de funções resposta idealizadas. Com a evolução dos conceitos da termodinâmica e mecânica estatística, além dos avanços experimentais, surgiram os modelos moleculares, visando levar em conta a relaxação viscoelástica dos polímeros em termos da estrutura molecular [18,19,83].

Atualmente, deve ser reconhecido os esforços teóricos em muitos trabalhos publicados sobre propriedades viscoelásticas de polímeros. Do ponto de vista teórico, muitos modelos têm se limitado a explicar o comportamento de poucos materiais e sob determinadas condições experimentais. Particularmente, o polietileno tem se mostrado complexo quanto às propriedades viscoelásticas. Além disso, uma diversidade de resultados experimentais, interpretações sobre o estudo das relaxações e processos termicamente ativados, são encontrados na literatura e ilustrados na Tabela 6 [18,19,80,84,85]. Ainda que avanços significativos tenham sido observados no estudo das propriedades viscoelásticas do polietileno, refinamentos de modelos existentes assim como novos modelos teóricos ainda são necessários.

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 AMOSTRAS

A MOSTRAS utilizadas para o envelhecimento acelerado em laboratório são comercialmente disponíveis sob a forma de cabos coaxiais de potência. Isolados em polietileno reticulado (XLPE), classe de tensão 15 kV, estes cabos são normalmente empregados em redes subterrâneas de distribuição de energia elétrica.

Figura 5.1 Aspecto físico da amostra de cabo isolado em XLPE, onde: A-condutor em alumínio, B-camada semicondutora interna, C-XLPE, D-camada semicondutora externa, E-blindagem metálica e F-camada protetora em PVC.

As dimensões das amostras de cabo com isolamento em XLPE, assim como outros detalhes adicionais do aspecto físico, podem ser observados na figura 5.2.

Figura 5.2 Aspecto físico de amostra de cabo isolado em XLPE, onde são mostradas suas dimensões.

Um conjunto de sete pedaços de cabos isolados em XLPE não envelhecidos foram cortados em cerca de 2 m de comprimento. Um pedaço não envelhecido foi utilizado como padrão e os outros seis pedaços foram submetidos gradualmente ao envelhecimento acelerado em laboratório. Além disso, foram utilizados cabos coaxiais isolados em XLPE, classe de tensão 15 kV, envelhecidos em campo. Os cabos envelhecidos em campo permaneceram durante 25 anos em operação na rede subterrânea da cidade de Curitiba, sendo retirados após ter sido detectada a sua falha. Devido às condições de elevada umidade relativa do ar, geralmente encontrada na cidade de Curitiba, os cabos quando estão em operação permanecem totalmente ou parcialmente imersos em água. Deve ser observado que foram retiradas amostras próximas da região em que ocorreu a ruptura dielétrica (Figura 5.3).

Figura 5.3 Detalhes de cabo isolado em XLPE envelhecido em campo durante 25 anos e retirado após ter sido detectada a sua falha. No detalhe central é mostrado o ponto de falha.

Cabe ainda salientar que tanto as amostras envelhecidas em campo como em laboratório, foram produzidas por um único fabricante, e que em suas respectivas épocas de fabricação foram empregadas diferentes tecnologias. Além disso, as condições no envelhecimento em campo não são fielmente reproduzidas em laboratório. No entanto, optou-se em considerar as amostras envelhecidas em campo como padrão extra, o qual constitui um perfil de envelhecimento que, provavelmente, pode ser encontrado em campo.

5.2 SISTEMA DE ENVELHECIMENTO ACELERADO

Para realizar o processo de envelhecimento acelerado em laboratório, foi projetado e desenvolvido um Sistema de Envelhecimento Acelerado (SEA).

Figura 5.4 Diagrama esquemático do SEA utilizado para envelhecimento acelerado em laboratório de pedaços de cabos isolados em XLPE.

O projeto consiste basicamente de um amplificador de alta tensão (marca Trek modelo 662-663), amplitude máxima de ± 20 kV, um gerador de sinais de 1 kHz, sistema de aquecimento controlado por sensor termopar, câmaras de envelhecimento em aço inox e sistema geral de controle.

Figura 5.5: Na foto superior é mostrado o sistema utilizado para envelhecimento acelerado em laboratório de cabos isolados em XLPE e, na foto inferior, os detalhes da câmara de envelhecimento em aço inox [8,9].

Pedaços de cabos não envelhecidos foram dispostos em câmaras de envelhecimento especialmente desenhadas em aço inox. Os cabos permanecem em câmaras imersos em solução salina, contendo NaCl – 1 molar, e submetidos à diferença de potencial AC da ordem de ± 20 kV e frequência de 1 kHz . Além disso, a solução salina e os pedaços de cabo podem ser aquecidos usando uma resistência blindada em aço inox, com potência de 2500 W. O nível da solução é controlado através de um sensor fotoelétrico, o qual mantém os pedaços de cabo sempre imersos durante todo o processo de envelhecimento (Figuras 5.4 e 5.5)[8,9]. A temperatura nas câmaras é medida através de um termopar tipo-J (Fe-Cu) e seu valor pode ser

mantido constante usando um controlador de temperatura. As dimensões das câmaras de aço e as resistências de aquecimento podem ser visualizadas nas Figuras 5.5-5.7.

Figura 5.6 Câmara de aço inox especialmente projetada para envelhecimento acelerado em laboratório de amostras de cabos isolados em XLPE.

Durante o processo de envelhecimento em laboratório, os pedaços de cabo permaneceram em solução salina de NaCl - 1M e tensão de ± 20 kV a 1 kHz, onde são submetidas às condições: (i) temperatura ambiente (RT), (ii) 50 °C e (iii) 90 °C. Além disso, deve ser observado que as amostras a serem envelhecidas em laboratório não foram tratadas termicamente.

Figura 5.7 Dimensões da câmara de aço inox para envelhecimento acelerado em laboratório de cabos isolado em XLPE.

As amostras são retiradas gradualmente das câmaras a cada 500 horas para medidas em laboratório (Tabela 7). É importante observar que a temperatura de envelhecimento acelerado foi escolhida levando em conta as condições que normalmente ocorrem em campo. Para os

cabos envelhecidos em campo, a temperatura de operação próxima do condutor central é de, aproximadamente, 90°C e na região externa permanece sob temperatura ambiente (normalmente na cidade de Curitiba $\approx 22^{\circ}\text{C}$) [8,9]. Após serem retiradas das câmaras de envelhecimento, os pedaços de cabos são cuidadosamente limpos com água destilada e preparados para serem cortados tangencialmente. Uma nova sistemática para cortes tangenciais de cabos isolados em XLPE foi desenvolvida, sendo esquematicamente mostrada a seguir [8,9].

Figura 5.8 Esquema de corte tangencial de amostras de cabos isolados em XLPE [8,9]

Do processo de corte dos cabos foram produzidos filmes de XLPE com espessura aproximadamente $150\text{ }\mu\text{m}$. Esses filmes foram cortados da região próxima à camada semicondutora externa até atingir a camada semicondutora interna [8,9].

Figura 5.9 Detalhe dos filmes de XLPE: à esquerda, cortada tangencialmente e, à direita, uma amostra com eletrodo de alumínio depositado sob alto vácuo [8,9].

Após o processo de corte tangencial, os filmes foram cuidadosamente limpos com álcool isopropílico. Definiu-se, a distância $r = r' - r_0$, onde r_0 é a distância do centro do condutor até a região mais interna do XLPE e r' localiza a distância do centro do condutor a uma determinada região do XLPE. Para o estudo foram consideradas três regiões distintas dos cabos, veja Tabela 7, assim definidas:

- (i) região externa, mais próxima da camada semicondutora externa ($r \cong 6 \text{ mm}$),
- (ii) região média, posição intermediária ($r \cong 3 \text{ mm}$),
- (iii) região interna, mais próxima da camada semicondutora interna ($r \cong 0 \text{ mm}$).

Amostra/código	Tempo de Envelhecimento	Temperatura de Envelhecimento ($^{\circ}\text{C}$)	Posição em Profundidade
Não Envelhecida	—	—	—
CSRE	25 anos	—	Externa
CSRM	25 anos	—	Média
CSRI	25 anos	—	Interna
500RTE	500 horas	RT	Externa
500RTM	500 horas	RT	Média
500RTI	500 horas	RT	Interna
1000RTE	1000 horas	RT	Externa
1000RTM	1000 horas	RT	Média
1000RTI	1000 horas	RT	Interna
*500T50E	*500 horas	*50	*Externa
*500T50M	*500 horas	*50	*Média
*500T50I	*500 horas	*50	*Interna
*1000T50E	*1000 horas	*50	*Externa
*1000T50M	*1000 horas	*50	*Média
*1000T50I	*1000 horas	*50	*Interna
500T90E	500 horas	90	Externa
500T90M	500 horas	90	Média
500T90I	500 horas	90	Interna
1000T90E	1000 horas	90	Externa
1000T90M	1000 horas	90	Média
1000T90I	1000 horas	90	Interna

Tabela 7 : Amostras

* Amostras adicionais que compõem os dados das curvas de envelhecimento acelerado da seção 6.2, capítulo VI.

Em seguida, eletrodos de alumínio foram depositados em ambas as faces das amostras, com 33 mm de diâmetro sob alto vácuo (aproximadamente 10^{-6} Torr), através de uma evaporadora (marca Edwards, modelo Auto 306). Depois de receberem eletrodos, as amostras foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar em torno de 50 % à temperatura de 22 °C, após este procedimento, medidas dielétricas foram realizadas [25].

É importante considerar que, adicionalmente, escolheu-se uma temperatura intermediária de 50 °C para envelhecimento de cabos de XLPE. A mesma metodologia empregada anteriormente para envelhecimento em laboratório foi aplicada nessas amostras. Após o envelhecimento, os cabos foram cortados na forma de filmes (Figura 5.8), e seus dados experimentais foram utilizados para compor as curvas de envelhecimento acelerado, que serão discutidas mais tarde no capítulo VI.

5.3 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA

Medidas dielétricas foram realizadas usando uma câmara especial de aço inox, conforme pode ser observado na Figura 5.10. As dimensões da câmara de aço são de 265 mm de altura e 145 mm de diâmetro.

Figura 5.10 Câmara de aço inox blindada especialmente desenvolvida para medidas dielétricas [25].

Há uma resistência elétrica interna que permite aquecer a amostra à temperatura de até 200 °C. A câmara também apresenta a possibilidade de trabalhar com temperaturas baixas com a inserção de nitrogênio líquido, bem como introduzir uma atmosfera inerte, ou ainda,

trabalhar-se sob alto vácuo. Dentro da câmara de aço, o contato elétrico com a amostra é feito através de eletrodos de latão sem qualquer ligação com a massa da câmara que garante a blindagem eletromagnética da amostra.

As medidas de corrente de carga, I_c , sob tensão elétrica e a corrente de descarga, I_d , em curto circuito das amostras de XLPE foram realizadas em câmara de aço (Figura 5.10), com a temperatura ambiente em torno de 22 °C e umidade relativa em torno de 50 %. As amostras são submetidas a um campo elétrico de 2 kV/mm produzido por uma fonte DC estabilizada Hewlett Packard HP, modelo 6521. As medidas das correntes de carga e descarga foram feitas utilizando-se um eletrômetro Keithley, modelo 617. Os dados obtidos das medidas de corrente de carga e descarga são registrados em um computador através de uma placa de aquisição de dados GPIB. A medida de corrente de carga é feita durante um período de 16 h, após o qual o campo é removido e a corrente de descarga é registrada de forma similar a da corrente de carga por 1 hora [8,9,12,25].

Figura 5.11 Diagrama esquemático representando o sistema de medida das correntes de carga e descarga realizadas nas amostras de XLPE [25].

É importante observar que erros estimados da ordem de 6 % podem ser introduzidos na medida do tempo de aquisição via GPIB-computador. Além disso, outros erros podem estar presentes devido aos cabos de medida utilizados. Entretanto, deve ser considerado que as medidas dielétricas obtidas não são absolutas e, portanto, a análise de dados experimentais é realizada, comparativamente, em relação ao comportamento dielétrico da amostra de XLPE não envelhecida [25].

As medidas de capacitância e condutância em função da frequência nas amostras de XLPE foram feitas através de uma ponte de capacitância de precisão, do tipo Schering, da General Radio, modelo 1621 [12,25]. A ponte de capacitância foi usada para determinar os valores de capacitância e condutância, e opera no intervalo de frequência entre 10 Hz a 10^5 Hz. A câmara contendo a amostra é conectada à ponte através de cabos blindados de baixa capacitância.

Figura 5.12 Detalhe da ponte General Radio, com a qual as medidas de capacitância e condutância foram realizadas [25].

Os dados de espectroscopia dielétrica das amostras de XLPE foram obtidos através das medidas de capacitância e condutância e os valores das partes real, $\varepsilon'(\omega)$, e imaginária, $\varepsilon''(\omega)$, da permissividade complexa, $\varepsilon(\omega)$, são calculados através das relações:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad (5.1)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{S(\omega)}{\omega C_0} \quad (5.2)$$

onde C é a capacitância medida, S é a condutância medida e C_0 é a capacitância geométrica, definida como:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (5.3)$$

onde A , d e ϵ_0 são, respectivamente, a área da amostra, a espessura e a permissividade no vácuo.

Para se obter a permissividade no intervalo de 5×10^{-2} Hz a 10 Hz, a componente em fase da corrente em função da frequência foi medida através de um amplificador lock-in marca Stanford Research Systems SR, modelo SR 830. Na Figura 5.13 é ilustrado o processo de medida da permissividade através do lock-in.

Figura 5.13 Diagrama esquemático do circuito de medida da corrente em fase e fora de fase com o lock-in. O lock-in mede a tensão gerada pela corrente através da amostra sobre o resistor de entrada do lock-in ($10 \text{ M}\Omega$, cujo valor é desprezível em relação a resistência da amostra) [25].

Os valores de $\epsilon''(\omega)$, da permissividade complexa, $\epsilon(\omega)$, foram obtidos através das medidas com lock-in utilizando a relação,

$$\epsilon''(\omega) = \frac{d}{2\pi\epsilon_0 AV\omega} I'(\omega) \quad (5.4)$$

onde A , d , V e $I'(\omega)$ são, respectivamente, a área da amostra, a espessura, a amplitude do sinal de 1 V e a componente real da corrente em função da frequência.

A permissividade elétrica imaginária, $\epsilon''(\omega)$, no intervalo de frequência de 10^{-5} Hz a 10^{-2} Hz é calculada através do transiente da corrente de descarga I_d , utilizando a aproximação de Hamon [70], equação (3.36). Os valores de $\epsilon'(\omega)$ são obtidos numericamente através das relações de Kramers-Krönig, equações (3.15) e (3.16).

Usando as equações (3.17) - (3.19), os valores das partes real $\chi'(\omega)$ e imaginária $\chi''(\omega)$ da susceptibilidade complexa $\chi(\omega)$ podem ser calculados a partir dos valores medidos das partes real $\varepsilon'(\omega)$ e imaginária $\varepsilon''(\omega)$ da permissividade complexa. Assim, a apresentação gráfica dos dados experimentais, no intervalo de 10^{-5} Hz a 10^5 Hz, será feita em termos dos valores da parte real e imaginária da susceptibilidade em função da frequência, em escala *log-log*.

Foram feitas tentativas de se utilizar técnicas mais recentes, tais como analisadores de impedância. Entretanto, o XLPE tem apresentado baixa permissividade e baixa perda dielétrica e os erros observados com o uso de tais equipamentos (por exemplo, o Solartron modelo SI 1260 com interface de impedância) foram de tal ordem que impossibilitaram o seu uso. Resultados prévios obtidos em amostras de LDPE e XLPE têm mostrado que a resposta obtida com a ponte de capacitância-condutância forma um padrão, em torno do qual oscilam os dados experimentais obtidos com o analisador de impedância [25].

5.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

No estudo do comportamento viscoelástico do XLPE foram feitas medidas de Análise Dinâmico-mecânica (DMA), usando o equipamento da marca Netzsch, modelo DMA242C. A Figura 5.14 mostra um diagrama indicando o princípio de funcionamento do DMA.

Figura 5.14 Diagrama esquemático do equipamento de Análise Dinâmico-mecânica DMA 242C [88].

As amostras foram cortadas nas dimensões: 4,8 mm de largura, 10 mm de comprimento e 150 μm de espessura no sentido longitudinal de extrusão do cabo.

As amostras de XLPE foram submetidas ao modo tração, uma tensão estática de 2,9 MPa superposta à uma tensão dinâmica de 1,9 MPa e uma frequência de 50 Hz. A temperatura varia a uma taxa constante de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no intervalo de -150°C a 110°C em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min [8,9].

Figura 5.15 Porta-amostra mostrando a configuração no modo tração do equipamento de Análise Dinâmico-mecânica [88].

Os dados das medidas dinâmico-mecânica, ou seja, as partes real G' (módulo de armazenagem) e a imaginária G'' (módulo de perda) do módulo complexo G^* em função da temperatura, serão apresentados na forma $G'(T)$, $G''(T)$ e $\tan\delta_m$ [8,9]

5.5 ESPECTROSCOPIA DE FTIR

As amostras de XLPE foram analisadas através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com um espectrômetro Bomem, modelo DA8, mostrado na Figura 5.16.

O espectrômetro é constituído basicamente por uma fonte de luz que emite comprimentos de onda entre 55000 cm^{-1} a 4 cm^{-1} , um sistema óptico formado por um interferômetro e espelhos móveis e fixos, um sistema de vácuo com 0,2 Torr e um sistema de detecção.

Figura 5.16 Espectrofotômetro utilizado para obtenção de espectros de FTIR das amostras de XLPE envelhecidas em campo e laboratório [25].

A luz ao atingir um espelho divisor tipo Michelson é separada em duas partes, uma incide sob um espelho fixo e outra atinge um espelho móvel, a diferença de caminho óptico gera um processo de interferência. O feixe de luz que sofreu interferência atravessa a amostra sendo detectada por sensores. O sinal gerado pelos sensores é processado através de transformada de Fourier, via software, fornecendo em um monitor de vídeo, um espectro de intensidade de transmissão em função do número de onda (cm^{-1}).

O espectro obtido permite determinar a presença de processos de oxidação e quebra de cadeias, possivelmente presentes nas amostras de XLPE, através das bandas de absorção que são características em determinados comprimentos de onda [25].

5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Medidas de grau de cristalinidade das amostras de XLPE foram realizadas pela técnica de difratometria de raios-X, através de um difratômetro Philips, modelo X'pert MPD. Utilizou-se a radiação produzida com o ânodo de Cu, com comprimento de onda $K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$. Foi usada uma varredura com o ângulo variando entre $2\theta_i = 5^{\circ}$ e final $2\theta_f = 90^{\circ}$ e a tensão elétrica aplicada no tubo foi 40 kV e a corrente 40 mA. Os difratogramas de raios-X do polietileno têm mostrado, segundo Das-Gupta e colaboradores [3], a presença de picos de

reflexão cristalina a $2\theta \approx 21,5^{\circ}$ e $2\theta \approx 24,0^{\circ}$, referentes aos planos (110) e (200), respectivamente.

O grau de cristalinidade pode ser estimado através da relação entre as áreas dos picos A_1 e A_2 , correspondentes a fase cristalina, e A_3 , correspondente à fase amorfa do polietileno (Figura 5.17) por [3],

$$CRIST(\%) = \frac{(A_1 + A_2)}{(A_1 + A_2 + A_3)} \times 100 \tag{5.5}$$

Figura 5.17 Difratoograma de uma amostra de XLPE não envelhecida, mostrando o ajuste com três picos de Lorentz.

As áreas foram obtidas do espectro de raios-X através do ajuste de três picos usando-se a função de Lorentz. É importante observar que a presença de um pico em torno de $2\theta \approx 11^{\circ}$ pode estar associada à resposta devido ao substrato que compõe o porta-amostra, e não à resposta devida à fase amorfa do polímero.

5.7 MEDIDAS DE GRAU DE RETICULAÇÃO

O grau de reticulação pode ser estimado através da técnica de extração por solvente, na qual as partes das cadeias não reticuladas do polímero são extraídas durante refluxo [89].

Como resultado, somente as cadeias reticuladas permanecerão. Em consequência, uma variação de massa pode ser observada e relacionada com o grau de reticulação do polímero. O processo normalmente envolve três etapas: (i) preparação e pesagem inicial das amostras, (ii) colocação das amostras em solvente para refluxo e (iii) secagem e posterior pesagem final das amostras. Amostras de XLPE foram reduzidas em pequeníssimas partes (com área em torno de $\sim 2,5 \text{ mm}^2$) e reunidas em quantidade equivalente com massa em torno de 1 g. Em seguida, malhas de aço inox com espaçamento interno de aproximadamente 0,125 mm foram cortadas com 40 mm x 40 mm dobradas na forma de pacotes e pesadas. Logo após, cada uma das amostras de XLPE foram colocadas dentro das respectivas malhas, fechadas e novamente pesadas. Após o procedimento descrito, sistemas de condensadores com balões para refluxo foram montados para extração, conforme mostrado na Figura 5.18. A fim de se obter o valor médio de várias amostras, em cada balão foram colocadas três malhas fechadas contendo três amostras iguais de XLPE. As amostras foram então imersas com cerca de 500 ml de solvente (decahidronaftalina ou decalina) e o sistema permaneceu em refluxo por 6 h. Depois as malhas foram retiradas do balão contendo decalina e em seguida as malhas fechadas contendo as amostras permaneceram em estufa à 90°C , durante 6 h. Posteriormente, as malhas fechadas foram novamente pesadas. Todo o processo foi realizado para cada uma das amostras de XLPE (Tabela 7).

Figura 5.18 Sistema utilizado para extração por solvente, no qual é mostrado condensadores e balões para refluxo.

Após os procedimentos descritos anteriormente, o grau de reticulação pôde ser estimado através da relação entre as massas iniciais e finais durante o processo por [89],

$$RETIC(\%) = 100 - \frac{(m_0 - m)}{m_0} \times 100 \quad (5.6)$$

onde m_0 e m são, respectivamente, a massa inicial e final da amostra de XLPE.

5.8 MICROSCOPIA ÓPTICA

Utilizou-se a técnica de microscopia óptica para visualização de arborescências nas amostras de cabo, envelhecidas em campo e em laboratório. Foi retirada do cabo envelhecido em campo, uma amostra de aproximadamente 3 cm de comprimento de uma região próxima ao local onde foi observada a ruptura dielétrica. Utilizando-se um micrótomo marca Leica, modelo RM2165, amostras envelhecidas em campo e laboratório foram microtomadas transversalmente em diversas fatias com, aproximadamente, 100 μm de espessura (Figura 5.19).

Após serem fatiadas, as amostras foram limpas com álcool isopropílico e tingidas em solução de azul de metileno (Figura 5.18) na temperatura de aproximadamente 100 °C. Em seguida, após o tingimento, as amostras foram analisadas em microscópio óptico, marca Leitz Wetzlar, modelo MM6 [7].

Figura 5.19 Amostras de XLPE microtomadas com aproximadamente 100 μm de espessura e tingidas com azul de metileno.

As fatias das amostras em que foram encontradas arborescências foram tomadas para estudo, quantificadas e fotografadas utilizando o microscópio ótico. A localização e a quantificação de arborescências das amostras foram realizadas em três etapas:

- (i) Preparação das superfícies das amostras para projeção de imagem no microscópio,
- (ii) Localização visual das arborescências,
- (iii) Medição do comprimento de cada arborescência encontrada e registro fotográfico.

5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras de XLPE foram investigadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Um microscópio eletrônico de varredura da Philips, modelo XL30 (Figura 5.20), com uma magnificação de até 300 mil vezes, consistindo de uma coluna opto-eletrônica, um sistema de vácuo e sistema eletrônico de processamento de imagem. O canhão de elétrons localizado no alto da coluna opto-eletrônica produz um feixe de elétrons, o qual é focalizado com aproximadamente 4 nm em diâmetro.

Figura 5.20 Aspecto geral do microscópio eletrônico de varredura, no qual as superfícies das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório e em campo foram analisadas [25].

O feixe de elétrons varre a superfície da amostra que está sob um vácuo de $2,5 \times 10^{-5}$ Pa. Devido às interações que ocorrem sobre a superfície, elétrons secundários são produzidos e detectados por sensores convenientemente posicionados. A amplitude do sinal gerado varia de acordo com a topografia da amostra [90]. O sinal gerado pelos detetores é amplificado e codificado, em seguida este sinal é processado na forma de imagem podendo ser observado em um monitor de vídeo. A forma de operação do feixe eletrônico foi através de uma tensão entre 15 a 30 kV e corrente de saturação em torno de $80 \mu\text{A}$ [25,90].

Regiões em que as amostras continham arborescências, (encontradas através do microscópio óptico), foram resfriadas em nitrogênio líquido e em seguida fraturadas (Figura 5.21).

Figura 5.21 Diagrama indicando a preparação das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório e em campo para serem analisadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

As superfícies fraturadas foram metalizadas com ouro através da técnica de catodo “sputtering” e, em seguida, analisadas através do microscópio eletrônico de varredura[7].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 RESULTADOS

NESTE capítulo são apresentados resultados obtidos através de algumas técnicas experimentais, as quais obedecem os procedimentos previamente descritos no capítulo V. As medidas foram realizadas em amostras de XLPE que sofreram um processo gradual de envelhecimento acelerado em laboratório, além de amostras de XLPE envelhecidas em campo.

6.1.1 CORRENTES DE DESCARGA

Os dados experimentais de corrente elétrica de descarga (I_d) após a aplicação da tensão elétrica foram obtidos a partir de medidas feitas conforme metodologia descrita na seção 5.3. Destas curvas serão determinados, através da aproximação de Hamon [70], os valores da parte imaginária da susceptibilidade, $\chi''(\omega)$, equação (3.36), no intervalo de frequência compreendido entre 10 μ Hz a 50 mHz. São apresentados nas Figuras 6.1 - 6.4 as curvas de descarga da corrente obtidas para amostras (de diferentes regiões dos cabos) que foram submetidas às diferentes condições de envelhecimento (tempo e temperatura).

Figura 6.1 Comportamento da corrente de descarga de amostras de XLPE: não envelhecida e envelhecidas em laboratório durante 500 e 1000 horas, retiradas das regiões: externa, média e interna dos cabos. Envelhecimento feito à temperatura ambiente.

Figura 6.2 Comportamento da corrente de descarga de amostras de XLPE: não envelhecida e envelhecidas em laboratório por 500 e 1000 horas e retiradas das regiões dos cabos: externa, média e interna. Envelhecimento feito à temperatura de 50°C.

Figura 6.3 Comportamento da corrente de descarga de amostras de XLPE: não envelhecida e envelhecidas em laboratório por 500 e 1000 horas retiradas das regiões dos cabos: externa, média e interna. Envelhecimento feito à temperatura de 90°C.

Figura 6.4 Comportamento da corrente de descarga de amostras de XLPE envelhecida em campo retiradas das regiões: externa, média e interna.

Do comportamento das curvas das Figuras 6.1 - 6.4 pode-se concluir que todas as correntes de carga e descarga obedecem a lei de Curie-von Schweidler [60], ou seja, sob a forma $I_d(t) \propto t^{-n}$, equação (3.12). Pode ser observado que, de uma maneira geral, a intensidade das correntes de descarga (I_d) apresentam um acréscimo de uma ordem de grandeza, à medida que o envelhecimento progride, com exceção das amostras envelhecidas em laboratório em 90 °C região interna (Figura 6.3) e em campo (Figura 6.4).

Analisando particularmente as amostras envelhecidas em RT, na Figura 6.1, pode ser observado que a intensidade das correntes são maiores, quando comparadas com as amostras envelhecidas em 90 °C, (Figura 6.3). De acordo com a Tabela 6.1 os valores do expoente n da corrente descarga (I_d) tendem a diminuir com o decorrer do tempo de envelhecimento. Por outro lado, para a região média das amostras envelhecidas em 90 °C, nota-se uma tendência de aumento no expoente n com o envelhecimento. Além disso, as amostras envelhecidas em campo e em laboratório têm valores similares de n , os quais podem indicar alguma correlação entre o comportamento dielétrico dessas amostras. Características do comportamento dielétrico das amostras envelhecidas em laboratório e campo serão melhor exploradas em seções posteriores.

Finalmente, pode ser observado da Tabela 8, que os expoentes n apresentam valores que satisfazem a validade da aproximação de Hamon [70], ou seja, tem-se em todos os casos a condição $n < 1,3$.

Temperatura de Envelhecimento	Amostras	Valores de n
—————	Não Envelhecida	0,74
Envelhecidas em Temperatura Ambiente (RT)	500h RT Externa	0,69
	1000h RT Externa	0,59
	500h RT Média	0,70
	1000h RT Média	0,60
* Envelhecidas em 50°C (* Amostras adicionais que compõe os dados das curvas de envelhecimento acelerado da seção 6.2.)	* 500h 50°C Externa	* 0,66
	* 1000h 50°C Externa	* 0,60
	* 500h 50°C Média	* 0,58
Envelhecidas em 90°C	500h 90°C Externa	0,73
	1000h 90°C Externa	0,74
	500h 90°C Média	0,83
Envelhecidas em Campo 25 anos	CSR Externa	0,66
	CSR Média	0,59

Tabela 8: Valores do parâmetro n obtidos da corrente de descarga (I_d).

6.1.2 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA

As Figuras 6.5–6.14 apresentam as curvas da susceptibilidade dielétrica real e imaginária das amostras de XLPE retiradas das três regiões dos cabos: região externa, região média e região interna As figuras mostram as curvas obtidas para diferentes condições de

envelhecimento em laboratório e envelhecimento em campo. Nestas figuras são mostradas as curvas no intervalo de frequência de 10 μ Hz a 1 MHz, obtidas de acordo com o procedimento adotado no capítulo V seção 5.3.

Na Figura 6.5 é mostrada a resposta dielétrica da amostra de cabo isolado em XLPE não envelhecido, nas Figuras 6.6 e 6.7 os resultados das amostras envelhecidas em laboratório RT, nas Figuras 6.8 e 6.9 das amostras envelhecidas em laboratório a 90 °C e na Figura 6.10 amostras envelhecidas em campo. Nas Figuras 6.11 e 6.12 são comparadas as respostas das amostras de XLPE em função do tempo de envelhecimento em laboratório à temperatura ambiente e a 90 °C. As Figuras 6.13 e 6.14 mostram a perda dielétrica, $\tan\delta$, em função da frequência e tempo de envelhecimento das amostras envelhecidas em laboratório à temperatura ambiente (RT) e 90 °C, respectivamente. Os resultados experimentais foram ajustados através das funções assintóticas de Dissado-Hill, que correspondem à susceptibilidade de Jonscher [66-69] descritas nas Equações 3.28 - 3.32. O ajuste das curvas foi realizado através do software Sigma-Plot® versão 1.02 com o algoritmo Marquardt-Levenberg. Para o ajuste ainda foi levado em conta o uso do critério de Weron [73-76], no qual os parâmetros m e n são dependentes entre si (equação 3.60). Os resultados foram ajustados utilizando-se a seguinte equação, para o caso em que se têm três picos de relaxação dipolares:

$$\chi''(\omega) = \frac{A_3}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_3}}\right)^{-m_3} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_3}}\right)^{1-n_3}} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{1-n_1}} \quad (6.1)$$

onde A_1 , A_2 e A_3 são as amplitudes, ω_{p_1} , ω_{p_2} , ω_{p_3} são as frequências de pico e os expoentes $m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3$ pertencem ao intervalo $0 < m < 1$ e $0 < n < 1$.

O caso no qual se tem um processo QDC e dois picos de relaxação dipolar é expresso por:

$$\chi''(\omega) = A_3 \omega^{n_3-1} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{1-n_1}} \quad (6.2)$$

onde A_1 , A_2 e A_3 são as amplitudes, ω_{p_1} , ω_{p_2} são as frequências de pico e os expoentes m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 pertencem ao intervalo $0 < m < 1$ e $0 < n < 1$.

Figura 6.5 Resposta dielétrica da amostra de XLPE não envelhecida.

Os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas podem ser visualizados nas Tabelas 9 e 10. A apresentação dos resultados é feita em gráficos $\log$ da susceptibilidade versus $\log$ da frequência. Este procedimento adotado ajuda a visualizar que, em um processo QDC, $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ são retas paralelas na região de baixa frequência.

A Figura 6.5, para a amostra de XLPE não envelhecida, mostra a presença de três processos de relaxação dipolares. Os valores da frequência do máximo do pico de perda em baixa frequência (BF, $1 \mu\text{Hz} - 10^{-2} \text{ Hz}$), média frequência (MF, $10^{-2} \text{ Hz} - 10 \text{ Hz}$) e alta frequência (AF, $10 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$) podem ser vistos na Tabela 9. Cada um dos processos pode ser representado pela equação 3.32 nas regiões de BF, MF e AF, respectivamente. Na Figura 6.6, para as amostras envelhecidas em laboratório 500 horas RT, os picos de perda de AF não revelam mudanças significativas com a profundidade no cabo e o tempo de envelhecimento.

Na Figura 6.6, o pico de relaxação de MF de $\chi''(\omega)$ apresenta variações com o tempo de envelhecimento, com a tendência de se tornar mais largo em relação à amostra não envelhecida. O pico na região de BF apresenta mudanças significativas já em 500 horas de envelhecimento, em regiões mais externas o comportamento dipolar evolui para um comportamento de dispersão de baixa frequência ou processo QDC [15,17], sendo representado pela equação 3.33. Em 1000 horas de envelhecimento em laboratório à RT (Figura 6.7), o pico dipolar de AF também não revela mudança significativa com a profundidade. Entretanto, para regiões de MF, observa-se um considerado alargamento dos picos de relaxação.

Figura 6.6 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em laboratório 500 horas RT nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.

Figura 6.7 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em laboratório 1000 horas RT nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.

Figura 6.8 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em laboratório 500 horas, 90°C, nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.

Figura 6.9 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em laboratório 1000 horas, 90°C, nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.

Figura 6.10 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, envelhecida em campo durante 25 anos nas regiões: externa, média e interna, respectivamente.

Amostras	Intervalo de Frequência	Parâmetros				
		A	m	n	ω_p	ϵ_∞
Não Envelhecida*	BF	$1,2 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-1}$	$6,6 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-5}$	2,28
	MF	$4,1 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^0$	
	AF	$6,0 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^6$	
500h RT Região Externa**	BF	$3,5 \times 10^{-4}$	—	$6,5 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-6}$	2,29
	MF	$5,6 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-1}$	$9,8 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-1}$	
	AF	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-1}$	$4,7 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
1000h RT Região Externa**	BF	$4,5 \times 10^{-3}$	—	$5,7 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-6}$	2,28
	MF	$9,8 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-1}$	
	AF	$1,0 \times 10^{-2}$	$7,3 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
500h RT Região Média*	BF	$2,6 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-5}$	2,22
	MF	$1,5 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	
	AF	$5,6 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-1}$	$7,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
1000h RT Região Média*	BF	$1,1 \times 10^0$	$4,1 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-5}$	2,26
	MF	$2,8 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^0$	
	AF	$6,3 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-1}$	$5,5 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
500h RT Região Interna*	BF	$2,2 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-1}$	$5,5 \times 10^{-5}$	2,26
	MF	$5,4 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-1}$	$9,6 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-2}$	
	AF	$5,6 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-1}$	$7,0 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^6$	
1000h RT Região Interna*	BF	$4,1 \times 10^{-1}$	$8,2 \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-5}$	2,27
	MF	$6,6 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-6}$	
	AF	$1,3 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^6$	

Tabela 9: Função susceptibilidade dependente da frequência ajustada com as equações 6.1*-6.2**.

Ainda pode ser observado na Figura 6.7 um aumento na largura e intensidade dos picos de relaxação de BF, nas regiões interna e média. Além disso, na região mais externa é verificado um considerável aumento nos valores de $\chi''(\omega)$ ocorrendo em BF (processo QDC) [17,68].

A Figura 6.8 mostra a resposta dielétrica de amostras de XLPE envelhecidas em laboratório 500 horas, à temperatura de 90°C. As curvas envolvem três processos de relaxação dipolares. Examinando os picos de relaxação de AF, novamente não são observadas mudanças significativas em função da profundidade no cabo. Por outro lado, os picos de MF apresentam a tendência de alargamento à medida que se afasta das regiões internas do XLPE. Além disso, na Figura 6.8 este comportamento também pode ser visto nos picos de relaxação de BF. Com 1000 horas de envelhecimento, (Figura 6.9) em 90 °C, pode ser observado que os picos de relaxação de AF apresentam um alargamento expressivo, quando comparado com o envelhecimento de 1000 horas em RT (Figura 6.7). Os picos de MF e BF da Figura 6.8 apresentam alargamento e a intensidade do pico de relaxação se torna substancialmente pronunciado à medida que se afasta das regiões internas do XLPE.

Amostras	Intervalo de Frequência	Parâmetros				
		A	m	n	ω_p	ϵ_∞
500h 90°C Região Externa*	BF	$5,4 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-1}$	$6,8 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-6}$	2,25
	MF	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^0$	
	AF	$2,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^6$	
1000h 90°C Região Externa*	BF	$1,7 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-1}$	$5,5 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-5}$	2,24
	MF	$7,0 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-1}$	$4,7 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-2}$	
	AF	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
500h 90°C Região Média*	BF	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-1}$	$6,5 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-5}$	2,27
	MF	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^0$	
	AF	$9,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^6$	
1000h 90°C Região Média*	BF	$7,5 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-1}$	$6,5 \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-5}$	2,28
	MF	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1}$	$8,4 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-4}$	
	AF	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
500h 90°C Região Interna*	BF	$1,1 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-5}$	2,28
	MF	$5,3 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^0$	
	AF	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
1000h 90°C Região Interna*	BF	$3,8 \times 10^{-2}$	$8,3 \times 10^{-1}$	$5,3 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-5}$	2,30
	MF	$9,5 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-1}$	$5,2 \times 10^{-1}$	
	AF	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
Envelhecida em Campo Região Externa**	BF	$4,3 \times 10^{-5}$	————	$4,3 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-6}$	2,24
	MF	$3,2 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$7,0 \times 10^{-1}$	
	AF	$4,6 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^6$	
Envelhecida em Campo Região Média**	BF	$1,3 \times 10^{-4}$	————	$5,3 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-6}$	2,28
	MF	$1,5 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-1}$	
	AF	$9,1 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	
Envelhecida em Campo Região Interna*	BF	$8,6 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-1}$	$4,5 \times 10^{-5}$	2,24
	MF	$1,0 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^0$	
	AF	$2,0 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^6$	

Tabela 10: Função susceptibilidade dependente da frequência ajustada com as equações 6.1*-6.2**.

Na Figura 6.10 é apresentada a resposta dielétrica das amostras envelhecidas em campo. Os picos de relaxação dipolares de AF parecem não sofrer mudanças consideráveis com a profundidade no cabo. No intervalo de MF, observa-se a tendência de um comportamento mais largo do pico quando comparado com a amostra não envelhecida (Figura 6.5). Além disso, mudanças significativas podem ser vistas em BF. Aparece um processo de relaxação dipolar na região interna. Nas regiões média e mais externa o processo dipolar evolui para um processo QDC [15,17,68].

São mostradas nas Figuras 6.11 e 6.12, a susceptibilidade complexa e a tangente de perdas dielétrica, respectivamente, para a região externa das amostras planas não envelhecida,

envelhecidas em laboratório RT e envelhecida em campo. A Figura 6.11, na região mais externa, indica uma tendência de aumento de $\chi'(\omega)$ com o envelhecimento em campo. A função $\chi''(\omega)$ da amostra não envelhecida pode ser representada por três processos de relaxação dipolar, como discutido anteriormente. Entretanto, $\chi''(\omega)$ para amostras envelhecidas em laboratório RT e campo, o pico dipolar em BF evolui para um processo QDC [15,17,68]. De acordo com o modelo de Dissado-Hill [17], é sugerido que o processo QDC é devido ao transporte de cargas inter-domínio. Um processo competitivo fica estabelecido, envolvendo uma componente dipolar e uma componente de carga espacial, a qual pode ser oriunda da injeção pelo campo elétrico e/ou formação de íons [17].

Figura 6.11 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório RT, na região externa.

A componente de carga espacial domina à medida que ocorre o envelhecimento, implicando em uma distribuição espacial não uniforme de cargas devido a um processo de condução quase permanente [17]. A resposta dielétrica das amostras envelhecidas em laboratório e em campo, no intervalo de MF (Figura 6.11), apresentam um alargamento do pico de relaxação em relação à amostra não envelhecida. No modelo de Dissado-Hill [16] os expoentes m e n apresentam significado físico e um pico largo corresponde a uma distribuição de sistemas altamente correlacionados ($m \rightarrow 0$ e $n \rightarrow 1$). O alargamento dos picos de relaxação em MF é devido, possivelmente, ao aumento de produtos de oxidação com o envelhecimento [5,8,9]. O pico de relaxação na região de AF não apresenta mudança com o envelhecimento. De acordo com a literatura [20] fica estabelecido que a água livre exerce sua contribuição em altas frequências, na região de MHz. A presença de água no polietileno pode ser atribuída,

principalmente, a substâncias polares presentes no polímero, as quais são capazes de atrair água [20]. O pico de resposta de AF pode ser devido à presença de água solvatada (“clustered water”) em torno de íons, ocorrendo na região de kHz. Deve ser salientado que medidas adicionais, tentando correlacionar a formação de grupos carbonilas e quantidade de água presente no polímero, seriam necessárias para determinar-se, com rigor, a origem deste pico na região de AF.

Na Figura 6.12 é mostrada a tangente de perdas dielétrica em função da frequência e do tempo de envelhecimento, para as amostras envelhecidas em laboratório RT na região externa. A representação tridimensional da $\tan \delta$ mostra o aumento das perdas à medida que ocorre o envelhecimento, especificamente no intervalo de BF [8,9].

Figura 6.12 Comportamento da $\tan \delta$ em função da frequência e do tempo de envelhecimento em RT das amostras de XLPE, na região externa [8,9].

A Figura 6.13 mostra a resposta dielétrica na região média do polietileno, indicando a tendência de aumento de $\chi'(\omega)$ com envelhecimento. Para amostras envelhecidas em laboratório RT, $\chi''(\omega)$ no intervalo de BF mostra um processo flat-loss de relaxação dipolar, que domina o alargamento do pico de relaxação com o tempo de envelhecimento. A mudança pode estar associada ao aumento de subprodutos de reticulação com o envelhecimento [8,9,16]. Em MF (Figura 6.13), é observado um alargamento dos picos de relaxação em

relação à amostra não envelhecida. Por outro lado, na amostra envelhecida em campo, um processo QDC [15,17] é revelado, indicando um processo de condução quasi-DC ou processo QDC. No modelo de Dissado-Hill [17] este comportamento corresponde a sistemas altamente correlacionados. Os picos largos podem estar associados ao aumento de produtos de oxidação com o envelhecimento [5,8,9]. O pico de relaxação em AF não apresenta mudanças com o envelhecimento. Em particular, a presença de água no polietileno pode ser devida à presença de água solvatada ("clustered water") em torno de íons, respondendo na região de kHz [20]. Na Figura 6.14 é mostrado o comportamento da $\tan\delta$ em função da frequência e do tempo de envelhecimento, para as amostras envelhecidas em laboratório RT, região média.

Figura 6.13 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório RT, na região média.

A representação tridimensional da $\tan\delta$ também mostra o aumento das perdas à medida que ocorre o envelhecimento, especificamente no intervalo de BF [8,9]. Além disso, comparando com a Figura 6.12, também pode ser observada uma redução na intensidade e um estreitamento do pico de relaxação.

A Figura 6.15 exibe a resposta dielétrica das amostras não envelhecida, envelhecidas em laboratório RT e em campo, região interna. Também é observada a tendência de aumento de $\chi'(\omega)$ com envelhecimento. A curva de $\chi''(\omega)$ mostra no intervalo de BF um aumento e o alargamento dos picos de relaxação dipolar com o tempo de envelhecimento, isto pode estar associado com aumento de subprodutos de reticulação [8,9].

Figura 6.14 Comportamento da $\tan \delta$ em função da frequência e do tempo de envelhecimento em RT das amostras de XLPE, na região média [8,9].

O alargamento dos picos de MF, tanto nas amostras envelhecidas em laboratório RT como em campo, pode possivelmente estar associado com o aumento de oxidação com o envelhecimento. No intervalo de AF, mudanças são encontradas apenas para a amostra envelhecida em campo. Sugere-se que a resposta observada é devido à presença de água solvatada em torno de íons [20].

Figura 6.15 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório RT, na região interna.

Além disso, a Figura 6.16 mostra a tangente de perdas dielétrica em função da frequência e do tempo de envelhecimento, para amostras envelhecidas em laboratório RT, região interna. Pode ser verificado que as perdas que ocorrem no intervalo de BF são substancialmente menores que as encontradas em regiões mais externas (Figura 6.12).

Figura 6.16 Comportamento da $\tan \delta$ em função da frequência e do tempo de envelhecimento em RT das amostras de XLPE, na região interna [8,9].

Na Figura 6.17 é mostrada a resposta dielétrica na região externa das amostras não envelhecidas, envelhecidas em laboratório 90°C e em campo. Na região mais externa, o comportamento dielétrico indica a tendência de aumento de $\chi'(\omega)$ com o envelhecimento. A função $\chi''(\omega)$ mostra, em BF, um processo flat-loss dominando o pico de relaxação dipolar à medida que o envelhecimento evolui. Esta mudança pode estar associada ao aumento de subprodutos de reticulação e migração de antioxidantes no volume do polietileno [5,91]. Comparando as respostas de amostras envelhecidas em RT (Figura 6.11), verifica-se que a migração de antioxidantes presentes no polietileno está, provavelmente, sendo ativada com a temperatura. O processo de migração, que ocorre para as regiões mais externas, parece inibir a componente dominante de carga espacial, a qual é observada no envelhecimento em RT (Figura 6.11). Entretanto, para a amostra envelhecida em campo, um processo QDC como visto anteriormente, indica um processo de condução quase permanente [17]. No intervalo de MF (Figura 6.17), observa-se a suave tendência de estreitamento do pico de relaxação com o

envelhecimento em laboratório 90°C, que pode ser verificada nas Figuras 6.8 e 6.9. É sugerido que, devido à migração de antioxidantes ativados com a temperatura, observa-se que a tendência de estreitamento do pico está associado com a redução de produtos de oxidação com o envelhecimento [5,8,9,12].

Figura 6.17 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório 90°C, na região externa.

Por outro lado, na amostra envelhecida em campo, o alargamento dos picos de MF está associado ao aumento de produtos de oxidação com o envelhecimento [5,7]. Analisando agora o intervalo de AF, das amostras envelhecidas em laboratório 90°C, observa-se um processo “flat-loss” de relaxação dipolar. O processo “flat-loss” domina, produzindo um alargamento do pico de relaxação de AF com o tempo de envelhecimento. Este comportamento pode estar associado à presença de água no polietileno, sendo atribuída a substâncias polares presentes no polímero, capazes de atrair água. Além disso, de acordo com alguns estudos [5,7,18,19,31,34], a temperatura pode ativar processos de difusão de água no polietileno. Este processo, observado em AF, pode ser devido ao aumento da resposta de água solvatada em torno de íons, gerada por mecanismos de difusão, ativados pela temperatura [5,91].

A Figura 6.18 mostra a tangente de perdas em função da frequência e do tempo de envelhecimento, para as amostras envelhecidas em laboratório 90°C. A representação tridimensional da $\tan\delta$ também indica o aumento das perdas com a evolução do envelhecimento, especificamente, no intervalo de BF.

Figura 6.18 Comportamento da $\tan \delta$ em função da frequência e do tempo de envelhecimento em 90°C das amostras de XLPE, na região externa.

Além disso, comparando com a amostra envelhecida no laboratório em RT (Figura 6.12), é observada uma redução significativa na intensidade das perdas dielétricas. Portanto, sugere-se que o comportamento resultante está ligado à resposta dipolar de subprodutos de reticulação e/ou migração de antioxidantes ativados pela temperatura [5,91].

Na região média das amostras não envelhecida, envelhecidas no laboratório 90 °C e em campo, mostradas na Figura 6.19, indica a tendência de aumento de $\chi'(\omega)$ com o envelhecimento. Nas amostras envelhecidas em laboratório 90°C, no intervalo de BF, o processo “flat-loss” está novamente dominando o pico de relaxação dipolar à medida que o envelhecimento evolui. Esta mudança está associada ao aumento de subprodutos de reticulação e/ou migração de antioxidantes no volume do polietileno [5,43,91]. Considerando agora o intervalo de MF (Figura 6.19), observa-se uma tendência um pouco mais acentuada de estreitamento dos picos de relaxação com o envelhecimento em laboratório, isto também pode ser observado nas Figuras 6.8 e 6.9. Sugere-se então, que nesta região existe uma maior concentração de antioxidantes, os quais tendem a migrar para regiões mais externas ativadas pela temperatura [5,43,91]. Portanto, o estreitamento do pico relaxação em MF está relacionado com uma efetiva redução de produtos de oxidação com o envelhecimento, quando comparado com a região mais externa (Figuras 6.8 e 6.9). No intervalo de AF, das amostras envelhecidas em laboratório 90 °C, também é observado um processo de relaxação dipolar.

Pode ser sugerido que, o pico de resposta dipolar observado em AF é devido ao aumento de água solvatada em torno de íons, gerada por mecanismos de difusão ativados pela temperatura [5,91].

Figura 6.19 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório 90°C, na região média

Pode ser observado na Figura 6.20 o comportamento da tangente de perdas em função da frequência e do tempo de envelhecimento, para as amostras envelhecidas em laboratório 90°C.

Figura 6.20 Comportamento da $\tan \delta$ em função da frequência e do tempo de envelhecimento em 90°C da amostras de XLPE, na região interna.

Uma análise da Figura 6.20 mostra o aumento das perdas com a evolução do envelhecimento, registrado nos intervalos de BF e MF [5,91]. Novamente, sugere-se que este comportamento está relacionado à resposta dipolar de antioxidantes e/ou subprodutos de reticulação. Além disso, a migração de antioxidantes ativados pela temperatura ocorre de regiões mais internas para regiões mais externas do XLPE.

Figura 6.21 Resposta dielétrica das amostras de XLPE, não envelhecida, envelhecida em campo e laboratório 90°C, na região interna.

Na Figura 6.21 é mostrada a resposta dielétrica na região interna das amostras não envelhecida, envelhecidas em laboratório 90°C e em campo. Na região interna, a resposta indica também a tendência de aumento de $\chi'(\omega)$ com o envelhecimento. Nas amostras envelhecidas em laboratório a 90°C pode ser visto um expressivo estreitamento do pico de relaxação em BF. Este comportamento está associado ao aumento de subprodutos de reticulação e a presença de antioxidantes no volume do polietileno. No intervalo de MF, vê-se uma tendência mais acentuada de estreitamento dos picos de relaxação com o envelhecimento, quando comparado com as regiões média e externa (Figuras 6.8 e 6.9). Portanto, sugere-se que nesta região existe uma considerável concentração de antioxidantes e, portanto, o estreitamento do pico relaxação em MF pode estar relacionado com a inibição de produtos de oxidação gerados à medida que o polietileno envelhece (Figuras 6.8 e 6.9) [5,43,91]. Particularmente, no intervalo de AF, das amostras envelhecidas em laboratório 90°C, também é observado um processo de relaxação dipolar. O processo observado em AF também pode ser devido ao aumento de água solvatada em torno de íons, gerada por mecanismos de difusão ativados pela temperatura [20,91]

Figura 6.22 Comportamento da $\tan \delta$ em função da frequência e do tempo de envelhecimento em 90°C da amostras de XLPE, na região interna.

Na Figura 6.22 é mostrada a representação tridimensional da tangente de perdas em função da frequência e do tempo de envelhecimento, para as amostras envelhecidas em laboratório 90°C. Pode ser verificada a ocorrência de perdas dielétricas pouco significativas com o envelhecimento apenas em AF. Este comportamento pode estar associado à resposta dipolar de antioxidantes e subprodutos de reticulação presentes na região interna do XLPE [5,43,91].

6.1.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

De acordo com o procedimento experimental adotado no capítulo V, seção 5.4, foram investigadas as propriedades viscoelásticas do XLPE, através da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA). O comportamento dinâmico-mecânico, i.e., a componente real [módulo de armazenagem, $G'(T)$] e a componente imaginária [módulo de perda, $G''(T)$] do módulo complexo, $G^*(T)$, e tangente de perdas mecânica, $\tan \delta_m(T)$ são mostrados nas Figuras 6.23–6.25, para amostras não envelhecidas, envelhecidas em laboratório e em campo. Neste

trabalho optou-se pela análise das curvas em escalas lineares ao contrário de escalas logarítmicas frequentemente usadas na literatura. Este tipo de análise permite ter uma visão um pouco mais detalhada de eventuais processos viscoelásticos que podem estar ocorrendo nas amostras.

Na Figura 6.23 pode ser observado o comportamento dinâmico-mecânico das amostras envelhecidas em laboratório a temperatura ambiente (RT). Em particular, na região externa, verifica-se que o módulo $G'(T)$ aumenta em baixas temperaturas à medida que o polietileno envelhece. Sob a ação combinada do campo elétrico aplicado, um aumento na incidência de diferentes processos, tais como: quebras de cadeias, reticulação por oxidação e alterações na cristalinidade, podem ser esperados [8,9,92]. O módulo de perda, $G''(T)$, na região externa da Figura 6.23, indica a presença de dois picos de relaxação ocorrendo em torno das temperaturas de -130°C e -12°C . É observado um deslocamento, aproximadamente da ordem de 10°C , dos máximos dos picos de relaxação para baixas temperaturas com o envelhecimento. Sugere-se que sob a ação do campo elétrico, processos envolvendo: quebras de cadeias, variações no grau de cristalinidade e reticulação (por oxidação), resultam na alteração da T_g do XLPE com o envelhecimento [8,9,92]. Ainda na Figura 6.23 (região externa) é visto o comportamento da $\tan\delta_m(T)$ das amostras envelhecidas em laboratório a temperatura ambiente, em função do tempo de envelhecimento. É possível ver as transições: $\gamma \approx -128^{\circ}\text{C}$, $\beta \approx -6^{\circ}\text{C}$, $\alpha' \approx 43^{\circ}\text{C}$ e $\alpha \approx 75^{\circ}\text{C}$ (transições discutidas anteriormente no capítulo IV). O comportamento da $\tan\delta_m(T)$ parece não sofrer mudanças significativas com o envelhecimento na região externa.

Do comportamento nas regiões média e interna, Figura 6.23, pode ser vista a tendência na redução do módulo $G'(T)$ a baixas temperaturas. O comportamento de $G''(T)$, indica que os picos de relaxação nas regiões de -130°C e -12°C tendem a diminuir com o envelhecimento. As reduções observadas, em $G'(T)$ e $G''(T)$, podem se atribuídas à evolução de processos de: quebra de cadeias, reticulação e mudanças no grau de cristalinidade, com o envelhecimento. Sugere-se que dentre estes processos, a reticulação promovida por oxidação e reorientações de cadeias, tende a dominar com o envelhecimento, à medida que se atinge regiões mais internas do cabo. A resultante destes processos indica que a mobilidade tipo manivela ("crankshaft") dos carbonos das cadeias principais e dos grupos laterais (oriundos de produtos de oxidação e/ou subprodutos de reticulação) reduziram com o tempo de envelhecimento, conforme é visto na Figura 6.23 [5,8,9,18].

Figura 6.23 Comportamento dinâmico-mecânico em função da temperatura e do tempo de envelhecimento em temperatura ambiente (RT) das amostras de XLPE, nas regiões externa, média e interna, respectivamente.

O comportamento da $\tan\delta_m(T)$, nas regiões média e interna, mostra a redução da amplitude e o deslocamento para altas temperaturas das transições α' e α . Deste comportamento, sugere-se que um processo resultante envolvendo aumento de reticulação (por oxidação e/ou subprodutos de reticulação) e movimentos de reorientação de cadeias do XLPE [8,9,18]. A superposição destes processos se mostra dominante e cresce à medida que se atinge regiões mais internas do cabo [8,9,18,82-84].

O comportamento dinâmico-mecânico das amostras envelhecidas em laboratório a temperatura de 90°C pode ser visto na Figura 6.24. Na região externa, o módulo $G'(T)$ sofreu considerável redução em baixas temperaturas com o envelhecimento. Sob a ação combinada do campo elétrico e da temperatura, os processos de aumento: do grau de cristalinidade e reticulação predominam com o envelhecimento [8,9,92]. Em particular, o módulo de perda $G''(T)$, na região externa da Figura 6.23, indica novamente a presença de dois picos em torno das temperaturas de -130°C e -12°C, respectivamente. Com o envelhecimento a 90°C, a evolução de processos de: quebra de cadeias, reticulação e mudanças no grau de cristalinidade, ocorrem com o envelhecimento. Pode ser sugerido que dentre estes processos, a reticulação promovida por oxidação e o aumento do grau de cristalinidade tende a dominar com o envelhecimento, nas regiões mais externas do cabo. A resultante da superposição destes processos indica que a mobilidade tipo manivela ("crankshaft") dos carbonos das cadeias principais e dos grupos laterais (oriundos de produtos de oxidação e/ou subprodutos de reticulação) aumentou com o tempo de envelhecimento [5,8,9,43]. O comportamento da $\tan\delta_m(T)$ na região externa mostra uma clara transição α durante o envelhecimento a temperatura de 90°C. Esta transição implica num aumento do grau de cristalinidade com o envelhecimento na região mais externa do cabo [18].

Considerando agora o comportamento das regiões média e interna do cabo envelhecimento em 90°C, Figura 6.24, pode ser visto em ambos os casos uma tendência de redução do módulo $G'(T)$. Sugere-se que dentre os processos (reticulação e grau de cristalinidade), a resultante envolvendo a evolução de reticulação tende a dominar com o envelhecimento [8,9]. O comportamento do módulo de perda, $G''(T)$, novamente indica dois picos de relaxação ocorrendo em torno de -130°C e -12°C. A redução da intensidade destes picos está relacionada com o aumento de processos de reticulação [8,9]. O comportamento da $\tan\delta_m(T)$ nas regiões média e interna, quando comparado com a região externa, mostra uma redução na intensidade da transição α com o envelhecimento. Sugere-se que esta componente cresce à medida que são atingidas regiões mais internas do cabo [8,9,18,82-84].

Figura 6.24 Comportamento dinâmico-mecânico em função da temperatura e do tempo de envelhecimento em 90°C das amostras de XLPE, nas regiões externa, média e interna, respectivamente.

Figura 6.25 Comportamento dinâmico-mecânico em função da temperatura, das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em campo, nas regiões externa, média e interna, respectivamente.

Na Figura 6.25 é mostrado o comportamento dinâmico-mecânico das amostras de XLPE não envelhecidas e envelhecidas em campo (para três regiões distintas: externa, média e interna, respectivamente). No comportamento do módulo $G'(T)$ para as três regiões, verifica-se que o módulo sofre considerável redução em baixas temperaturas com o envelhecimento em campo, em relação à amostra não envelhecida. Este comportamento pode estar associado com processos envolvendo a reticulação (provavelmente por oxidação) e mudanças no grau de cristalinidade do polietileno [8,9,18]. O módulo de perda, $G''(T)$, nas regiões externa, média e interna, (Figura 6.23), indica novamente dois picos de relaxação em torno de -130°C e -12°C . A redução da intensidade destes picos pode ser atribuída ao aumento de grupos laterais em cadeias principais, gerados por produtos de oxidação com o envelhecimento em campo [5,8,9,18,19]. Além disso, o comportamento da $\tan\delta_m(T)$ nas três regiões mostra uma tendência de aumento na intensidade e da transição α , com a profundidade no cabo. Pode ser observado que a transição α ocorre em torno da temperatura de 90°C e que esta transição é mais intensa nas regiões mais próximas do condutor do cabo. Deve ser salientado que a temperatura de operação do condutor do cabo, em condições normais, é em torno de 90°C . Este fato sugere que o crescimento no grau de cristalinidade ocorreu na região mais interna do XLPE envelhecido em campo do que nas regiões mais externas do cabo [18,19,82-84].

6.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FTIR

Através do procedimento experimental descrito no capítulo V, seção 5.5, foram obtidos os espectros de FTIR (no modo transmitância) das amostras de XLPE envelhecidas no laboratório e em campo (Figuras 6.26–6.31).

Figura 6.26 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório a temperatura ambiente (RT), na região externa.

Na Figura 6.26 são apresentados os espectros de FTIR das amostras não envelhecida, envelhecidas em laboratório a temperatura ambiente e em campo, região externa. Para as amostras envelhecidas em laboratório e em campo é exibido um aumento do pico de absorção na região de $1745 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$, esta região do espectro pode ser vista em detalhe na mesma figura. Estudos realizados [5,8,9,12,91-93] sugerem que na região externa do cabo produtos de oxidação, como ésteres (R-COO-R') e cetonas (R-CO-R'), foram produzidos durante o processo de envelhecimento (no laboratório a temperatura ambiente e em campo).

Figura 6.27 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório a temperatura ambiente, na região média.

Nas Figuras 6.27 e 6.28 mostram-se os espectros das amostras envelhecidas em laboratório a temperatura ambiente e em campo, nas regiões média e interna. Nas amostras envelhecidas em campo ocorre um aumento considerável de produtos resultantes da oxidação (como os ésteres R-COO-R' e as cetonas R-CO-R'), na região de absorção $1745 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ [5,8,9,34-36]. Por outro lado, quando comparado com a região externa, verifica-se para as amostras envelhecidas em laboratório, uma menor quantidade de produtos de oxidação (como ésteres R-COO-R' e cetonas R-CO-R') ocorrendo em $1745 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ [5,8,9]. Além disso, de acordo com trabalhos publicados [5,8,9,34-36], o aumento da absorção na região de $1640 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 6.27) pode ser atribuído a resíduos polares e/ou água, presentes em arborescências localizadas na região média do XLPE. Pode ainda ser notado nas amostras envelhecidas em laboratório, Figuras 6.27 e 6.28, o aumento da absorção em 1695 cm^{-1} indicando a presença de subprodutos de reticulação, tais como acetofenonas, com o envelhecimento [5,8,9,43].

Figura 6.28 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório a temperatura ambiente (RT), na região interna.

Nas Figuras 6.29 a 6.31 são mostrados os espectros de FTIR das amostras não envelhecida, envelhecidas em laboratório a 90°C e em campo (regiões: externa, média e interna, respectivamente). Pode ser verificado que, nas amostras envelhecidas em laboratório a 90°C (região externa) aparece um pico de absorção na região de $1640 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. Este comportamento pode estar relacionado com os resíduos polares e/ou água presentes em arborescências na região externa do cabo [5,8,9,43]. Ainda na região externa das amostras envelhecidas em laboratório a 90°C pode ser notado um aumento da absorção em 1695 cm^{-1} . Sugere-se então, que subprodutos de reticulação, tais como acetofenonas, foram gerados com o envelhecimento [5,8,9,43].

Figura 6.29 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório 90°C, na região externa.

Figura 6.30 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório 90°C, na região média.

Na região média do cabo (Figura 6.30) pode ser observado que nas amostras envelhecidas em laboratório a 90°C, há um aumento considerável de absorção na região de 1640 ~ 1600 cm⁻¹, quando comparado com a região externa (Figura 6.29). Isto também pode estar associado com os resíduos polares e/ou água, presentes em arborescências na região média do cabo [5,8,9,43]. Além disso, quando comparado com a Figura (6.29), um aumento significativo da absorção ocorre em 1695 cm⁻¹, o qual pode estar relacionado com a presença de subprodutos de reticulação (acetofenonas), geradas com o envelhecimento [5,8,9,43]. O aumento da resposta ocorrida em 1695cm⁻¹ pode ser devido a mecanismos termicamente ativados, gerados por difusão. No entanto, deve ser salientado que medidas adicionais para correlacionar, temperatura e formação de subprodutos de reticulação, seriam necessárias para se determinar a origem do aumento na intensidade do pico de absorção nesta região.

Figura 6.31 Espectros de FTIR das amostras de XLPE não envelhecida e envelhecida em laboratório 90 °C, na região interna.

Na Figura 6.31, é mostrado o comportamento das amostras envelhecidas em laboratório a 90°C e campo, região interna. Foram observadas formações de acetofenonas em 1695 cm⁻¹, além de água e/ou substâncias polares, as quais aparecem em menores quantidades quando comparadas com as regiões média e externa (Figuras 6.29 e 6.30).

É importante observar que não foram determinadas presenças de produtos oxidados nas amostras envelhecidas em laboratório a 90°C. Por outro lado, nas amostras envelhecidas em campo (Figura 6.30), notou-se uma presença considerável de produtos de oxidação, em 1745 ~ 1735 cm⁻¹, em todas as regiões dos cabos. Particularmente, para amostras envelhecidas em laboratório a 90°C, sugere-se que este comportamento está associado ao aumento de subprodutos de reticulação e a presença de antioxidantes no volume do polietileno [5,8,9,43]. A migração de antioxidantes de regiões mais internas para mais externas, por mecanismos de difusão termicamente ativados, parece inibir a formação de produtos de oxidação com o envelhecimento [5,8,9].

6.1.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Com o procedimento experimental adotado no capítulo V, seção 5.6, foram realizadas medidas de grau de cristalinidade através da técnica de difratometria de raios-X. O grau de cristalinidade foi estimado através do ajuste dos três picos de difração usando a função de Lorentz. As áreas dos picos foram relacionadas através da equação 5.5 e o grau de cristalinidade foi estimado.

Nas Figuras 6.32 e 6.33 são apresentados resultados do grau de cristalinidade em função do tempo de envelhecimento e da profundidade da amostra no cabo, para amostras envelhecidas em laboratório a temperatura ambiente e a 90°C. Além disso, na Figura 6.34 é mostrada a dependência do grau de cristalinidade com a profundidade da amostra envelhecida em campo. Na Figura 6.32, pode ser vista a representação tridimensional do grau de cristalinidade em função da profundidade e tempo de envelhecimento. Na região externa ocorre a tendência da diminuição do grau de cristalinidade com o tempo de envelhecimento. Entretanto, na região mais interna do cabo há a tendência do grau de cristalinidade ser independente da posição nas amostras envelhecidas em laboratório a temperatura ambiente. O processo de envelhecimento a temperatura ambiente pode afetar o grau de cristalinidade nas regiões mais externas das amostras envelhecidas em laboratório [8,9]. Isto implica em um crescimento das frações amorfas e, conseqüentemente, redução do grau de cristalinidade ocorrendo nas regiões mais externas do polietileno [8,9].

A Figura 6.33 mostra a representação tridimensional do grau de cristalinidade das amostras envelhecidas em laboratório a 90 °C. Na região externa o grau de cristalinidade

independe do tempo de envelhecimento. Por outro lado, nas regiões mais internas há a tendência de diminuição da cristalinidade.

Figura 6.32 Grau de cristalinidade das amostras de XLPE a temperatura ambiente em função da profundidade e do tempo de envelhecimento

Comparando com as amostras envelhecidas em laboratório a temperatura ambiente, pode ser vista uma expressiva mudança no comportamento do grau de cristalinidade das amostras envelhecidas a 90°C . Com o tempo de envelhecimento, através de mecanismos termicamente ativados, é permitida às cadeias uma configuração organizacional favorável, para ocorrer um aumento do grau de cristalinidade em regiões mais externas. Entretanto, a cristalinidade observada tende a diminuir à medida que são atingidas regiões mais internas do cabo [7-9,30].

Na Figura 6.34 mostra-se o grau de cristalinidade em função da profundidade, das amostras envelhecidas em campo. Há a tendência no aumento do grau de cristalinidade nas regiões mais internas próximas ao condutor. É importante destacar que a temperatura de operação próxima ao condutor em condições normais de operação está em torno de 90°C . Portanto, o aumento do grau de cristalinidade na região mais interna da amostra envelhecida em campo pode ser esperado, diminuindo nas regiões mais externas do cabo [7-9,30].

Figura 6.33 Grau de cristalinidade das amostras de XLPE 90 °C em função da profundidade e do tempo de envelhecimento

Figura 6.34 Grau de cristalinidade da amostras de XLPE envelhecida em campo em função da profundidade.

6.1.6 GRAU DE RETICULAÇÃO

O grau de reticulação foi estimado usando o procedimento experimental adotado no capítulo V, seção 5.7. O processo envolve a técnica de extração por solvente, na qual as cadeias não reticuladas do polímero são extraídas durante refluxo, deixando apenas as cadeias reticuladas. A variação de massa pode ser medida e relacionada com o grau de reticulação do polímero, através da equação 5.6. As Figuras 6.35 e 6.36 mostram o grau de reticulação em função do tempo de envelhecimento e da profundidade no cabo, para amostras envelhecidas em laboratório a temperatura ambiente e 90°C . Além disso, na Figura 6.37 é mostrado o comportamento do grau de reticulação da amostra envelhecida em campo em função da profundidade [8,9,19,43].

Figura 6.35 Grau de reticulação das amostras de XLPE a temperatura ambiente em função da profundidade e do tempo de envelhecimento.

A Figura 6.35 mostra a representação tridimensional do grau de reticulação em função da profundidade e do tempo de envelhecimento. Na região interna há uma tendência de aumento no grau de reticulação em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente. No entanto, nas regiões mais externas verifica-se uma tendência maior

de crescimento do processo de reticulação com o envelhecimento. No envelhecimento em laboratório as regiões mais externas da amostra apresentam a maior probabilidade de exposição à oxidação. Além disso, com o envelhecimento a temperatura ambiente, deve ser esperado um crescimento das frações amorfas. A resultante destes processos pode contribuir para a tendência de crescimento na reticulação observada em regiões mais externas. Por outro lado, uma tendência mais lenta de crescimento da reticulação à medida que se atinge as regiões mais internas é verificada. O comportamento pode estar relacionado com o a redução da fase amorfa do polietileno, que ocorre em regiões mais internas, à medida que o envelhecimento evolui [7-9,19,43].

Figura 6.36 Grau de reticulação das amostras de XLPE a 90°C em função da profundidade e do tempo de envelhecimento

Por outro lado, na Figura 6.36 para a amostra envelhecida em laboratório a 90°C (região externa), pode ser vista agora uma menor tendência de crescimento do grau de reticulação, quando comparado com a Figura 6.35. Na Figura 6.36, vê-se uma tendência de crescimento da reticulação à medida que se atinge regiões mais internas do cabo. Com o envelhecimento a 90°C, um aumento do empacotamento das cadeias nas regiões mais externas

pode ser esperado. Além disso, a migração de antioxidantes e/ou subprodutos de reticulação, de regiões mais internas para as mais externas do cabo, através de mecanismos de difusão termicamente ativados, pode contribuir para aumento do grau de reticulação à medida que o envelhecimento evolui [7-9,19,43].

Figura 6.37 Grau de reticulação das amostras de XLPE envelhecida em campo em função da profundidade

Na Figura 6.37 é mostrado o grau de reticulação em função da profundidade, das amostras envelhecidas em campo durante 25 anos. O comportamento da amostra indica a tendência do aumento da reticulação nas regiões externas, diminuindo à medida que são atingidas regiões mais internas. É importante destacar que as regiões mais externas da amostra envelhecida em campo apresenta uma maior tendência de oxidação. De acordo com estudos [5,18,19,31,34] a formação de produtos oxidados contribuem para o aumento do grau de reticulação. O comportamento observado, portanto, é diminuir a reticulação à medida que se atinge as regiões mais internas [7-9,19,43].

6.1.7 MICROSCOPIA ÓPTICA

A técnica de microscopia óptica foi utilizada na investigação da formação de arborescências em amostras de XLPE de cabos envelhecidos em laboratório e campo.

Imagens foram obtidas com o procedimento experimental descrito no capítulo V, seção 5.8. Nas Figuras 6.38 a 6.40 são mostradas imagens obtidas da região média de amostras envelhecidas: em laboratório a temperatura ambiente, em laboratório a 90°C e em campo, respectivamente.

Em particular, na Figura 6.38 são mostradas imagens revelando o aspecto de arborescências tipo gravata borboleta (“bow-tie”). As microestruturas foram encontradas na região média de amostras envelhecidas em laboratório 1000 horas a temperatura ambiente. Podem ser observadas nas Figuras, regiões de nucleação formadas por vazios (“voids”) de onde, provavelmente, iniciou-se as descargas parciais. Além disso, pode ser vista a propagação das ramificações de pequenos canais carbonizados através do polietileno [7-9].

Na Figura 6.39, são mostradas imagens de arborescências tipo gravata borboleta, encontradas na região média dos cabos envelhecidos em laboratório durante 1000 horas a 90°C. Nas imagens também é possível ver os pontos de nucleação da arborescência, formados por vazios.

Deve ser considerado que as arborescências podem ser de natureza eletroquímica, iniciadas em “voids” ou contaminantes. No envelhecimento a temperatura ambiente (Figura 6.38) aparecem também as ramificações se propagando na região média do cabo. É importante observar que as dimensões das arborescências produzidas durante o envelhecimento a 90°C são consideravelmente maiores que as observadas a temperatura ambiente. Os estudos publicados apresentam resultados contraditórios à respeito da propagação de arborescências para diferentes temperaturas [7-9]. No entanto, a temperatura ativa processos de vaporização de componentes aquosos presentes no XLPE, os quais aceleram a taxa de crescimento das arborescências.

As imagens de arborescências das amostras envelhecidas em campo durante 25 anos podem ser vistas na Figura 6.40. As arborescências tipo gravata borboleta (“bow-tie”) foram encontradas na região média e indicam, como visto anteriormente, os pontos de nucleação em vazios e suas respectivas propagações no meio. Deve ser salientado que as arborescências geradas em campo, embora se apresentem com dimensões maiores, têm o mesmo aspecto e padrão das arborescências produzidas em laboratório (Figuras 6.38 e 6.39). Além disso, é importante considerar a disposição das arborescências encontradas em laboratório e em campo, as quais apresentam-se alinhadas paralelamente na direção radial do cabo, ou seja, da direção do campo elétrico no cabo [7-9].

Figura 6.38 Imagens obtidas através da técnica de microscopia óptica de amostras de XLPE envelhecidas em laboratório por 1000h em RT indicando a ocorrência de arborescências.

Figura 6.39 Imagens obtidas através da técnica de microscopia óptica de amostras de XLPE envelhecidas em laboratório por 1000h em 90°C indicando a ocorrência de arborescências.

Figura 6.40 Imagens obtidas através da técnica de microscopia óptica de amostras de XLPE envelhecidas em campo indicando a ocorrência de arborescências.

6.1.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o estudo topológico em regiões contendo arborescências das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório e campo. As imagens de MEV foram realizadas adotando as considerações experimentais descritas no capítulo V, seção 5.9.

Na Figura 6.41-6.43 são mostradas imagens obtidas de amostras de cabos envelhecidos: em laboratório a temperatura ambiente, em laboratório 90°C e em campo, respectivamente. As amostras das Figuras 6.41-6.43 foram fraturadas de regiões contendo arborescências, através de nitrogênio líquido, sendo topologicamente analisadas. Nestas imagens é possível observar a incidência de microvazios além de imperfeições estruturais do polietileno [7-9].

Particularmente, na amostra envelhecida em laboratório a temperatura ambiente, Figura 6.41, são mostradas imagens em três ampliações, nas quais são revelados detalhes de vazios encontrados na região média do cabo.

Na Figura 6.42, podem ser observadas imagens de amostras envelhecidas em laboratório 90 °C, também revelando a incidência de microvazios na região média. Além disso, na Figura 6.43 são mostradas ainda, outras imagens em três ampliações, de amostras envelhecidas em campo 25 anos.

A ocorrência de microvazios é responsável pelo grande número de imperfeições encontradas no XLPE, as quais são geradas durante o processo de extrusão [7,43]. A distribuição de microvazios observados não é uniforme e estudos indicam uma forte concentração em regiões centrais do cabo XLPE. Geralmente, os microvazios encontrados têm diâmetros em torno de 0,1 ~ 5,0 μm e podem estar preenchidos com gás (vapor de água, ar, nitrogênio, metano) ou líquidos (água ou líquidos orgânicos gerados de subprodutos de reticulação) [7-9].

Figura 6.41 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de XLPE envelhecida em laboratório durante 1000 horas a temperatura ambiente.

Figura 6.42 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de XLPE envelhecida em laboratório durante 1000 horas a 90°C.

Figura 6.43 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de XLPE envelhecida em campo.

6.2 DISCUSSÃO FINAL

Dos resultados obtidos pode ser sugerido um modelo de envelhecimento razoavelmente completo e consistente e que seja aplicável às amostras retiradas de cabos de XLPE envelhecidos em laboratório sob condições definidas de múltiplo estresse. O modelo permite que correlações de algumas propriedades (dielétricas, viscoelásticas e físico-químicas) sejam feitas com amostras envelhecidas em campo [8,9].

Na região externa de cabos envelhecidos em laboratório a temperatura ambiente e em campo, a espectroscopia dielétrica mostrou no intervalo de baixa frequência (BF) a evolução de um processo dipolar para um processo quase DC (QDC) (i.e., caracterizado pela troca de cargas entre domínios). Isto mostra que a componente de carga espacial se mostrou dominante com o envelhecimento [17]. No intervalo de média frequência (MF), observou-se que os domínios de dipolos estão altamente correlacionados, e caracterizados por um largo pico de relaxação dipolar ($m \rightarrow 0$ e $n \rightarrow 1$) [16]. O comportamento é, possivelmente, devido aos produtos gerados por oxidação com o envelhecimento [5]. Medidas de DMA indicaram, para as amostras envelhecidas em laboratório, um deslocamento do módulo de perda para baixas temperaturas, sugerindo que o campo elétrico sob a ação combinada de oxidação pode produzir mudanças estruturais afetando o XLPE, produzindo: quebra de cadeias, reticulação e variações na cristalinidade, com o envelhecimento [8,9]. Em adição, as medidas de FTIR confirmam um aumento de produtos resultados de oxidação, tais como cetonas e ésteres [5].

Nas regiões média e interna das amostras envelhecidas em campo a espectroscopia dielétrica também mostrou, na região BF, a evolução de um processo dipolar para um processo de carga espacial [16]. No intervalo de MF é observado o aumento de produtos de oxidação com o envelhecimento. Por outro lado, as amostras envelhecidas em laboratório, no intervalo de BF e MF, mostram a evolução de um processo de perda plana ("flat-loss") de relaxação dipolar dominando com o tempo de envelhecimento [16]. Este comportamento estaria relacionado com o aumento de subprodutos de reticulação e/ou aumento de produtos de oxidação com o envelhecimento. Medidas de DMA apontaram para variações sobre o grau de cristalinidade e aumento de reticulação (gerados por produtos de oxidação e/ou subprodutos de reticulação) com o envelhecimento [5,8,9]. Além disso, as medidas de FTIR, confirmaram um aumento de produtos de oxidação (cetonas e ésteres, na região de $1745 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$) e a evidência de subprodutos de reticulação (acetofenonas em 1695 cm^{-1}) [5,8,9].

As curvas da tangente de perda dielétrica demonstraram que as maiores mudanças com o envelhecimento ocorrem no intervalo de BF. Observou-se um aumento nas perdas

dielétricas em regiões mais externas, diminuindo à medida que são atingidas regiões mais internas [5,8,9]. As medidas de tangente de perda mecânica indicam que processos associados com o aumento de reorientação de cadeias e reticulação (por oxidação e/ou subprodutos de reticulação), dominam com o envelhecimento. Este comportamento ocorre em regiões amorfas e cresce em função do tempo de envelhecimento, partindo de regiões externas para mais internas do cabo [8,9]. Isto é corroborado pela queda do grau de cristalinidade ocorrendo nas regiões externas, evoluindo para um estado quase constante nas regiões mais internas com o envelhecimento. Deve ainda ser destacado que medidas adicionais do grau de reticulação apontam o crescimento da reticulação com o envelhecimento. Na região externa ocorre um rápido crescimento quando comparado com regiões mais internas do cabo.

O comportamento dielétrico na região externa das amostras envelhecidas em laboratório 90 °C quando comparado com o envelhecimento à temperatura ambiente mostra que no intervalo de BF há um processo do tipo perda plana ("flat-loss") dominando o pico de relaxação dipolar com o tempo de envelhecimento. Este comportamento pode estar associado com a migração de antioxidantes ativada com a temperatura [5,91]. O processo de migração ocorre partindo de regiões mais internas para as mais externas do cabo e pode inibir a componente de carga espacial, observada no envelhecimento a temperatura ambiente e no campo. Por outro lado, o intervalo de MF mostra que os domínios de dipolos estão fracamente correlacionados com o envelhecimento, caracterizado por um pico de relaxação dipolar mais estreito ($m \rightarrow 1$ e $n \rightarrow 0$) [16]. A migração de antioxidantes por processos termicamente ativados para as regiões mais externas (representado por picos de relaxação estreitos), pode implicar na redução de produtos de oxidação com o envelhecimento [5,43,91]. Além disso, na região de alta frequência (AF), o processo de perda plana é dominante e pode estar associado à presença de água solvatada em torno de íons, gerada por mecanismos de difusão de água no polietileno. Sugere-se que o envelhecimento a 90 °C permite que o processo de difusão de água no polietileno ocorra com considerável eficiência, quando comparado com o envelhecimento a temperatura ambiente [5,43,91]. Os resultados de DMA sugerem um provável aumento de grupos laterais gerados por subprodutos de reticulação com o envelhecimento. Através de medidas de DMA, estabeleceu-se a ocorrência de processos envolvendo aumento do grau de cristalinidade e reticulação, em função do tempo de envelhecimento [18,19,82-84]. Sob a ação do campo elétrico aplicado e da temperatura, a componente resultante devida ao aumento do grau de cristalinidade domina o processo [8,9,92]. Ainda na região externa, medidas de FTIR (amostras envelhecidas em 90 °C),

apontaram para a presença de subprodutos de reticulação, como acetofenonas e resíduos polares e/ou água sendo gerados com o envelhecimento [5,43].

Nas regiões média e interna das amostras envelhecidas em laboratório 90°C, a espectroscopia dielétrica, na região de BF, mostrou que a migração de antioxidantes, ativada pela temperatura, pode estar inibindo a componente de carga espacial. No entanto, em MF, mostrou que os domínios de dipolos estão mais fracamente correlacionados (picos ainda mais estreitos, $m \rightarrow 1$ e $n \rightarrow 0$), quando comparados com a região externa [16]. A migração de antioxidantes, por processos termicamente ativados, pode ocorrer de regiões mais internas para regiões mais externas. Este comportamento implica na redução de oxidação com o envelhecimento. De acordo com os resultados obtidos de DMA indicam a ocorrência de processos de reticulação e redução do grau de cristalinidade [8,9,18]. Sob a ação combinada de campo elétrico e temperatura, a componente devido a reticulação de cadeias domina o processo nas frações amorfas do polietileno [8,9,92]. Esta componente se mostra dominante, crescendo à medida que são atingidas regiões mais internas do cabo [8,9,18,82-84]. Deve ser considerado ainda, que medidas de FTIR indicaram a presença de subprodutos de reticulação (acetofenona 1695cm⁻¹). Entretanto, não mostraram presenças significativas de produtos de oxidação (cetonas e ésteres, na região de 1745 ~ 1735 cm⁻¹) [5,8,9]. Por outro lado, nas regiões média e interna de amostras envelhecidas em campo, ocorre a forte presença de produtos oxidativos. Medidas adicionais do grau de reticulação em amostras envelhecidas em laboratório apontaram para o crescimento do grau de reticulação em função do tempo de envelhecimento à medida que se atinge as regiões mais internas do polietileno. Por outro lado, nas amostras envelhecidas em campo é observado o aumento do grau de reticulação em regiões mais externas, com a tendência de queda à medida que são atingidas regiões mais internas.

O comportamento da tangente de perda dielétrica das amostras envelhecidas em laboratório a 90 °C, apontou uma significativa atenuação do pico de perdas em BF, quando comparadas com o envelhecimento a temperatura ambiente. As medidas de tangente de perda mecânica sugerem um aumento do grau de cristalinidade, ocorrendo em regiões mais externas diminuindo para as mais internas, com o tempo de envelhecimento [18,19,82-84]. Medidas do grau de cristalinidade podem corroborar estas idéias. Observou-se o crescimento do grau de cristalinidade, ocorrendo nas regiões externas e evoluindo para a diminuição em regiões mais internas com o envelhecimento. Por outro lado, nas amostras envelhecidas em campo, o aumento da cristalinidade pode ser observado à medida que são atingidas regiões mais internas.

É importante destacar ainda, que as técnicas de microscopia óptica e MEV, mostraram alguns detalhes peculiares de estruturas que caracterizam o envelhecimento do polietileno. As imagens de microscopia óptica revelaram a presença de arborescências tipo gravata borboleta em amostras envelhecidas tanto em laboratório como em campo. Além disso, as imagens de MEV mostraram imperfeições do XLPE e detalhes de microvazios da ordem de $0,1 \sim 5,0 \mu\text{m}$ de diâmetro, encontradas tanto em amostras envelhecidas em laboratório como em campo [7-9].

Levando em conta essa discussão sugere-se que os mecanismos de envelhecimento acelerado em laboratório podem ser ilustrados pelo diagrama da Figura 6.44.

Figura 6.44 Diagrama esquemático indicando o mecanismo de envelhecimento acelerado em laboratório para amostras de XLPE.

Conforme visto anteriormente no capítulo II seção 2.5, modelos de durabilidade ou vida dielétrica têm sido propostos [14] para buscar uma interpretação matemática para o envelhecimento. Vislumbra-se a possibilidade de correlacionar o envelhecimento acelerado em laboratório com o envelhecimento em campo, a fim de prever a vida dielétrica em condições normais de operação. Geralmente, a forma funcional para o modelo de vida dielétrica, A , levando em conta n estresses, tem a forma,

$$A = f(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_n) \quad (6.1)$$

onde ξ_n são os estresses individuais.

De acordo com dados experimentais obtidos, as dependências de parâmetros dielétricos, em função de algumas variáveis de envelhecimento envolvidas, podem ser empiricamente determinadas. Considerando a hipótese de uma função vida dielétrica A , como sendo o recíproco do estresse elétrico em função das variáveis: profundidade (r), tempo de envelhecimento (t) e temperatura (T), ou seja,

$$A = f(r, t, T) = \frac{1}{\tan \delta(r, t, T)} \quad (6.2)$$

onde o estresse elétrico foi determinado através do valor da tangente de perdas dielétrica em função das variáveis r , t e T , medidas na frequência de 1 mHz. De acordo com resultados experimentais, verificou-se que as dependências da função vida dielétrica se apresenta sob a forma geral,

$$A(r, t, T) = A_0 e^{-t/\alpha(r, T)} \quad (6.3)$$

onde $\alpha(r, T)$ é uma função a ser determinada. A dependência exponencial da função vida dielétrica A é mostrada na Figura 6.44. Foi verificado que a constante de proporcionalidade A_0 , permaneceu independente das variáveis de envelhecimento, assumindo o valor indicado na Figura 6.45.

É importante considerar as unidades físicas das variáveis: profundidade no cabo em (mm), tempo de envelhecimento em (h) e temperatura em ($^{\circ}\text{C}$), respectivamente. De acordo com o capítulo V na seção 5.2, as profundidades são dadas por:

- Interna $r \cong 0$ mm;
- Média $r \cong 3$ mm;
- Externa $r \cong 6$ mm.

Os tempos de envelhecimento em laboratório foram: 0, 500 e 1000 horas. As temperaturas de envelhecimento foram: temperatura ambiente ($\approx 22^{\circ}\text{C}$), 50°C e 90°C .

Figura 6.45 Função vida dielétrica em função do tempo de envelhecimento das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

As dependências de $\alpha(r,T)$ foram determinadas para as três regiões do cabo, apresentando a forma exponencial com a temperatura, dada por,

$$\alpha(r,T) = \alpha_0(r) + \gamma(r)e^{T/\beta(r)} \tag{6.4}$$

onde os valores de $\alpha_0(r)$, $\beta(r)$ e $\gamma(r)$ são funções da profundidade. Nas Figuras 6.46 a 6.48 são mostradas as dependências de $\alpha(r,T)$.

Figura 6.46 Parâmetro $\alpha(r,T)$ na região externa em função da temperatura das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Figura 6.47 Parâmetro $\alpha(r,T)$ na região média em função da temperatura das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Figura 6.48 Parâmetro $\alpha(r,T)$ na região interna em função da temperatura das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

É importante considerar que os dados experimentais (i.e., tangente de perda dielétrica para a frequência de 1 mHz) fornecidos de amostras adicionais envelhecidas em 50 °C (apresentadas nos capítulos V e VI) também foram utilizadas para determinar a relação de $\alpha(r,T)$ com a temperatura.

A investigação do parâmetro $\alpha_0(r)$ revelou uma dependência exponencial em função da profundidade r (Figura 6.49), sendo representada sob a forma,

$$\alpha_0(r) = \varphi_0 + \beta_0 e^{-r/\gamma_0} \tag{6.5}$$

onde φ_0 , β_0 e γ_0 são constantes.

Figura 6.49 Parâmetro $\alpha_0(r)$ em função da profundidade das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório

O comportamento do parâmetro $\gamma(r)$ com a profundidade mostrou uma dependência que satisfaz a função representada por,

$$\gamma(r) = \rho + \eta \cosh \left[\frac{1}{r_m} (r - \zeta) \right]$$

(6.6)

onde os valores de ρ , ζ e η são constantes e r_m é um parâmetro para tornar adimensional o argumento da função. Na Figura 6.50 é mostrada a dependência do parâmetro $\gamma(r)$ com a profundidade.

Figura 6.50 Parâmetro $\gamma(r)$ em função da profundidade das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Além disso, o parâmetro $\beta(r)$ com a profundidade mostrou ter uma dependência do tipo co-seno hiperbólico, expressa por,

$$\beta(r) = \rho_0 + \eta_0 \cosh \left[\frac{1}{r_n} (r - \zeta_0) \right] \quad (6.7)$$

onde ρ_0 , ζ_0 e η_0 são constantes e r_n é um parâmetro para tornar adimensional o argumento da função. O comportamento do parâmetro $\beta(r)$ em função da profundidade r é mostrado na Figura 6.51.

Figura 6.51 Parâmetro $\beta(r)$ em função da profundidade das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Com a determinação das dependências dos parâmetros em função das variáveis de envelhecimento é possível reescrever a equação 6.3. Levando em conta todas as dependências em termos da profundidade, tempo de envelhecimento e temperatura, é encontrada a função vida,

$$A(r, t, T) = A_0 \exp \left\{ \frac{-t}{\varphi_0 + \beta_0 e^{-r/\gamma_0} + f(r) e^{T/g(r)}} \right\} \quad (6.8)$$

onde as funções $f(r) = \rho + \eta \cosh[(r - \zeta)/r_m]$, $g(r) = \rho_0 + \eta_0 \cosh[(r - \zeta_0)/r_n]$ e os parâmetros $\varphi_0, \beta_0, \rho_0, \eta_0, \zeta_0, \rho, \eta, \zeta, A_0, r_m, r_n$ são constantes. Os valores dos parâmetros determinados podem ser visualizados na Tabela 11. A equação 6.8, a função vida dielétrica, indica a durabilidade do XLPE quando submetido a um envelhecimento acelerado em termos das variáveis r , t e T . Na validade da equação 6.8 deve ser considerado que a sua concepção se desenvolveu dentro de resultados experimentais concretos. Entretanto, é importante destacar que para descrever a vida dielétrica do XLPE em temperaturas e tempos superiores, seriam necessários estudos adicionais de envelhecimento no laboratório.

Parâmetros	Valores
φ_0	201.0
β_0	75.3
ρ_0	10.0
η_0	3.1
ζ_0	1.1
ρ	-4.5×10^{-6}
η	2.4×10^{-6}
ζ	4.3
$\mathcal{A}_0$	591.3

Tabela 11: Parâmetros da função vida dielétrica e seus respectivos valores.

Portanto, a equação 6.8 se limita a explicar o comportamento da vida dielétrica do polietileno, segundo condições restritas de envelhecimento em laboratório.

As Figuras 6.52 a 6.54 mostram a representação tridimensional da função vida dielétrica em função do tempo de envelhecimento e profundidade, para temperaturas de: a temperatura ambiente, 50°C e 90°C. Pode ser visto que a vida dielétrica tende a diminuir rapidamente na região mais externa a temperatura ambiente. Entretanto, com o aumento da temperatura o processo de difusão de antioxidantes é ativado, produzindo uma lenta diminuição da vida dielétrica. O efeito é substancialmente maior em regiões mais internas, isto pode ser observado pela comparação entre as Figuras 6.52 e 6.54.

As Figuras 6.55 e 6.57 mostram a representação tridimensional da vida dielétrica em função do tempo de envelhecimento e temperatura de envelhecimento. Nas figuras pode ser observado o efeito da temperatura, na região mais externa, na vida dielétrica. A temperatura pode estar ativando mecanismos de difusão de antioxidantes e/ou subprodutos de reticulação, de regiões mais internas para as mais externas [8,9,43]. Este comportamento inibe a componente de carga espacial (discutida anteriormente na espectroscopia dielétrica), permitindo um lento decaimento da vida dielétrica.

Figura 6.52 Função vida dielétrica em função da profundidade e tempo de envelhecimento a temperatura ambiente das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Figura 6.53 Função vida dielétrica em função da profundidade e tempo de envelhecimento em 50 °C das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Figura 6.54 Função vida dielétrica em função da profundidade e tempo de envelhecimento em 90 °C das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Nas regiões mais internas, pode ser observado um decaimento cada vez mais lento na função vida com a temperatura de envelhecimento. Este comportamento pode ser notado pela comparação entre as Figuras 6.55 e 6.57.

Diante dos resultados obtidos, pode ser argumentado que um processo de envelhecimento de natureza eletroquímica é responsável pelas mudanças nas propriedades dielétricas, viscoelásticas e físico-químicas do XLPE [8,9,43,92]. O processo de envelhecimento eletroquímico pode gerar muitos processos como: quebras de cadeias, variações no grau de cristalinidade e reticulação (por oxidação e/ou subprodutos de reticulação). Com o envelhecimento, a temperatura ambiente, a componente envolvendo a reticulação domina nas regiões mais internas do cabo. Entretanto, com o aumento da temperatura, a componente resultante envolvendo o aumento no grau de cristalinidade domina o processo nas regiões mais externas do cabo [8,9,43,92].

Figura 6.55 Função vida dielétrica em função da temperatura e tempo de envelhecimento na região externa das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Figura 6.56 Função vida dielétrica em função da temperatura e tempo de envelhecimento na região média das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório.

Figura 6.57 Função vida dielétrica em função da temperatura e tempo de envelhecimento na região interna das amostras de XLPE envelhecidas em laboratório

É importante salientar ainda, que nos casos anteriormente discutidos, a vida dielétrica mostra uma tendência de lenta queda no tempo com o aumento da temperatura de envelhecimento. O processo descrito continua, até onde é atingida uma nova condição, na qual os antioxidantes presentes serão totalmente consumidos. A partir daí, diante destas considerações, a hipótese é de que as curvas de vida tendem a assumir um novo comportamento. Pode ser esperado que nestas condições, a vida dielétrica deve descrever uma rápida queda no tempo à medida que a temperatura de envelhecimento aumenta. Deve ser considerado que, estudos de envelhecimento adicionais, tentando correlacionar a ausência de antioxidantes no XLPE com a temperatura de envelhecimento, seriam necessários para determinar com rigor a vida dielétrica nestas condições.

CONCLUSÕES

MEDIDAS de espectroscopia dielétrica, dinâmico-mecânica e FTIR, indicam que um envelhecimento de natureza eletroquímica é responsável por importantes mudanças no XLPE, com o envelhecimento em laboratório. Dos resultados obtidos, sugere-se um modelo de envelhecimento razoavelmente completo e consistente e que seja aplicável às amostras retiradas de cabos de XLPE envelhecidos em laboratório sob condições definidas de múltiplo estresse. O modelo permite que correlações de algumas propriedades (dielétricas, viscoelásticas e físico-químicas) sejam feitas com amostras envelhecidas em campo. Diante dos resultados deste trabalho as principais características das regiões investigadas dos cabos, em amostras envelhecidas a temperatura ambiente e em campo, podem ser descritas como:

✓ Região externa (temperatura ambiente):

- Concernente à espectroscopia dielétrica demonstrou-se a ocorrência da evolução de um processo dipolar para um processo QDC, caracterizado pela troca de cargas entre domínios de dipolos.
- Foi observado que os domínios de dipolos estão altamente correlacionados, caracterizados por um largo pico de relaxação dipolar, devido aos produtos gerados por oxidação com o envelhecimento.

- Medidas de DMA indicaram que a ação combinada de campo elétrico e oxidação podem produzir mudanças estruturais afetando a T_g do XLPE, gerando processos envolvendo: quebras de cadeias, variações no grau de cristalinidade e reticulação, à medida que o polietileno envelhece em laboratório.
 - As medidas de FTIR confirmaram o aumento de produtos oxidados, tais como, cetonas e ésteres.
 - O comportamento da tangente de perda dielétrica demonstrou que as maiores mudanças com o envelhecimento ocorreram no intervalo de baixa frequência.
- ✓ Regiões média e interna (temperatura ambiente):
- A espectroscopia dielétrica mostrou a evolução de um processo “flat-loss” de relaxação dipolar dominando com o envelhecimento em laboratório. Este comportamento pode estar associado com a resposta dielétrica de subprodutos de reticulação e/ou de produtos de oxidação.
 - Medidas de DMA sugerem a provável tendência de aumento da reticulação (gerados por produtos de oxidação e/ou subprodutos de reticulação) e variações sobre o grau de cristalinidade com o envelhecimento.
 - Além disso, as medidas de FTIR mostraram o aumento de produtos de oxidação (cetonas e ésteres) e a evidência de subprodutos de reticulação (acetofenonas).
 - O comportamento da tangente de perda dielétrica demonstrou um aumento nas perdas em regiões mais externas, diminuindo à medida que são atingidas regiões mais internas.
 - Adicionalmente, medidas de tangente de perda mecânica indicam que processos envolvendo aumento de reticulação e variações de grau de cristalinidade. Pode ser argumentado que a resultante da superposição destes processos, cresce à medida que são atingidas regiões mais internas do XLPE, com o envelhecimento.
 - Foi observada a tendência de queda do grau de cristalinidade ocorrendo nas regiões externas evoluindo para um estado quase constante em regiões mais internas, com o envelhecimento.

Deve ser considerado ainda o envelhecimento em laboratório, realizado a temperatura de 90°C e envelhecimento em campo. Dos resultados experimentais obtidos, as seguintes características inerentes às regiões do cabo podem ser destacadas:

✓ Região externa (90°C):

- A espectroscopia dielétrica mostrou um processo “flat-loss” dominando o pico de relaxação dipolar com o envelhecimento. O processo estaria associado com a migração de antioxidantes ativada pela temperatura, os quais, podem inibir a componente de carga espacial.
- Além disso, mostrou-se que os domínios de dipolos estão fracamente correlacionados com o envelhecimento. A migração de antioxidantes, por processos termicamente ativados para as regiões mais externas, implica em redução de oxidação.
- Os resultados de DMA apontaram para o aumento de grau de cristalinidade e reticulação (gerados por subprodutos de reticulação). Sob a ação combinada do campo elétrico aplicado e temperatura, tais processos dominam com o envelhecimento.
- Medidas de FTIR apontam para a presença de subprodutos de reticulação, tais como acetofenonas, resíduos polares e/ou água sendo gerados.

✓ Regiões média e interna (90°C):

- Medidas de espectroscopia dielétrica demonstraram a migração de antioxidantes, ativada pela temperatura, podendo ser responsável pela diminuição do efeito de carga espacial.
- A espectroscopia dielétrica mostrou que os domínios de dipolos estão mais fracamente correlacionados. A migração de antioxidantes, por processos termicamente ativados, ocorre de regiões mais internas para regiões mais externas reduzindo a oxidação.
- Os resultados obtidos de DMA sugerem que sob a ação do campo elétrico e da temperatura, a componente resultante do processo devido a reticulação domina em função do tempo de envelhecimento. Esta componente cresce à medida que são atingidas regiões mais internas do cabo.
- Deve ser considerado que medidas de FTIR indicaram a presença de subprodutos de reticulação (acetofenona) e não mostraram presenças significativas de produtos de oxidação.
- Em adição, medidas da tangente de perda dielétrica, mostraram uma significativa atenuação das perdas, quando comparadas com o envelhecimento à temperatura ambiente.
- As medidas de tangente de perda mecânica, sugerem um aumento do processo de grau de cristalinidade ocorrendo em regiões mais externas do que para as mais internas.

- Medidas adicionais do grau de cristalinidade corroboram estas idéias, observou-se o crescimento do grau de cristalinidade, ocorrendo nas regiões externas evoluindo para a uma redução em regiões mais internas.
- Nas amostras envelhecidas em campo o aumento do grau de cristalinidade foi observado à medida que são atingidas regiões mais internas.

De acordo com o modelo sugerido, os mecanismos de envelhecimento em laboratório sob condições aceleradas de múltiplo estresse, podem ser ilustrados pelo diagrama da Figura 6.44.

Figura 6.44 Diagrama esquemático indicando o mecanismo de envelhecimento acelerado em laboratório para amostras de XLPE.

É importante destacar que através das técnicas de microscopia óptica e MEV foram mostrados detalhes estruturais que caracterizam o envelhecimento do polietileno em campo e laboratório. As imagens de microscopia óptica revelaram a presença de arborescências tipo gravata borboleta em amostras envelhecidas tanto em laboratório como em campo. Deve ser considerado que as arborescências podem ser de natureza eletroquímica, iniciadas em vazios ou contaminantes. Além disso, as imagens de MEV mostraram imperfeições do XLPE e detalhes de microvazios da ordem de $0,1 \sim 5,0 \mu\text{m}$ diâmetro, encontradas tanto em amostras envelhecidas em laboratório como em campo.

Do modelo de envelhecimento sugerido, baseado em dados experimentais, foram obtidas as dependências de parâmetros dielétricos em função de algumas variáveis de envelhecimento envolvidas. A função vida dielétrica empiricamente proposta, determina a durabilidade do XLPE quando submetido a um envelhecimento acelerado em termos das variáveis r , t e T . Levando em conta tais dependências, a função vida dielétrica foi expressa por,

$$A(r, t, T) = A_0 \exp \left\{ \frac{-t}{\varphi_0 + \beta_0 e^{-r/\gamma_0} + f(r) e^{T/g(r)}} \right\}$$

Deve ser considerado que a função proposta limita-se a explicar o comportamento da vida dielétrica do XLPE segundo condições restritas de envelhecimento em laboratório. Consequentemente, estudos complementares são sugeridos como trabalhos futuros para encontrar dependências de outras variáveis, as quais poderiam estar envolvidas no processo de envelhecimento.

TRABALHOS FUTUROS

A seguir são enumerados alguns itens para trabalhos futuros:

- Estender os estudos aqui realizados para outros tipos de materiais poliméricos utilizados como isolantes elétricos.
- Estudo de envelhecimento levando em conta outros tipos de antioxidantes e aditivos, complementando com outros fatores importantes de estresse.
- Correlacionar o grau de cristalinidade com perfis de oxidação utilizando as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e FTIR.
- Realizar medidas de corrente termo estimulada (TSC), térmica transiente (TTC) e foto-estimuladas, no polietileno envelhecido em laboratório e em campo, a fim de determinar a possível presença de cargas espaciais em armadilhas (traps) no polietileno envelhecido em laboratório.
- Estudo da distribuição de cargas espaciais no polietileno, envelhecido em laboratório e em campo, envolvendo as técnicas: Pulso Eletroacústico (PEA) e Método do Laser Induzido Modulado (LIMM).
- Estender o intervalo de frequência das medidas dielétricas do polietileno para a região de microondas, assim como outros para outros materiais poliméricos.
- Aumentar o tempo de envelhecimento em laboratório de amostras de cabo de XLPE para períodos superiores a 1000 horas.
- Estudos de envelhecimento acelerado com reprodução fiel das condições de operação dos cabos, através de alteração das configurações do sistema de envelhecimento a fim de manter o condutor à temperatura de 90°C.
- Estudar a correlação das medidas de espectroscopia dielétrica com medidas dinâmico-mecânica no domínio da frequência.

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS E CONGRESSOS

- LEGUENZA, E.L.; ROBERT, R. e GIACOMETTI, J.A. *Dielectric and Viscoelastic Properties of Cross-linked Polyethylene under Multi-stressing Conditions*, Aceito para Publicação, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., 2004.
- LEGUENZA, E.L. *Comportamento Dielétrico e Mecânico do Polietileno em Cabos Subterrâneos Envelhecidos*, Revista Eletricidade Moderna -EM, pp.180-187, (Abril), nº 349, 2003.
- LEGUENZA, E.L.; ROBERT, R. e GIACOMETTI, J.A. *Dielectric and Dynamic Mechanical Behavior of Polyethylene under Accelerated Aging*, submetido à Materials Research, 2003.
- LEGUENZA, E.L.; SCARPA, P.C.N. e DAS-GUPTA, D.K. *Dielectric Behavior of Aged Polyethylene under UV Radiation*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol.9 , nº4 (August), pp. 507-513, 2002.
- LEGUENZA, E.L.; ROBERT, R. e GIACOMETTI, J.A. *Dielectric and Dynamic Mechanical Behavior of Polyethylene under Accelerated Aging*, 15º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2002.
- LEGUENZA, E.L.; PIAZZA, F.; SILVA, G.C.; GULMINE, J.V.; MUNARO, M.; BRAGA, D.; BONANCIM, D.A; MELLO, J.S.; NERI, P.J.; TOMIOKA, J.; SCARPA, P.C.N. e DAS-GUPTA, D.K. *Avaliação de Cabos Isolados em Polietileno Utilizados em Redes Subterrâneas*, Revista Eletricidade Moderna -EM, pp.156, (Março), nº 336, 2002.
- LEGUENZA, E.L.; SILVA, G.C. e TOMIOKA J. *Comportamento Dielétrico e Mecânico do Polietileno Utilizado em Cabos Subterrâneos*, I Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica - Citenel, Brasília, 2001.
- LEGUENZA, E.L.; SILVA, G.C.; GULMINE, J.V.; SCARPA, P.C.N. e DAS-GUPTA, D.K. *Dielectric Behaviour of AC Aged XLPE Cables*, Eighth International Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 2000.
- LEGUENZA, E.L.; SCARPA, P.C.N. e DAS-GUPTA, D.K. *A Study of Electrical Ageing of Cross-linked Polyethylene by Dielectric Spectroscopy*, 10th International Symposium on Electrets (ISE 10), European Cultural Centre of Delphi, Greece, 1999.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BILLMEYER JR, F. W. *Textbook of Polymer Science*, New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [2] HALL, Christopher. *Polymer Materials*, 2. ed. London, Macmillan Education, 1989.
- [3] DAS-GUPTA D. K. *Polyethylene: Structure, Morphology, Molecular Motion and Dielectric Behaviour*, IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 10, N°3, p. 5-15, 1994.
- [4] MONTENEGRO, R.S.P e ZAPORSKI, J. *Gerência Setorial do Complexo Químico – Polietileno*, (Boletim do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES, A01, Área de Operações Industriais).
- [5] STEENNIS, E.F. e KREUGER, F.H. *Water Treeing in Polyethylene Cables*, London, IEEE Trans. Elect. Ins., 25(5), p.989-1028, 1990.
- [6] BULINSKI, A.T.; CRINE, J.P.; NOIRHOMME, B.; DENSLEY, R.J. e BAMJI, S. *Polymer Oxidation and Water Treeing*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 5, n° 4 (August), pp. 558-565, 1998.
- [7] DISSADO, L.A. e FOTHERGILL, J.C. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, The Redwood Press, Wiltshire, England, 1992.
- [8] LEGUENZA, E.L.; ROBERT, R. e GIACOMETTI, J.A. *Dielectric and Viscoelastic Properties of Cross-linked Polyethylene under Multi-stressing Conditions*, aceito para publicação, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004.
- [9] LEGUENZA, E.L.; ROBERT, R. e GIACOMETTI, J.A. *Dielectric and Dynamic Mechanical Behavior of Polyethylene under Accelerated Aging*, submetido para publicação, Materials Research, 2003.
- [10] HUNT, B. J. e JAMES, M. I. *Polymer Characterisation*, Glasgow, Chapman & Hall, 1993.
- [11] ABB Group, XLPE Cables, Comunicação Privada, <http://www.abb.com>, (Janeiro), 2003.
- [12] LEGUENZA, E.L.; SCARPA, P.C.N. e DAS-GUPTA, D.K. *Dielectric Behavior of Aged Polyethylene under UV Radiation*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol.9, n°4 (August), pp. 507-513, 2002.

- [13] KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A.C. e KARLSSON, S. *Chemical and Morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermooxidation*, Polymer Deg. and Stability, 63, pp. 127-138, 1999.
- [14] CYGAN, P. e LAGHARI, J.R. *Models for Insulation Aging under Electrical and Thermal Multistress*, IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., Vol. 25, nº5, (October), pp.923-933, 1990.
- [15] JONSCHER, A. K. *Dielectric Relaxation in Solids*, London, Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- [16] DISSADO, L. A. e HILL, R. M. *A Cluster Approach to the Structure of Imperfect Materials and Their Relaxation Spectroscopy*, Proc. Roy. Soc. London, 390, p. 131-180, 1983.
- [17] DISSADO, L. A. e HILL, R. M. *Anomalous Low-Frequency Dispersion*, J. Chem Soc. Faraday Trans. 2, 80, p. 291-319, 1984.
- [18] MURAYAMA, T. *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials*, New York: Elsevier, 1978.
- [19] MC CRUM, N. G. ; READ, B. E. e WILLIAMS, G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, New York, Dover, 1967.
- [20] VON HIPPEL *The Dielectric Relaxation Spectra of Water, Ice, and, Aqueous Solutions, and Their Interpretation – I. Critical Survey of the Status-Quo for Water*, London, IEEE Trans. Elect. Insul., 23(5), p. 801-816, 1988.
- [21] PROVIDER, T.; URBAN, M.W. e BARTH, H.G. *Hyphenated Techniques in Polymer Characterisation Thermal-Spectroscopic and Other Methods*, Chicago, American Chemical Society, 1994.
- [22] BARLOW, A. *The Chemistry of Polyethylene Insulation*, IEEE Electrical Insulation Magazine, v. 7, p. 8-19, 1991.
- [23] LEGUENZA, E.L. *Comunicação Privada*, 2002.
- [24] CALLISTER, William D. *Materials Science and Engineering an Introduction*, 4. ed., Salt Lake City, John Wiley & Sons, 1996.
- [25] LEGUENZA, E.L. *Influência do Negro de Carbono (Carbon Black) nas Propriedades Dielétricas do Polietileno Envelhecido sob Radiação UV*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Setor de Ciências Exatas, UFPR, 1999.
- [26] FRIED, R. Joel. *Polymer Science and Technology*, Ohio, Prentice Hall, 1995.
- [27] YOUNG, R. J. e LOVELL, P.A. *Introduction to Polymers*, 2. ed., London, Chapman & Hall, 1994.

- [28] HAVRILIAK, S. e NEGAMI, S. *A complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers*, Polymer, 8, p. 161-210, 1967.
- [29] CAMPBELL, D. e WHITE, J.R. *Polymer Characterization – Physical Techniques*, Chapman & Hall, London, UK, 1989.
- [30] STRUIK, L.C.E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier Press, Amsterdam, 1978.
- [31] NUNES, S.L. e SHAW, M.T. *Water Treeing in Polyethylene - A Review of Mechanisms*, IEEE Trans. Elect. Insul., EI15(6), pp. 437-450, 1980.
- [32] BAMJI, S.S.; BULINSKI, A.T.; DENSLEY, R.J. and MATSUKI, M., *Degradation Mechanism at XLPE/Semicon Interface Subjected to High Electrical Stress*, IEEE Trans. Elect. Insul., 26(2), pp. 278-284, 1991.
- [33] DITCHI, T.; ALQUIE, C.; LEWINER, J.; FAVRIE, E. e JOCTEUR, R. *Electrical Properties of Electrode/Polyethylene/Electrode Structures*, IEEE Trans Elect. Insul., 24(3), pp. 403-408, 1989.
- [34] GARTON, A.; BAMJI, S.; BULINSKI, A. e DENSLEY, J. *Oxidation and Water Tree Formation in Service-Aged XLPE Cable Insulation*, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-22(4), pp. 405-412, 1987.
- [35] GARTON, A.; GROEGER, J.H. e HENRY, J.L. *Ionic Impurities in Crosslinked Polyethylene Cable Insulation*, IEEE Trans. Elect. Insul., 25(2), pp. 427-434, 1990.
- [36] BAMJI, S.S.; BULINSKI, A.T. e DENSLEY, R.J. *The Role of Polymer Interface During Tree Initiation in LDPE*, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-21(4), pp.639-644, 1986.
- [37] ISSHIKI, S.; YAMAMOTO, M.; CHABATA, S.; MIZOGUCHI, T. e ONO, M. IEEE Trans. PAS, pp.1419-1429, 1974.
- [38] TANAKA, T. e FUKUTA, T. Annual Report CEIDP, pp.239-249, 1974.
- [39] BAMJI, S.; BULINSKI, A.; DENSLEY, J.; GARTON, A. e SHIMIZU, N. *Water Treeing in Polymeric Insulation*, CIGRE, 1984 Session, paper 15-07, 1984.
- [40] KOO, J.; CROSS, J.; EL-KABEL, M.; MEYER, C. e FILIPPINI, J. Annual Report CEIDP, pp.301-306, 1983.
- [41] CHEN, C. e RAIMOND, L. *Electrical Properties of Polymers*, Hauser Publishers, 1987.
- [42] SLETBAK, J. *A Theory of Water Tree Initiation and Growth*, IEEE Trans. PAS, PAS-98(4), pp. 1358-1365, 1979.
- [43] AMIOT, N.; DAVID, E.; LEE, S.Y. e LEE, I.E. *Influence of Post-manufacturing Residual Mechanical Stress and Crosslinking By-products on Dielectric Strength of HV Extruded Cables*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol.9 , n°3 (June), pp. 458-466, 2002.

- [44] ROSS, R. *Effect of Ageing Conditions on the Type of Water Treeing*, IEEE Elect. Insul. Mag., 9(5), pp. 7-13, 1993.
- [45] ROSS, R. *Current State of Water Tree Material Tests*, Proc. 4th Int. Conf. Prop. Appl. Diel. Mat., paper 5240, pp. 416-419, 1994.
- [46] ROSS, R. e SMIT, J.J. *Composition and Growth of water Trees in XLPE*, IEEE Trans. Elect. Insul., 27(3), pp. 519-531, 1992.
- [47] STONE, G.C. *The Statistics of Aging Models and Practical Reality*, IEEE Trans. Elect. Insul., 28(5), pp. 716-728, 1993.
- [48] STARR, W.T. e ENDICOTT, H.S. *Progressive Stress - A New Accelerated Approach to Voltage Endurance*, IEEE Trans. PAS, 65, pp. 515-522, 1961.
- [49] DAKIN, T.W. *Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon*, AIEE Trans., 67, pp. 113-122, 1948.
- [50] SIMONI, L. *A General Approach to Endurance of Electrical Insulation Under Temperature and Voltage*, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-16(4), pp. 277-289, 1981.
- [51] SIMONI, L. *General Equation of the Decline in the Electrical Strength For Combined Thermal and Electrical Stresses*, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-19(1), pp. 45-52, 1984.
- [52] SIMONI, L. e MONTANARI, G.C. *Discussion: On the Estimation of Life of Power Apparatus Insulation Under Combined Electrical and Thermal Stress*, IEEE Trans. Elect. Insul., 21(2), pp. 239-240, 1986.
- [53] MONTANARI, G.C. e CACCIARI, M. *A Probabilistic Life Model for Insulating Materials Showing Electrical Thresholds*, IEEE Trans. Elect. Insul., 24(1), pp. 127-134, 1989.
- [54] MONTANARI, G.C. e SIMONI, L. *Aging Phenomenology and Modelling*, IEEE Trans. Elect. Insul., 28(5), pp. 755-776, 1983.
- [55] CRINE, J.P. *The Compensation Law Revisited - Application to Dielectric Aging*, IEEE Trans. Elect. Insul., 26(4), pp. 811-818, 1991.
- [56] MAXWELL, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 3 ed., New York, Dover, 1891.
- [57] JONSCHER, A. K. *A New Model of Dielectric Loss in Polymers*, Colloid & Polymer Sci., 253, p. 231-250, 1975.
- [58] GROSS, B. *Electret Research - Stages in Its Development*, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-21(3), p. 249-269, 1986.
- [59] DEBYE, P. *Polar Molecules*, New York, Dover, 1945.
- [60] VON SCHWEIDLER, *Studien Uber die Anomalien in Verhalten der Dielektrika*, Ann. D. Phys., 24, p. 711-770, 1907.

- [61] BÖTTCHER, C.F.J. e BORDEWIJK, P. *Theory of Electric Polarisation*, Amsterdam, Elsevier, 2 ed., vols. 1 e 2, 1978.
- [62] COLE, K. S. e COLE, R. H. *Dispersion and Absorption in Dielectrics – I. Alternating Current Characteristics*, J. Chem. Phys., 9, p. 341-351, 1941.
- [63] DAVIDSON, D.W. e COLE, R. H. *Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol and n-Propanol*, J. Chem. Phys., 19(12), p. 1484-1490, 1951.
- [64] HAVRILIAK, S. e NEGAMI, S. *A complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymer Systems*, J. Polym. Sci.: Part C, 14, p. 99-117, 1966.
- [65] KIRKWOOD, J. G. *The Dielectric Polarisation of Polar Liquids*, J. Am. Chem. Soc., 63, p. 385, 1941.
- [66] JONSCHER, A.K. *A New Model of Dielectric Loss in Polymers*, Colloid & Polymer Sci., 253, pp. 231-250, 1975.
- [67] JONSCHER, A.K. *Dielectric Response of Polar Materials*, IEEE Trans. Elect. Insul., 25(4), pp. 622-629, 1990.
- [68] JONSCHER, A.K. *Low-Frequency Dispersion in Volume and Interfacial Situations*, J. Mat. Sci., 26, pp. 1618-1626, 1991a.
- [69] JONSCHER, A.K. *The Universal Dielectric Response and Its Physical Significance*, IEEE Trans. Elect. Insul., 27(3), pp. 407-423, 1992.
- [70] HAMON, B. V. *An Approximate Method for Deducing Dielectric Loss Factor from Direct-Current Measurements*, Proc. IEEE (London), 99(IV), p. 151-155, 1952.
- [71] DISSADO, L. A. *Dielectric Relaxation and the Structure of Condensed Mater*, Physica Scripta, T1, p. 110-114, 1982.
- [72] DISSADO, L. A. *The Formation of Clusters Vibrations in Imperfectly Structured Materials*, Chem. Phys., 91, p. 183-199, 1984.
- [73] WERON, K. *How to Obtain the Universal Response Law in the Jonscher Screened Hopping Model for Dielectric Relaxation*, J. Phys. Condenser Matter 3, p. 221-223, 1991.
- [74] WERON, K. *A Probabilistic Mechanism Hidden Behind the Universal Power Law for Dielectric Relaxation: General Relaxation Equation*, J. Phys. Condenser Matter 3, 9151-9162, 1991.
- [75] WERON, K. *Two Forms of Self-similarity as a Fundamental Feature of the Power Law Dielectric Response*, J. Phys. A: Math. Gen. 26, p. 395-410, 1993.
- [76] WERON, K. e JURLEWICZ, A. *A Relationship Between Asymmetric Lévy-Stable Distributions and the Dielectric Susceptibility*, J. of Statistical Physics, vol. 73, n° 1 e 2, 1993.

- [77] LEAL FERREIRA, G.F. e GROSS, B. *Comments on the Dielectric Theory: Non-Debye Models and the Superposition Principle*, J. Appl. Phys., 68(5), pp. 2526-2528, 1990.
- [78] GROSS, B. (1944) *Experiments on Electrets*, Phys. Rev., 66(1,2), pp. 26-28.
- [79] GROSS, B. (1953) *Mathematical Structure of Theories of Viscoelasticity*, Hermann, Paris.
- [80] WARD, I.M. e HADLEY, D.W. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [81] HILL, R.M. e DISSADO, L.A. *Relaxation in Elastic and Viscoelastic Materials*, J. Mat. Sci., 19, pp. 1576-1595, 1983.
- [82] BOYD, R.H. *Strengths of the Mechanical α , β and γ Relaxation Processes in Linear Polyethylene*, American Chemical Society, n°17, pp. 903-911, 1984.
- [83] NIELSEN, L.E. e LANDEL, R.F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, New York: Dekker, 1994.
- [84] KLINE, D.E.; SAUER, J.A. e WOODWARD, A.E. *Effect of Branching on Dynamic Mechanical Properties of Polyethylene*, J. Polymer Sci., Vol XXII, pp.455-462, 1956.
- [85] STACHURSKI, Z.H. e WARD, I.M. *Mechanical Relaxations in Polyethylene*, J. Macromol. Sci.-Phys. B3(3), pp.445-494, (September), 1969.
- [86] POPLI, R.; GLOTIN, M. e MANDELKERN, L. *Dynamic Mechanical Studies of α , β and γ Relaxations of Polyethylene*, J. Polymer Sci. Phys., Vol.22, pp.407-448, 1984.
- [87] DUFFY, J.S. *Charge Storage Mechanisms in Polymer Electrets*, PhD Thesis, University of Wales, Bangor, UK.
- [88] WASILKOSKY, C.M. *Caracterização do Polietileno de Baixa Densidade Através da Técnica de Análise Dinâmico-mecânica e Comparação com a Análise por Impedância Dielétrica*, Dissertação de Mestrado, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, UFPR, 2002.
- [89] ABNT; Fios e Cabos Elétricos – Ensaio de Determinação de Grau de Reticulação, NBR7292, ABR/1982.
- [90] GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; RONIG JR, A.D.; FIORI, C. e LIFSHIN E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, Plenum Press, 1992.
- [91] SCARPA, P. C. N. *Polarisation and Dielectric Behaviour of AC Aged Polyethylene*, Bangor UK, 1995, Tese, PhD.
- [92] ROBERT, R.; SOUZA, G.P.; AKCELRUD, L. e JURAITIS, K.R. *Polarization Effects on LDPE Morphology*, accept for publication Journal Applied Polymer Science, 2003.

[93] SCARPA, P.C.N. e DAS-GUPTA, D.K. *Dielectric Spectroscopy of Polar and Nonpolar Polymers*, in *“Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications, Volume 2 – Phenomena, Properties and Applications*, edited by Nalwa, H.S., Academic Press, San Diego, CA, USA, Chapter 6, pp. 289-316, 1999.

ADENDO AO CAPÍTULO VI

- (i) Adicionalmente, apresentamos a seguir os resultados determinados pela Equação 6.8 em comparação com os resultados experimentais obtidos para os tempos de envelhecimento (0h, 500h e 1000h), três profundidades (0 mm, 3mm e 6 mm) e três temperaturas (RT, 50°C e 90°C).

Amostras		Posição (mm)	Valores $\Lambda(r,t,T)$	Valores preditos de $\tan\delta$	Valores experimentais de $\tan\delta$
Não Env. (0 h)		—	531.3	1.7×10^{-3}	2.0×10^{-3}
RT	Env. 500 h	6	50.5	1.1×10^{-2}	9.7×10^{-3}
		3	57.1	1.0×10^{-2}	8.5×10^{-3}
		0	96.8	9.8×10^{-3}	6.9×10^{-3}
	Env. 1000 h	6	4.3	9.3×10^{-2}	5.1×10^{-2}
		3	5.5	1.8×10^{-1}	2.0×10^{-1}
		0	15.8	6.3×10^{-2}	7.2×10^{-1}
50 °C	Env. 500 h	6	50.5	1.9×10^{-2}	1.5×10^{-2}
		3	57.1	1.7×10^{-2}	8.0×10^{-3}
		0	96.8	1.1×10^{-2}	2.3×10^{-2}
	Env. 1000 h	6	4.3	2.3×10^{-1}	7.2×10^{-3}
		3	5.5	1.8×10^{-1}	2.1×10^{-1}
		0	15.8	6.3×10^{-2}	5.8×10^{-2}
90 °C	Env. 500 h	6	50.5	9.8×10^{-3}	8.1×10^{-3}
		3	57.1	8.9×10^{-2}	1.0×10^{-3}
		0	96.8	9.0×10^{-3}	8.1×10^{-3}
	Env. 1000 h	6	4.3	2.3×10^{-1}	9.6×10^{-2}
		3	5.5	7.9×10^{-2}	2.0×10^{-2}
		0	15.9	6.3×10^{-2}	1.2×10^{-2}

- (ii) Uma melhor avaliação sobre a razão do procedimento de ajuste que originou a Equação 6.8, indica que a dependência exponencial da função vida dielétrica no tempo, expressa pela Equação 6.3, e com a temperatura pela Equação 6.4, devem ser consideradas como postuladas. Isto implica que outras funções poderiam ser empregadas a priori e conduzir a diferentes valores de parâmetros de ajuste. Tendo em vista estas considerações, postulamos a representação sob a forma funcional que está indicada pela Equação 6.3.
- (iii) A respeito dos dados indicados na Tabela 11, deve-se considerar a inserção do parâmetro $\gamma_0 = 1.7$ na mesma.