Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE POLIETILENO IMPREGNADO COM NEGRO DE FUMO

Romildo Jerônimo Ramos

Tese apresentada à área Interunidades em
Ciências e Engenharia de Materiais, do IFSC, IQSC
e EESC, São Carlos, para obtenção do Título de
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Roberto M. Faria

SÃO CARLOS - S.P

2000

du

USP/IFSC/SBI

8-2-001354

Ramos, Romildo Jerônimo

Propriedades elétricas de polietileno impregnado com negro de fumo/Romildo Jerônimo Ramos— São Carlos, 2000.

116 p.

Tese (Doutorado) — EESC, IFSC, IQSC – Área Interunidade Ciências e Engenharia de Materiais de São Carlos, 2000.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

1. Condutividade elétrica. 2. Ruptura dielétrica. 3. Polietileno de baixa densidade. 4. Negro de fumo.

I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ROMILDO JERÔNIMO RAMOS, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28/06/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. **ROBERTO MENDONÇA FARIA** -Orientador (IFSC/USP)

Prof. Dr. **EUCLYDES MAREGA JÚNIOR** (IFSC/USP)

Prof. Dr. **ARTUR DE JESUS MOTHEO** (IQSC/USP)

Prof. Dr. **ADNEI MELGES DE ANDRADE** (EPUSP)

Prof. Dr. **ELY ANTONIO TADEU DIRANI** (EPUSP)

Dedico essa Tese, aos meus familiares, em particular a minha esposa, Arlete aos meus filhos Cleverson, Cleise, Laurié e Francieli, meu Pai Cândido e à memória de minha Mãe Heda.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a DEUS por ter me dado mais uma oportunidade para o desempenho de minhas atividades.

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, pela orientação, incentivo e, principalmente, pela confiança e amizade fornecidas. A ele e à sua família, os meus sinceros agradecimentos.

Ao amigo, doutorando, Rodrigo F. Bianchi pela enorme contribuição a esse trabalho, na forma de sugestões e incentivos.

À Prof^a Dra. Maria Zanin do DEMA-UFScar, pelo empréstimo do equipamento para a realização das medidas de rupturas dielétricas.

Ao prof. Giacometti e família pela acolhida em São Carlos.

Aos demais professores do Grupo de Polímeros que direta ou indiretamente me apoiaram nesse trabalho.

Aos técnicos Ademir, Bertho, Nibio, Debora e a secretária Rosângela, pela ajuda no decorrer desta tese.

À todos “cuiabanos” que conosco vieram para fazer pós graduação.

Aos docentes do Departamento de Física do ICET/UFMT pela minha liberação nesta etapa final.

Ao Prof. Dr. Walter C. Milomem e família pelo apoio dado quando iniciei o primeiro curso de pós, que foi um degrau importante para atingir esse objetivo maior.

Ao excelente ambiente de trabalho encontrado no Grupo de Polímeros do IFSC e a todos os amigos que lá se encontram. A todos meus sinceros agradecimentos.

À minha digníssima esposa Arlete pela paciência e apoio dado durante todo o período de pós graduação.

A UFMT por ter permitido o meu afastamento.

Ao PICDT/Capes pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	4
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE SÍMBOLOS	8
CAPÍTULO I.....	11
INTRODUÇÃO	11
CAPÍTULO II	15
2 - MATERIAIS, DEGRADAÇÃO E PROPRIEDADES ELÉTRICAS	15
2.1 - Morfologia e Estrutura Molecular do Polietileno.....	15
2.2 - Tipos de Polietileno	18
2.3 - Efeitos da Radiação Ultravioleta (UV) nos Polímeros	21
2.4 - O Negro de Fumo	22
2.5 - O NF como Protetor de Radiação UV em Polímeros	26
2.5.1 - As propriedades do NF que afetam a estabilidade UV	26
2.6 - O NF como Aditivo Condutivo nos Polímeros	27
2.7 - O Compósito PE/NF	29
CAPÍTULO III.....	32
3 - AMOSTRAS E MÉTODOS UTILIZADOS	32
3.1 - Preparação das Amostras	32
3.2 - Os Equipamentos Experimentais.....	37
3.2.1 - O Sistema de Medidas AC	37
3.2.1.1 - O Impedanciômetro.....	38

3.2.2 - A Estufa	40
3.2.3 - A Câmara de Envelhecimento Ultravioleta (UV).....	42
3.2.4 - O Sistema de Medidas <i>DC</i>	42
3.2.5 - O Sistema de Ruptura Dielétrica.....	43
3.2.6 - Sistema de Medidas de Expansão Térmica	46

CAPÍTULO IV48

4 - ESTUDO DA RUPTURA DIELÉTRICA.....48

4.1 - Considerações Gerais.....	48
4.2 - Mecanismos de Ruptura Dielétrica.....	50
4.3 - Tratamento Estatístico para a Rigidez Dielétrica	51
4.3.1 - Método Gráfico.....	52
4.3.2 - Método Analítico	54
4.4 - Resultados	55
4.5 - Medidas de condutividade dc.....	56
4.6 - Comentários	58

CAPÍTULO V.....60

5 - ESTUDOS DA CONDUÇÃO ELÉTRICA EM AMOSTRAS VIRGENS E ENVELHECIDAS.....60

5.1 - Modelo Teórico sobre Condução em Sistemas Desordenados	62
5.1.1 - O Modelo de Distribuição Aleatória de Barreiras de Energia Livre (RFEB)	62
5.2 - Resultados Experimentais.....	65
5.2.1 - Condutividade Real $\sigma'(f)$	65
5.2.1.1 - Para amostras virgens.....	67
5.2.1.2 - Para amostras envelhecidas por 200 horas	69
5.2.1.3 - Para amostras envelhecidas por 400 horas	69
5.3 - Condutividade real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ com os seus respectivos ajustes	72
5.3.1 - Para amostras virgens.....	73

5.3.3 - Para amostras envelhecidas 400 h.....	76
5.3.4 - Constante dielétrica (κ) em função da temperatura	79
5.4 - Análise de DSC	80
5.5 - Medida do Coeficiente de Expansão Térmica.....	81
5.6 - Discussão dos Resultados	84

CAPÍTULO VI.....89

6 - CONCLUSÕES.....89

6.1 - Ruptura Dielétrica e Condutividade <i>dc</i>	90
6.2 - Condutividade Alternada	90

BIBLIOGRAFIA.....92

APÊNDICE 1.....100

APÊNDICE 2.....101

APÊNDICE 3.....111

APÊNDICE 4.....114

LISTA DE FIGURAS

Figura (2.1) Estrutura do etileno.....	15
Figura (2.2) Estrutura molecular do polietileno.	16
Figura (2.3) Estrutura da lamela do polietileno.....	16
Figura (2.4) Representação esquemática da estrutura de uma esferulita.	17
Figura (2.5) Cadeias moleculares numa célula unitária de PE.	18
Figura (2.6) Estrutura da partícula de NF composta de camadas quase-grafítica	23
Figura (2.7) Estrutura paracristalina da partícula de NF.....	23
Figura (2.8) Agregado típico de NF.....	24
Figura (2.9) Estruturas típicas presentes no NF	25
Figura (2.10) Curva esquemática da resistividade vs concentração para um compósito de polímero com NF.....	29
Figura (2.11) Resistividade volumétrica de compósito de polímeros/negro de fumo.....	30
Figura (2.12) Curva da constante dielétrica vs temperatura a 1 kHz para PE/NF em várias composições.	31
Figura (3.1) Amostra metalizada com Al usada para medidas de condutividade ac e dc.	35
Figura (3.2) Dimensões da amostra para medida de expansão térmica (em mm).	36
Figura (3.3) Molde usado para a confecção das amostras para medir expansão térmica.	36
Figura (3.4) Amostra do compósito PEBD/NF para ensaios de dilatação térmica.....	37
Figura (3.5) Sistema de medida ac	37
Figura (3.6) Estufa usada para fazer medidas elétricas ac e dc.	40
Figura (3.7) Parte superior da estufa.	41
Figura (3.8) Parte inferior da estufa.....	41
Figura (3.9) Sistema de medida dc	43
Figura (3.10) Sistema de ruptura dielétrica dc	44
Figura (3.11) Eletrodo para ruptura dielétrica, esfera-plano.....	45
Figura (3.12) .Porta amostra e fonte dc protegida.....	46

Figura (4.1) Linearização do modelo de Weibull para rigidez dielétrica do PEBD com NF. E_r a rigidez dielétrica (10^3 kV/cm) e F_E a probabilidade de falha.	56
Figura (4.2) Comportamento do parâmetro de forma β com a concentração de NF.....	57
Figura (4.3) Comportamento de σ_{dc} e E_a com a concentração de NF.	58
Figura (5.1) Comportamento experimental da componente real da condutividade ac para amostras 70/30, 75/25 e 80/20, virgem e envelhecida 200 h e 400 h, a 25 °C.....	66
Figura (5.2) Comportamento experimental da componente real da condutividade ac para amostras virgens: (a) 70/30, (b) 75/25 e (c) 80/20, em diferentes temperaturas.....	68
Figura (5.3) Comportamento experimental da componente real da condutividade ac para amostras envelhecidas 200 h: (a) 70/30, (b) 75/25 e (c) 80/20, a diferentes temperaturas. 70	
Figura (5.4) Comportamento experimental da componente real da condutividade ac para amostras envelhecidas 400 h: (a) 70/30, (b) 75/25 e (c) 80/20, a diferentes temperaturas 71	
Figura (5.5) Gráficos das componentes da condutividade ac, real e imaginária, da amostra 70/30 virgem, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.....	73
Figura (5.6) Gráficos das componentes da condutividade ac, real e imaginária, da amostra 75/25 virgem, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.....	74
Figura (5.7) Gráficos das componentes da condutividade ac, real e imaginária, da amostra 80/20 virgem, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.....	75
Figura (5.8) Gráficos das componentes da condutividade ac, real e imaginária, da amostra 70/30 envelhecidas 400 h, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.....	76
Figura (5.9) Gráficos das componentes da condutividade ac, real e imaginária, da amostra 75/25 envelhecidas 400 h, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.....	77
Figura (5.10) Gráficos das componentes da condutividade ac, real e imaginária, da amostra 80/20 envelhecidas 400 h, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.....	78
Figura (5.11) Constante dielétrica em função da temperatura para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20, virgens.....	79
Figura (5.12) Análise de DSC da amostra 70/30 virgem.	80
Figura (5.13) Análise de DSC da amostra 75/25 virgem.....	80
Figura (5.14) Análise de DSC da amostra 80/20 virgem.....	81
Figura (5.15) Curva do coeficiente de dilatação térmica, para amostra 70/30, virgem.....	83

Figura (5.16) Curva do coeficiente de dilatação térmica, para amostra 75/25, virgem.....83

Figura (5.17) Curva do coeficiente de dilatação térmica, para amostra 80/20, virgem..... 87

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela (2.1) Algumas propriedades do PEBD e PEAD.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela (2.2) Tipos de negro de fumo e suas finalidades.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela (3.1) Características das amostras, conforme o fabricante.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela (3.2) Funções complexas obtidas das componentes da impedância complexa.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela (4.1) Função de "rank" usada para análise de dados de rigidez dielétrica.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela (4.2) Valores dos parâmetros β e E_α do compósito PEBD/NF em várias concentrações e para o PEBD sem NF.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela (4.3) Campo elétrico aplicado e condutividade dc obtida para as amostras 100/0, 99/1, 97,5/2,5, 95/5, 90/10, 85/15/ 75/25 e 70/30.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela (5.1) valores de "n" da lei potência, para amostras 70/30, 75/25 e 80/20 virgens e envelhecidas, entre 25 e 100 °C.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela (5.2) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 70/30 virgem.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela (5.3) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 75/25 virgem.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela (5.4) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 80/20 virgem.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabela (5.5) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 70/30 envelhecida 200h.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabela (5.6) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 75/25 envelhecida 200h.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela (5.7) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 80/20 envelhecida 200h.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela (5.8) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 70/30 envelhecida 400h.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabela (5.9) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 75/25 envelhecida 400h.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabela (5.10) Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 80/20 envelhecida 400h.....</i>	<i>81</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
t	Tempo
V	Tensão
A	Área
ℓ	Espessura
f	Frequência
f_c	Frequência crítica
ω	Frequência angular
σ^*	Condutividade complexa
σ'	Componente da condutividade real
σ''	Componente da condutividade imaginária
σ_{dc}	Condutividade dc
σ_{ac}	Condutividade ac
σ_0	Condutividade a baixa frequência
Z^*	Impedância complexa
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
V_r	Tensão de ruptura
E_α	Parâmetro de escala
E_r	Campo de ruptura
β	Parâmetro de forma
$F(E_r)$	Probabilidade de ruptura de Weibull
$\gamma_{\min}$	Frequência mínima
$\gamma_{\max}$	Frequência máxima
ε'	Componente real da permissividade
ε_0	Permissividade do vácuo
κ	Constante dielétrica

RESUMO

Esta tese trata-se dos estudos dos mecanismos relacionados com a condução elétrica *ac* de polietileno de baixa densidade (PEBD), virgem e envelhecido sob radiação UV, carregado com diferentes concentrações de negro de fumo (NF). Medidas experimentais de condutividade *ac* foram feitas em amostras com diferentes concentrações de NF, em diferentes temperaturas. Análise de calorimetria diferencial (DSC) e medidas de expansão térmica foram realizadas como complementos à esse estudo. Observamos também o efeito do envelhecimento UV sobre as propriedades elétrica das amostras. Baseado na distribuição do NF na matriz polietileno, a condutividade *ac* foi explicada em termos do mecanismo “*hopping*” considerando o material como um sistema onde as barreiras de energia potencial estão aleatoriamente distribuídas no volume do material. Estudamos a ruptura dielétrica do PEBD/NF com diferentes concentrações de NF, e os resultados foram interpretados usando a distribuição estatística de Weibull, utilizando tanto o métodos gráfico quanto o analítico, para determinar a rigidez dielétrica e os parâmetros de escala e de forma da distribuição.

ABSTRACT

We performed a study of mechanisms related to ac electrical conduction of virgin and aged low-density polyethylene (LDPE) charged with different concentrations of carbon black (CB). Experimental ac conductivity measurements were carried out in samples of different CB concentrations for several temperatures. Measurements of differential scanning calorimetry (DSC) and of thermal expansion were performed as auxiliary methods in this study. We also observed the ultraviolet aging effect on the electrical properties of the samples. Based on the distribution of the CB in the polyethylene matrix, the ac conductivity was explained in terms of hopping mechanism considering the material as a system where the energy potential barriers are randomly distributed in material bulk. We also performed studies of dielectric breakdown of LDPE/NF with different CB concentrations, and the results are studied by Weibull approach, using both analytical and graphic methods to determine the dielectric strength and the scale and shape parameters.

CAPÍTULO I

Introdução

O desenvolvimento econômico e industrial faz com que a demanda de energia elétrica aumente rapidamente, e com isso solicite um melhor desempenho dos sistemas de redes elétricas, tanto na transmissão quanto na distribuição. A distribuição de energia elétrica pode se dar por meio de rede aérea ou de rede subterrânea. No Brasil a maior parte da rede elétrica consiste de cabos aéreos, embora atualmente o setor de distribuição de energia elétrica esteja sofrendo uma mudança bastante significativa no conceito de distribuição de energia.

O padrão aéreo de distribuição de energia elétrica foi desenvolvido em meados da década de 30, nos EUA, pela REA, Rural Electrification Administration [1]. As redes elétricas aéreas convencionais são as menos onerosas em termos de construção, consistindo em condutores sem recobrimento (cabos nus), suportados sobre isoladores cerâmicos em cruzetas de madeiras. Esse tipo de sistema, apesar de fácil montagem e manutenção, de baixa interferência com outros serviços, têm sua confiabilidade e segurança dependente das condições ambientais tais como arborização, queda de raios, etc. O uso de cabos sem recobrimento sempre acarretou, portanto, problemas para a distribuição de energia em regiões de intensa arborização, os freqüentes toques de galhos, especialmente durante períodos com ventos e chuvas, provocam interrupções de fornecimento.

As redes elétricas subterrâneas têm um alto custo inicial de construção e boa confiabilidade, e por isso tem sido implantadas somente quando há grande demanda de energia na região, como por exemplo nos grandes centros urbanos. O crescente aumento populacional, e sua concentração nas grandes cidades, assim como, o elevado desenvolvimento industrial,

tem solicitado diferentes sistemas de distribuição de energia, alguns dos quais, por exigência de eficiência e segurança, necessitam de cabos cobertos. Exemplos de dois desses sistemas são as redes subterrâneas e as compactas com cabos pré-reunidos.

Com o desenvolvimento de tecnologias poliméricas, polímeros sintéticos têm sido amplamente usados como isoladores elétricos sólidos devido as suas elevadas resistividades elétricas, altos valores de campo de ruptura dielétrica, baixas perdas dielétricas, boa resistência mecânica, alta resistência a corrosão, fácil produção, além de apresentarem baixo peso e menor custo. Dado essas excelentes propriedades, cabos isolados com polímeros estão sendo usados em redes de distribuição, de alta e de média tensão.

A utilização de polímeros sintéticos como isolante sólidos nos cabos de baixa tensão, até aproximadamente 600 volts, começou na década de 50 a partir do cloreto de polivinila (PVC). Com o aumento da tensão de distribuição (acima de 5 kV) o PVC mostrou-se inadequado para essa finalidade, pois sua rigidez dielétrica era excessivamente baixa, cerca de 20 kV/mm.

Na década de 80 o Polietileno (PE) substituiu o PVC como isolante de cabos, por ter uma estrutura química simples, morfologia e estrutura molecular dependente das condições tecnológicas que predominam durante a fabricação sendo que esta influencia as suas propriedades elétrica. Dessa forma, o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e o Polietileno Reticulado (XLPE), são empregados como isolantes de cabos. Destacam-se ainda como materiais poliméricos isolantes de condutores elétricos o Elastômero de Dieno-Propileno-Etileno (EPDM), Resinas Epoxi (ER) e Silicones.

A tecnologia que atualmente se encontra em expansão no Brasil são as redes compactas com cabos cobertos com PE, suportados por espaçadores também de PE. Isso está possibilitando uma grande economia nos que diz respeito à conservação do meio ambiente (poda de árvores) nas zonas urbanas, com isso, reduzindo bastante o custo desta operação, além de diminuir o espaço ocupado pelos sistemas de distribuição de energia.

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas pelos materiais poliméricos enquanto isoladores em cabos cobertos eles tendem a se degradar ao longo do tempo devido a efeitos de radiação solar e intempéries. Para minimizar essas degradações, aditivos como antioxidante, estabilizantes e pigmentos, absorvedores de radiação, são incorporados ao polímero.

O polietileno, quando sujeito a esforços elétricos, mecânicos, térmicos e ambientais,

tais como umidade e radiação ultravioleta (UV), sofre degradação estrutural. Além do mais, é atualmente conhecido que a radiação UV causa o rompimento de cadeias no polímero, gerando dois processos competitivos envolvendo oxidação e reticulação [2]. Essa degradação devido à radiação UV pode contribuir para o aparecimento de descargas elétricas tanto na superfície quanto no volume do material, prejudicando suas propriedades dielétricas, ou seja, reduzindo seu tempo de vida.

O aditivo mais comum usado no PE para protegê-lo contra a radiação UV é o Negro de Fumo (NF), por ser um material de baixo custo. Quando adicionado em pouca quantidade o NF protege o PE contra radiação UV, e quando adicionado em grande quantidade o NF altera a condutividade elétrica do material. Portanto, dependendo da quantia de NF disperso no PE, a condutividade elétrica do material pode variar, desde isolante até semicondutor. Por isso, esse compósito PE/NF, além de ser utilizado no isolamento de cabos coberto, é usado também como capa semicondutora em cabos pré-reunidos, em dispositivos limitadores de correntes e materiais com coeficiente de temperatura positiva [2,3,4,5]. Muitos trabalhos têm sido publicados a respeito da influência do NF na degradação elétrica do isolamento de cabos, mas o mecanismo responsável pela corrente de fuga até agora não é bem entendido.

Esta tese originou-se de um projeto que existiu por três anos no Centro de Excelência em Distribuição de Energia (CED), sediado no Instituto de Eletrotécnica e Energia da USP/São Paulo, e financiado pelas então concessionárias de energia CESP, ELETROPAULO e CPFL. Uma das finalidades desse projeto foi tentar entender e solucionar os inúmeros problemas relativos a interrupções no fornecimento de energia nos sistemas de distribuição de energia elétrica dessas concessionárias e para isso o primeiro passo era o estudo detalhado da variação da condutividade do material isolante com a adição de NF.

Uma das causas dessas perdas está diretamente relacionado a falhas na isolação elétrica dos cabos cobertos, oriundos da falência destes, não só através de falhas estruturais de fabricação, mas principalmente originárias de efeitos de envelhecimento causados pela associação a exposição a campos elevados (*electrical stress*) com absorção de impurezas presente no ambiente (poluição), umidade, radiação solar (radiação UV), etc.

O objetivo desta tese é, portanto, estudar a ruptura dielétrica e o(s) mecanismo(s) de condução elétrica, assim como a dependência dessas grandezas com a temperatura e condições ambientais, no polietileno impregnado com NF que é o material básico dos isoladores e capas

semicondutoras dos cabos de energia elétrica usados pelas Concessionárias de Energia no Brasil. Acreditamos que isso seja o começo para que as companhias de energia elétrica brasileira voltem a investir na qualidade de melhoria dos materiais usados no transporte da energia elétrica.

As amostras utilizadas para tais estudos são compósitos de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) impregnado com Negro de Fumo (NF), fornecidos pela Union Carbide do Brasil em diversas concentrações.

Este trabalho está distribuído da seguinte forma. No **capítulo II**, faremos uma breve revisão sobre a morfologia e a estrutura molecular dos materiais utilizados como amostras, os processos de degradação causados só pela radiação UV e de algumas propriedades elétricas do compósito PEBD/NF.

No **capítulo III**, discorreremos sobre os métodos de preparação de amostras e das técnicas de medidas elétrica e térmica utilizadas neste trabalho, incluindo-se ainda a técnica de envelhecimento sob radiação UV.

No **capítulo IV**, apresentamos o estudo da ruptura dielétrica e seu correlacionamento com a condutividade *dc* nas amostras. Outrossim, aplicamos a distribuição de Weibull para os resultados experimentais da rigidez dielétrica, onde seus parâmetros podem estar relacionados com a estrutura do material.

No **capítulo V**, trataremos dos estudos da condução elétrica *ac* nas amostras virgens e envelhecidas. As componentes da condutividade *ac* foram obtidas através de medidas de impedâncias. Para analisar os resultados usamos o modelo de Distribuição Aleatória de Barreiras de Energia Livre (*Random Free Energy Barrier Model - RFEB*), proposto inicialmente por Dyre. Apresentamos também neste capítulo uma dedução fenomenológica da expressão da condutividade complexa e a partir dessa expressão fizemos ajuste teórico-experimental nas componentes real e imaginária da condutividade complexa.

No **capítulo VI** apresentaremos as conclusões obtidas neste trabalho. Como complemento apresentamos no **apêndice**, curvas do ajuste teórico-experimental e análise de DSC que não foram mostrados no capítulo V, o programa computacional de ajuste e alguns resultados experimentais de ruptura dielétrica.

CAPÍTULO II

2 - Materiais, Degradação e Propriedades Elétricas

Neste capítulo apresentaremos uma síntese sobre a morfologia e estrutura molecular do Polietileno (PE) e do Negro de Fumo (NF). Incluímos também os processos de degradação causadas pela radiação UV nos polímeros e algumas propriedades elétricas do compósito Polietileno com Negro de Fumo.

2.1 - Morfologia e Estrutura Molecular do Polietileno

O PE é um polímero orgânico sintético, da família das poliolefinas, termoplástico, semicristalino, descoberto em 1933 nos laboratórios da Imperial Chemical Industries (ICI), na Inglaterra. É obtido a partir da reação de polimerização em cadeia do etileno (C_2H_4), um gás natural, em presença de catalisadores e determinadas condições de temperatura e pressão.

A figura (2.1) mostra a estrutura do etileno, os dois átomos de carbono C, que na molécula são mantidos juntos por uma forte ligação característica para alguns hidrocarbonetos [6].

Figura (2.1) - Estrutura do etileno [6].

Sob certas condições esta ligação se romperá. Isto torna possível uma molécula de etileno juntar-se a outras para formar uma cadeia a qual átomos de carbono estão unidos. Tal cadeia de moléculas de etileno é denominado de Polietileno [6].

Portanto, o PE consiste de longa cadeia macromolecular com repetidas unidades monoméricas de etileno, $-(CH_2)_n-$, como mostrado na figura (2.2).

Figura (2.2) -Estrutura molecular do polietileno.

Em sua conformação mais estável a cadeia é planar em zig-zag. As ramificações podem ocorrer em todas unidades dos monômeros ao longo da cadeia principal. A ramificação curta, tal como o ramo metil, afeta principalmente a estrutura cristalina enquanto a ramificação longa tem um profundo efeito sobre as propriedades físicas no estado fundido [7,8].

Na cristalização do estado fundido, a cadeia de PE tem necessidade de dobrar-se para trás e para frente sobre si mesma, de modo a acomodar suas longas cadeias, formando assim um empacotamento ordenado, conhecido como lamela, menor unidade cristalina do polímero, conforme mostrado na figura (2.3). As lamelas típicas são de 10 – 20 nm de espessura e aproximadamente 0,1 – 1 μ m de largura [8,9,10].

Figura (2.3) - Estrutura da lamela do polietileno[9].

As lamelas são interconectadas por poucas cadeias que passam de uma lamela para outra, através de uma pequena região amorfa. As cadeias que se arranjam na forma de lamelas, são organizadas em grandes agregados, chamados esferulitas, que crescem radialmente a partir do centro de nucleação até se aproximarem de outras esferulitas, conforme mostrado na figura (2.4). Portanto, um esferulito comporta-se mais como uma coleção de lamelas cristalíticas do que um único cristal, e seu diâmetro é de aproximadamente 10 μm [7-10].

A fase cristalina fornece rigidez e uma alta temperatura de amolecimento, enquanto a fase amorfa, que é relativamente mole em temperatura de serviço fornece a flexibilidade e alta resistência ao impacto [8].

Figura (2.4)–Representação esquemática da estrutura de uma esferulita.[9].

A existência tanto de regiões amorfas quanto cristalinas é considerada como a causa da complicada propriedade elétrica do polietileno [11,12]. Defeitos físicos tais como deslocação, defeitos pontuais, fim de cadeia e vazios e, defeitos químicos tais como ramificação, ligação dupla e grupos contendo oxigênio estão também presentes no PE. Esses defeitos são em geral, formados durante o processamento do material. É bem conhecido que tais defeitos desempenham um importante papel na condução elétrica e na ruptura dielétrica do PE.

O PE tem uma estrutura cristalina ortorrômbica, em que as cadeias tem conformação zig zag planar de átomos de carbonos, sendo que as dimensões da célula unitária são: $a =$

0,741 nm , $b = 0,494$ nm e $c = 0,255$ nm [9], conforme mostrado na figura (2.5).

Figura (2.5) - Cadeias moleculares numa célula unitária de PE[9].

Em uma cadeia de PE, na conformação coplanar contendo 1000 átomos de carbono, a distância entre os extremos desta será de 0,13 μm . O comprimento da ligação (C – C) é de $154 \times 10^{-6} \mu\text{m}$ e o ângulo formado pelo conjunto (C – C – C) é de $109,5^\circ$ [9,13].

De modo geral, as principais vantagens do PE são: suas excelentes propriedades de isolamento elétrico, boa resistência química, fácil processabilidade, boa dureza e flexibilidade e baixo custo, [8].

2.2 - Tipos de Polietileno

Existem dois tipos distintos de PE, o de baixa densidade (PEBD) com ramificações, e o essencialmente linear com alta densidade (PEAD), essas estruturas são determinadas pelo

processo de polimerização usado. O PE *de baixa densidade ou alta pressão* (PEBD) é obtido através da polimerização do etileno a altas pressões – 1000 a 3000 bar – sob temperatura entre 200 e 350°C. Oxigênio, peróxido e hidroperóxido são usados como iniciadores e como solventes, o benzeno e o clorobenzeno. Sua densidade é de 0,91 – 0,95 g/cm³. O PE *de alta densidade ou baixa pressão* (PEAD) é obtido a baixas pressões – 30 a 50 bar – sob temperaturas entre 120 a 160 °C, sendo que o TiCl₄ participa da reação como catalisador, e sua densidade é de 0,96 – 0,97 g/cm³. O PEBD é parcialmente cristalino (50 – 60 %) com ponto de fusão em torno de 115 °C. Suas propriedades físicas dependem de três variáveis estruturais: peso molecular, distribuição de peso molecular e ramificações [7,14,15].

Existem dois tipos de ramificações no PEBD, as ramificações curtas e as longas, sendo que o alto grau de ramificações presentes é a responsável pela baixa densidade e baixa cristalinidade.

Quando o grau de ramificações curtas é baixo, a cristalinidade é alta e propriedades tais como, dureza, rigidez, resistência ao rasgamento e resistência química são melhoradas. Se a cristalinidade for baixa o PE torna-se mais permeável aos líquidos e gases, sendo isto um fator importante a se considerar relacionado ao mecanismo de ruptura dielétrica.

Se o grau de ramificações longas é alto, resulta numa ampla distribuição do peso molecular, com correspondente diminuição na resistência ao impacto, a tração e fluidez [6,16].

O PEBD é relativamente inerte quimicamente, mas se decompõem quando exposto ao oxigênio ou à radiação ultravioleta [16], além dessas degradações, em geral os polímeros são muito vulneráveis a outras variedades de agentes naturais, tais como: exposição a altas temperaturas, oxigênio, umidade, campo elétrico, entre outros.

A maior densidade do PEAD em relação ao PEBD resulta do fato de que as cadeias no PEAD contêm poucas ramificações, sendo portanto essencialmente lineares e de fácil cristalização, por isso sua cristalinidade é alta. O PEAD é mais duro do que o PEBD e não é permeável a líquidos e gases, sendo mais difícil para processar, é muito usado como isolante elétrico, porém, mais caro que o PEBD [16].

Na tabela (2.1) são mostradas algumas propriedades físicas do PEBD e do PEAD.

Tabela (2.1) - Algumas propriedades do PEBD e PEAD[17].

Propriedades	PEBD	PEAD
Comprimento Médio Molecular (unidades de CH ₂)	1500-300	7000-14000
Números de Cadeias Ramificadas (por 1000 cadeias atômicas)	20-40	<5
Comprimento das Cadeias (números de átomos)	2-5	<4
Grau de Cristalinidade (%)	50-60	>90
Densidade (g/cm ³)	0,91 a 0,95	0,96 a 0,97
Índice de Refração	1,50 a 1,54	1,54
Temperatura de Fusão (T _m - °C)	102 a 112	128 a 135
Temperatura de Transição Vítrea (T _g - °C)	-80 a -90	-80 a -90
Coeficiente de Expansão Térmica Linear (°C ⁻¹)	(1,5 a 3,0)x10 ⁻⁴	(1 a 1,5)x 10 ⁻⁴
Tan δ, 1kHz a 1 MHz	2x10 ⁻⁴	(2 a 4)x10 ⁻⁴
Rigidez Dielétrica (kV/mm)	46 a 99	45 a 55
Resistividade Volumétrica (Ω.cm)	10 ¹⁷ a 10 ¹⁹	10 ¹⁷ a 10 ¹⁸
Permissividade Elétrica a 1 MHz	2,25 a 2,36	2,3 a 2,4
Resistência à Tração (N/mm ²)	15,2 a 78,6	25 a 45
Modulo de Elasticidade (N/mm ²)	102 a 240	900 a 1200
Resistência à Flexão (N/mm ²)	15	25 a 40

2.3 - Efeitos da Radiação Ultravioleta (UV) nos Polímeros

Degradação de polímeros deve ser considerado como uma modificação de cadeia envolvendo a cadeia principal ou o grupo lateral, ou ambos. Essa modificação é de natureza química, originando de uma reação de quebra de ligação. Isso pode levar à diminuição do peso molecular, à formação de ligações cruzadas (*crosslink*) e à conseqüente modificação no índice de fluidez do material polimérico. A quebra de ligação pode se dar pela absorção de energia na molécula do polímero, em forma de calor, radiação (luz, raios X, raios γ , feixe de elétrons), ação mecânica, poluentes atmosféricos e outras formas. Deste modo, os processos de degradação polimérica envolvidos podem ser térmico, radioativo, oxidativo, químico, mecânico e biológico [18,19].

Quando materiais polímeros estão expostos à luz solar, em particular à radiação ultravioleta (UV) e ao oxigênio, processos de degradação estão atuando, levando à perdas em suas propriedades físicas e químicas. A exposição prolongada reduz a flexibilidade até um ponto em que o polímero se torna muito frágil e se rompe quando submetido a quaisquer pequenos esforços. A velocidade de decaimento dessa resistência mecânica geralmente determina a vida útil do material [20].

A absorção da energia luminosa pelas moléculas de um polímero introduz uma excitação temporária. A energia pode ser transferida por colisão atômica e molecular das partículas excitadas, ou ainda ser emitida em comprimentos de onda maiores na forma de fluorescência, fosforescência ou calor. Essa excitação é responsável pelo aumento da condutividade elétrica do material polimérico [21].

A energia da radiação UV que atinge a superfície da terra, tem comprimento de onda na faixa de 290 a 400 nm, e as energias correspondentes aos fótons nessa faixa de comprimento de onda são de 390 a 300 kJ/mol. A absorção dessa radiação UV pelos materiais poliméricos é responsável pela quebra das ligações químicas das cadeia moleculares, $C = C$, $C - H$, $C = O$ e $C - C$ (as energias de ligações $C - C$ e $C - H$ têm 330 kJ/mol e 412 kJ/mol, respectivamente) nas regiões próximas à superfície do polímero. O primeiro passo na degradação fotoquímica ou fotodegradação é geralmente a cisão das ligações homolíticas para formar radicais livres. Os radicais livres reagem então com o oxigênio atmosférico para

formarem radicais de peróxido, os quais atacam outras moléculas da mesma cadeia polimérica em uma reação em cadeia. A duração dessa reação em cadeia é uma função do comprimento da cadeia polimérica [20,22,23].

Teoricamente, as poliolefinas não deveriam ser sensíveis à radiação UV. Porém, grupos cromóforos como resíduos catalisadores, insaturações e grupos carbonila introduzidos durante a etapa de síntese e/ou durante a etapa de processamento (hidroperóxido, peróxido, grupos carbonila, compostos aromáticos e oxigênio reativo) tornam-as susceptíveis à radiação UV. Em decorrência da presença desses grupos, os radicais livres são formados sob a incidência de luz. Quando o oxigênio estiver presente, ocorrerá a fotodegradação [24].

Em suma, a radiação UV é particularmente a efetiva iniciadora da degradação. Em geral, quando os polímeros sofrem degradação, pode ocorrer a quebra de ligações das cadeias principais e, conseqüentemente, a liberação de radicais livres ou ainda a cisão de monocadeias e a formação de uma dupla ligação [22,25]. Isso tudo leva o polímero a perdas das propriedades mecânicas, resultando numa substancial redução no peso molecular [23].

Portanto os materiais poliméricos que ficam expostos a radiação solar necessitam de protetores adequados para estabilizar ou minimizar a degradação. Esses materiais protetores são compostos que têm a capacidade de absorver preferencialmente as radiações destrutivas e, posteriormente, emití-las em comprimentos de onda não destrutivos. Os materiais protetores não podem afetar as propriedades mecânicas, químicas ou dielétricas, nem a estabilidade dos polímeros.

O absorvedor ou estabilizador de radiação UV comumente empregado em PE para uso em isolamento elétrica é o Negro de Fumo (NF), por ser um produto que deve ser adicionado em pequena quantidade ao polímero durante o procedimento normal de fabricação, além de ser um produto de baixo custo.

2.4 - O Negro de Fumo

Negro de fumo (NF) é um termo genérico, usado para identificar uma ampla classe de produtos carbonáceos industriais, que incluem o diamante, o grafite e o carvão. É produzido

por “*cracking*” térmico ou decomposição térmica de hidrocarbonetos, tendo como característica mais importante o tamanho das partículas que variam de 10 a 500 nm, apresentando áreas superficiais numa faixa de $6 \text{ m}^2/\text{g}$ até $1200 \text{ m}^2/\text{g}$. O teor de carbono pode variar de 83 % a 99 %, sendo oxigênio, hidrogênio e enxofre os outros elementos complementares mais comum na sua composição [26].

No grafite, por exemplo, as partículas de carbono são constituídas por redes hexagonais de átomos de carbono formando camadas planas. Enquanto no NF, as camadas são mais distanciadas uma das outras, conforme mostra a figura (2.6), não são ordenadas tridimensionalmente e são paracristalinas em essência [26], como mostrado na figura (2.7).

Figura (2.6) - Estrutura da partícula de negro de fumo composta de camadas quasi-grafítica[27].

Figura (2.7) - Estrutura paracristalina da partícula do negro de fumo[27].

Os NFs são classificados com base em três propriedades: área superficial ou tamanho de partículas, estrutura e superfície química [28].

As partículas de NF são raramente encontradas individualmente, como partículas esféricamente separadas, pois geralmente existem como agregados de partículas coalescidas. Uma exceção é o negro de fumo termal, o qual consiste em sua maior parte de partículas esféricas individuais. Esses agregados, as vezes denominados de agregados primários, de acordo com a figura (2.8), forma a unidade característica do NF e são de grande importância no controle do desempenho deste. Quando o tamanho da partícula primária diminui, o tamanho do agregado também diminui [26,28]. Os agregados no entanto, têm uma tendência a se aglomerar [26].

Figura (2.8) -Agregado típico do negro de fumo[28].

A estrutura do NF é determinada pelo tamanho e pela forma do agregado e o número de partículas por agregado. Quando os agregados primários forem formados por muitas partículas com consideráveis ramificações e encadeamento, o NF é de “alta estrutura”. Ao contrário, se os agregados consistirem de poucas partículas primárias, formando uma unidade mais compacta, o NF é considerado de “baixa estrutura” [28,29].

A estrutura do NF afeta a dispersão. Os de alta estrutura são mais fáceis de dispersar porque a distância entre interagregados são grandes, enfraquecendo as forças atrativas entre as unidades [29].

O NF é usado em polímeros para alterar suas propriedades físicas, o que determina sua aplicação em certos segmentos industriais. As características do NF são diferentes dependendo da finalidade a que se destina. As mais importantes aplicações do composto plástico e NF estão relacionadas as suas propriedades como: cor, condutividade, envelhecimento (proteção UV) e reforçantes [30].

Existem cinco tipos básicos de NF, conforme a tabela (2.1), classificados de acordo com o processo de fabricação [29]:

Tabela (2.2)–Tipo de negro de fumo e suas finalidades[26].

TIPOS	FINALIDADES
Lampblack NF de Canal	Corantes e protetores de UV
NF de Fornalha NF Termal	Reforçantes
NF de Acetileno	Condutivo

Em função das condições de fabricação, os NFs apresentam complexos oxigenados quimioadsorvidos (grupos carboxílicos, quinomas, hidroquinonas, lactonas e fenólicos) sobre suas superfícies. Esses grupos superficiais são conhecidos também como conteúdo de voláteis. A figura (2.9) mostra a disposição desses grupos funcionais nas bordas dos planos de carbono [29,31].

Figura (2.9) -Estruturas típicas presentes no negro de fumo[31].

Vários segmentos importantes da indústria de plásticos dependem do NF para estabilizar a radiação UV de produtos resistentes a intempérie, incluindo capas de cabos e cabos elétricos, cabos de telecomunicações, membranas geosintéticas e cabos de fibra ópticas [20].

2.5 - O NF como Protetor de Radiação UV em Polímeros

Como visto na seção (2.3), os polímeros expostos à radiação UV exigem estabilização para minimizar seus efeitos. O NF disperso na matriz polimérica tende a minimizar esses efeitos degradativos, através dos mecanismos de absorção e de espalhamento da luz UV, e da reação com radicais livres da matriz [20,28].

O NF age como barreira para os radicais livres produzidos pela degradação, os quais por sua vez poderiam dar seqüência às reações de degradação. A negritude é responsável pela absorção e a luz não absorvida é espalhada. Além disso, o NF apresenta um efeito antioxidante devido à presença dos grupos fenólicos e quinomas em sua estrutura evitando também a degradação térmica dos polímeros.

2.5.1 - As propriedades do NF que afetam a estabilidade UV

As variáveis do NF que afetam a estabilidade UV são: tamanhos das partículas, estrutura (tamanho do agregado) e a química da superfície do NF [30].

Negro de fumo de partículas pequenas, possuem melhor capacidade de absorção que aqueles de partículas maiores, considerando a disponibilidade de maior área superficial para interceptar a luz. Entretanto, o NF não absorve toda luz incidente, e a não absorvida espalha-se em todas as direções com a mesma frequência da incidente. O resultado final é que só uma fração da luz incidente continua no sentido original, o restante sendo desviado até outras partículas para serem absorvidas, redispersada ou retrodispersada [20,30].

O tamanho da partícula primária determina a eficiência da absorção UV, e o tamanho do agregado determina a capacidade de espalhamento do NF. Quando as partículas diminuem de tamanho, a absorção de UV aumenta, até alcançar um tamanho de cerca de 20 nm. Para tamanhos menores de 20 nm, o nível de absorção cai, em razão da diminuição do tamanho da partícula, ocorrendo o mesmo com o tamanho do agregado primário. Isso leva a um aumento no espalhamento da luz UV, começando assim uma competição entre o espalhamento e a absorção [28]. Por conseguinte, a eficácia do NF como estabilizador UV, pode ser considerada uma função de sua capacidade de absorver e retroespalhar a luz UV.

Para absorção da radiação UV, recomenda-se partículas do tamanho de 15 a 20 μm , acima destes valores a proteção decai rapidamente. Também, recomenda-se concentração de 2 a 3 %, sendo que abaixo destes valores, sua eficiência diminui rapidamente, e ao redor de 1 % já é praticamente inexistente [32]. Em isolamentos de capas de cabos e de fios de energia elétrica a porção de NF usado como estabilizador UV é de 2,5 %, com o tamanho das partículas primárias entre 10 e 20 nm [30].

O conteúdo de voláteis na superfície do NF reage com os radicais livres, inibindo qualquer reação causada pela radiação UV [28]. Os voláteis devem também ser cromóforos, contribuindo para que haja melhor absorção da radiação UV [20].

A qualidade de dispersão influencia diretamente na eficiência da absorção UV, ao afetar o tamanho final do aglomerado do NF no polímero. Uma ótima dispersão é aquela que distribui uniformemente o NF por todo o polímero, até a sua menor unidade (um agregado). Uma dispersão inadequada produz aglomerados grandes, causando aumento da dispersão e redução da absorção da luz. Como consequência, o resultado é uma degradação substancial das propriedades físicas do plástico [20].

2.6 - O NF como Aditivo Condutivo nos Polímeros

O NF pode ser usado para baixar a resistividade elétrica dos plásticos, fornecendo-lhes propriedades antiestática, semicondutiva e condutiva. As aplicações podem ser desde materiais de menor capacidade de condução de corrente, como os descarregadores eletrostáticos, até os

materiais altamente condutivos, como as blindagens eletromagnéticas [28].

Praticamente todo NF é considerado condutor de eletricidade para as condições normais de temperatura e pressão. Os fatores que influenciam a natureza condutiva do NF são: tamanho da partícula, estrutura, porosidade e conteúdo de voláteis. O tipo fornalha é o NF de mais alta condutividade. As características do NF condutivo são: possuir partículas pequenas, alta estrutura, alta porosidade e baixo conteúdo de voláteis [28,33].

A incorporação de NF numa matriz polimérica modifica fundamentalmente o seu comportamento elétrico e dielétrico. O processo de condução elétrica depende de vários parâmetros, tais como concentração, tamanho e estrutura do NF [34], interação matriz /NF [35] e da técnica de processamento [33].

A condutividade do NF está na faixa de 10^{-1} a 10^2 S/cm, por isso, resulta em boa condutividade quando misturado em polímeros. Esses compósitos tornam condutivos somente depois que uma certa quantidade de NF ter sido adicionada. Essa quantidade é denominada de limiar concentração crítica [36] e varia consideravelmente com a forma e a aglomeração do NF, bem como com o tipo de polímero usado.

O limiar acontece quando começam a ser estabelecidos os caminhos condutivos no polímero, ou seja, quando existem cadeias de partículas presentes, a qual tem agregados de NF suficientes para permitir a passagem de elétrons [33,37]. A esse fenômeno se dá o nome de percolação.

O fluxo de elétrons nos compósitos carregados com negro de fumo é estabelecido quando os agregados estão muito próximos ou até mesmo em contato. Esses “gaps” interagregados devem ser considerados como barreiras de potencial onde os elétrons saltam (processo *hopping*) ou tunelam [36].

Esses sistemas consistindo de concentração crítica tornam-se mais resistivos se as distâncias dos interagregados aumenta por meios externos, tais como, expansão térmica ou tensão mecânica [36].

Uma curva típica da resistividade versus concentração de NF é mostrada na figura (2.10). Podem ser observados três regiões distintas, a região isolante, a de percolação e a condutiva. A percolação é a transição entre as regiões isolante e condutiva [33].

Figura(2.10) -Curva esquemática da resistividade vs concentração para um compósito de polímero com NF[33].

Em sistemas semicristalinos misturados com NF aparece um abrupto aumento na resistividade elétrica nas proximidades do ponto de fusão da matriz. Esse fenômeno é conhecido como coeficiente de temperatura positiva de resistividade (CTP). Esse aumento na resistividade é seguido por um rápido decréscimo na resistividade, e este fenômeno é conhecido como coeficiente de temperatura negativa resistividade (CTN) [36,38].

O mecanismo de condução elétrica nesses compósitos até agora não está bem esclarecido. Segundo Medalia, a percolação ocorre devido ao tunelamento de elétrons e a condutividade é controlada pelo *gaps* entre agregados de NF [39]. Para o mecanismo CTP, Ohe [40] e Lee [38] sugerem que este é causado pela expansão térmica, e o aumento na resistividade ocorre devido o alargamento dos *gaps* entre os agregados de NF e a mudança de uniformidade dos *gaps*. No caso do CTN, Narkys *et al* e Tang *et al*, explicam que a resistividade diminui mediante à reaglomeração dos agregados de NF [36,41].

2.7 - O Compósito PE/NF

O compósito PE/NF é formado por uma fase contínua (matriz PE) e por outras fases que formam regiões discretas (partículas de NF) dispersas na matriz. Esse material tem sido

aplicado principalmente na proteção contra a radiação UV em coberturas de cabos de rede elétrica e capas semicondutoras em cabos cobertos.

Como o PE é semicristalino, as partículas de NF não penetram na regiões cristalinas, ficando alojadas nas regiões amorfas entre os cristalitos, podendo estabelecer desta forma redes condutivas [42,43].

O PE é um isolante com resistividade volumétrica da ordem de 10^{17} a $10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ (ou condutividade de 10^{-17} a 10^{-18} S/cm), enquanto o NF tem características elétricas semi-metálicas e exibi uma resistividade volumétrica que varia consideravelmente com sua origem e estado químico, mas em geral menor que $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$. Consequentemente, a resistividade volumétrica do compósito PE/NF varia com o conteúdo do NF, indo desde o valor do PE puro para o do NF puro, embora a mudança na resistividade volumétrica com a composição não exiba uma característica linear aditiva simples [44].

A figura (2.11) mostra a curva da resistividade volumétrica versus concentração de NF, para alguns compósitos termoplásticos.

Figura (2.11) -Resistividade volumétrica de compósitos de polímeros/negro de fumo[45].

Observa-se na figura (2.11), uma drástica diminuição na resistividade volumétrica nos três compósitos, e quanto maior o grau de cristalinidade menor é o limiar de concentração crítico.

Quando mistura-se um polímero não polar com um material de alta polarizabilidade dipolar ou iônica, a sua constante dielétrica aumenta [46]. Isso acontece com o compósito de PE (apolar) com negro de fumo.

A figura (2.12) mostra as curvas das constantes dielétricas do compósito PE/NF, em varias concentrações e diferentes temperaturas, encontradas por Narkis *et al* [47].

Figura (2.12) -Curva da constante dielétrica versus temperatura a 1 kHz para PE/NF em varias composições[47].

Narks *et al* afirmam que as constantes dielétricas desses compósitos PE/NF podem ser muito altas sendo fortemente dependentes tanto da cristalinidade quanto do conteúdo de aditivo. Ela cai muito próximo à temperatura de fusão do polímero e parece provável que a polarização interfacial desempenha um importante papel nesses efeito.

CAPÍTULO III

3 - Amostras e métodos utilizados

Este capítulo apresenta os métodos de preparação de amostras e de técnicas de medidas usadas nesta tese. Utilizamos amostras preparadas a partir de grãos fornecidos pela Companhia Union Carbide do Brasil, e as medidas principais foram de ruptura dielétrica e condutividade alternada. Usamos, também, medidas auxiliares de calorimetria diferencial e de dilatométrica.

3.1 - Preparação das Amostras

A preparação de amostras é uma etapa muito importante no estudo da condutividade elétrica de materiais poliméricos. No entanto, apesar de tomarmos cuidado com todo o processo de fabricação, algumas amostras podem apresentar um comportamento elétrico diferente das demais. Isto faz com que os cuidados sejam redobrados cada vez que se processa um novo lote de amostras.

O material utilizado para a confecção das amostras foi o compósito polietileno de baixa densidade com negro de fumo, PEBD/NF, em forma de *peletts* o qual denominaremos de grãos, fornecido pela Union Carbide do Brasil. As concentrações de negro de fumo e os índices de fluidez de cada composto são apresentados na tabela (3.1), conforme especificações do fabricante. O negro de fumo usado teve origem da queima do acetileno, com tamanho de partícula de aproximadamente 20 nm.

Tabela (3.1) - Características das amostras, conforme o fabricante.

AMOSTRA	ÍNDICE DE FLUIDEZ	PORCENTAGEM DE NEGRO DE FUMO
99/1	0,20 g/10min	1,00 %
97,5/2,5	0,21 g/10min	2,50 %
95/5	0,24 g/10min	5,00 %
90/10	0,32 g/10min	10,00 %
85/15	0,35 g/10min	15,00 %
80/20	0,35 g/10min	20,00%
75/25	0,29 g/10min	25,00 %
70/30	0,21 g/10min	30,00 %

O processo para obtenção dos filmes usados como amostras, consiste, basicamente, em fundir os grãos do compósito PEBD/NF entre duas chapas aquecidas e prensá-los, resfriando-se em seguida. Utilizamos para esse fim uma prensa hidráulica da marca SCHULZ, de fabricação nacional, que pode atingir um peso de até 30 toneladas. Foram utilizadas duas placas de aço inox, bem retificadas, contendo no seu interior resistências elétricas que com o auxílio de um controlador eletrônico de temperatura, fabricado na oficina do Grupo de Polímero do IFSC, permite o aquecimento e posterior fusão dos grãos. Essas placas para aquecimento são fixadas na prensa.

Para evitar que as amostras prensadas ficassem coladas nas chapas de aquecimento, usamos folhas de poliimida (comercialmente chamadas de Kapton) de 50 μm de espessura, material que apresenta ponto de fusão em torno de 900 °C. A temperatura utilizada na preparação dos filmes foi de 150 °C, uma vez que o ponto de fusão do PEBD é em torno de 110 °C.

A aderência dos filmes de PEDB/NF no Kapton é fraca, o que facilita muito sua remoção. O resfriamento, é feito ao ar livre, pois o Kapton e a amostra resfriam rapidamente ao serem retiradas da chapa de aquecimento.

Os cuidados e os procedimentos a seguir descritos, foram seguidos para a obtenção dos filmes da seguinte forma:

- ✓ Para a preparação de cada filme usamos 4 grãos do compósito PEDB/NF para todas as concentrações, com peso de aproximadamente 0,046 gramas. Estes grãos foram colocados entre duas folhas de Kapton que por sua vez, eram colocadas entre as placas de aquecimento.
- ✓ As chapas de aço inox foram aquecidas até 150 °C e mantidas nesta temperatura durante 30 minutos para efeito de estabilização.
- ✓ Após estabilizada a temperatura, as folhas de Kapton (com os grãos) foram colocadas entre as chapas aquecidas e submetidas a uma pressão inicial de 2 toneladas por 30 segundos, tempo suficiente para que esses grãos amolecessem antes da pressão final. Depois desse tempo, uma pressão de 15 toneladas era aplicada por mais 30 segundos.
- ✓ Posterior a prensagem, o filme obtido era destacado das folhas de Kapton.

Como resultado desse processo, obtivemos bons filmes, alcançando entre 50 e 60 μm de espessura e diâmetro de aproximadamente 3 cm.

Assim, passamos a apresentar a seguir os procedimentos que foram adotados para a preparação final de dois tipos de amostras: as não envelhecidas ou virgens e as envelhecidas por radiação UV.

- ✓ Para as amostras não envelhecidas, os filmes foram limpos com álcool isopropílico, retirando os resíduos de sua superfície, e posteriormente colocados em uma máscara de teflon com orifício central circular, para metalização em ambas as faces paralelas. A metalização se deu por deposição de metal, no caso alumínio (Al), sob alto vácuo, com diâmetro de 1,6 cm e espessura de 100 nm, constituindo desta forma no eletrodo da amostra. A figura (3.1) representa a amostra ora descrita.
- ✓ Para amostras envelhecidas, os filmes foram colocados numa câmara de envelhecimento por radiação UV (descrita na seção 3.2.2) e, após um determinado

tempo de exposição foram retiradas, limpas com álcool isopropílico e metalizadas, conforme descrito no item anterior.

Figura (3.1)-Amostra metalizada com Al usada para medidas de condutividade *ac* e *dc*.

Assim, para as medidas de condutividade elétrica *ac* e *dc* foram utilizadas amostras metalizadas, enquanto para os ensaios de ruptura dielétrica foram utilizadas amostras não metalizadas.

As amostras para as medidas de dilatação linear térmica foram feitas usando corpos de prova padrão confeccionadas conforme processo descrito abaixo. A amostra é de formato cilíndrico com diâmetro de 2 mm e comprimento 12 mm com extremidades pontiagudas com ângulo de aproximadamente 60°, conforme mostrada na figura (3.2).

Figura (3.2)-Dimensões da amostra para medida de expansão térmica (em mm).

Para a realização dos ensaios, houve necessidade de se desenvolver uma técnica própria destinada a confeccionar as amostras, que consiste em fundir os grãos do compósito num formato cilíndrico (conforme figura 3.2) e conectar-lhe um termopar.

Os grãos foram fundidos num molde de teflon, fabricado na citada oficina do grupo de polímeros. O molde tem formato cilíndrico, com altura de 80 mm, sendo constituído de duas partes superior e inferior, como revela a figura (3.3). A inferior de 60 mm de altura tem uma cavidade na parte de cima, de 50 mm de diâmetro e profundidade de 15 mm com 20 furos de diâmetro 2,2 mm. A parte superior encaixa-se na cavidade e é revestida com kapton.

Figura (3.3)-Molde usado para a confecção das amostras para medir expansão térmica.

Os grãos colocados na cavidade do molde foram levados até uma prensa com aquecedor plano, a 200 °C, durante aproximadamente 30 minutos com pressão de 1 tonelada, para amolecer os grãos. Em seguida foi aplicado uma pressão de 5 toneladas por 10 minutos, retirando-os imediatamente da prensa. Depois de resfriado ao ar livre, o material, em forma cilíndrica, era retirado do molde e cortado nas dimensões apropriadas, e suas extremidades foram afinadas com apontador de lápis.

A conexão do termopar com a amostra se deu através de soldagem deste com uma tira de platina envolto a amostra. Essa tira tem 0,15 mm de espessura e 7 mm de largura, e o

termopar de cromel-alumel com 0,08 mm de diâmetro. A figura (3.4) apresenta essa amostra, conforme o processo descrito.

Figura (3.4)–Amostra do compósito PEBD/NF para ensaios de dilatação térmica.

3.2 - Os Equipamentos Experimentais

Nesse item, descreveremos os sistemas e métodos experimentais utilizados para as medidas de condutividade elétrica, de ruptura dielétrica e de dilatação térmica nas amostras de PEBD/NF.

3.2.1 - O Sistema de Medidas AC

A técnica de medida de condutividade *ac* em sistemas sólidos tem demonstrado ser uma ferramenta poderosa na análise de mecanismos de condução elétrica, iônica ou eletrônica, em muitos materiais tais como: semicondutores, vítreos, cerâmicas e polímeros.

O método experimental utilizado para as medidas *ac* consiste na utilização de uma ponte de impedância, na preparação de amostras e porta-amostras com eletrodos planos, onde são colocadas as amostras de faces planas e paralelas. A medida consiste em aplicar uma

tensão alternada de amplitude conhecida para uma determinada faixa de frequência e medir as componentes real e imaginária da impedância, o que nos dará as componentes da condutividade.

Além da impedância (Z^*) outras medidas tais como, capacitância (C^*), admitância (Y^*), e o fator de perdas (δ) ou grandezas equivalentes podem ser obtidas direta ou indiretamente da ponte em função da frequência (f) de um campo elétrico oscilante aplicado.

Para o processamento do sinal, a amostra é representada por circuitos de combinações de resistores e capacitores. Cada uma das funções complexas Z^* , C^* e Y^* exercem um papel importante no estudo das propriedades dos materiais e pode facilitar a resolução de problemas físicos e, para que essas sejam independentes do campo elétrico, o potencial elétrico aplicado (V) deve ter amplitude suficientemente pequena (0 a 1 V) [48].

Na tabela (3.2) apresentamos, a título de ilustração, algumas funções que podem ser obtidas a partir do conhecimento experimental das componentes real e imaginária da impedância, $Z^*(\omega)$, de uma amostra com espessura ℓ e área A. Onde ω é a frequência angular do campo oscilante aplicado e a área A é a do eletrodo em contato com a amostra.

Tabela (3.2) – Funções complexas obtidas a partir das componentes da impedância complexa.

Função Complexa	Símbolo	Componente Real	Componente Imaginária
Impedância	$Z^*(\omega)$	$Z'(\omega)$	$Z''(\omega)$
Admitância	$Y^*(\omega)$	$Y'(\omega) = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$Y''(\omega) = -\frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$
Condutividade	$\sigma^*(\omega)$	$\sigma'(\omega) = \frac{\ell}{A} Y'(\omega)$	$\sigma''(\omega) = \frac{\ell}{A} Y''(\omega)$

3.2.1.1 - O Impedanciômetro

Para as medidas das componentes da condutividade elétrica, real (σ') e imaginária (σ''), nos filmes do compósito PEBD/NF, utilizamos um Impedanciômetro Solartron, Modelo

1260 Impedance/Gain Phase Analyser, ligado a um estabilizador de tensão 1 kVA e a um filtro de linha. Este equipamento é controlado digitalmente por um microprocessador e funciona com técnicas analógicas que permitem a obtenção das componentes da impedância, capacitância e admitância assim como o fator de perdas de um material em função da frequência de um potencial elétrico oscilante aplicado, onde as grandezas fora de fase com o campo são obtidas através da defasagem entre o potencial aplicado e a corrente que flui pelo material. A fonte Solartron permite uma amplitude potencial entre 0 e 3V e frequência na faixa 10 μ Hz e 32 MHz. As medidas são coletadas através de um microcomputador com uma placa de comunicação, com protocolo IEEE488, GPIB [49].

As medidas da impedância foram feitas com aplicação de um potencial com amplitude 0,5 V na faixa de frequência de 1Hz a 10^6 Hz, e temperaturas de 25 °C, 30 °C, 60 °C, 90 °C e 100 °C e 130 °C em amostras virgens e envelhecidas, em diferentes concentrações de NF. Obtivemos assim os valores das componentes da impedância complexa e, a partir destas, calculamos as condutividades, real (σ') e imaginária (σ''), usando as expressões da tabela (3.2). A figura (3.5) mostra o sistema de medidas ac utilizado nesse trabalho.

Figura (3.5)-Sistema de medidas ac:(1) estabilizador,(2) fonte de impedância,(3) estufa, (4) controlador de temperatura e (5) Microcomputador.

3.2.2 - A Estufa

Para as medidas da condutividade utilizou-se uma estufa para servir como porta-amostras. Essa estufa permite variação de temperatura desde ambiente até 200 °C.

A figura (3.6) mostra a estufa utilizada, sendo esta composta de duas partes independentes, uma cúpula e uma base, as duas partes são feitas de material inox.

Figura (3.6)- Estufa usada para fazer medidas elétrica ac e dc.

Na parte superior da estufa, figura (3.7), encontram-se quatro resistências com potências de 800 watts, responsáveis pelo aquecimento da câmara, com saída lateral tipo UHF para 220 volts (para carga elétrica), que são responsáveis pelo aquecimento.

A base, parte inferior da estufa, figura (3.8), é constituída de: uma abertura que permite a realização de vácuo, dois conectores de UHF para fazer ligações com a fonte Solartron (ou um eletrômetro e uma fonte de tensão *dc*), uma entrada para o termopar e dois eletrodos de latão, um eletrodo inferior, que serve como base para a amostra, e um outro eletrodo superior.

Os isolantes dos conectores são feitos de teflon, garantindo um excelente isolamento elétrico. Na haste que mantém o eletrodo superior, há uma mola de pressão, que garante bom

contato sobre a amostra e um termopar mantido o mais próximo possível da amostra.

Figura (3.7) - Parte superior da estufa.

Figura (3.8)- Parte inferior da estufa.

A estufa é conectada a um controlador de temperatura através do termopar de cromel-alumel. Tanto ela quanto o controlador foram fabricados nas oficinas do grupo de polímero do IFSC.

3.2.3 - A Câmara de Envelhecimento Ultravioleta (UV)

A câmara de envelhecimento UV consiste de uma caixa de madeira, com tampa, de formato retangular com as seguintes dimensões, altura 50 cm , largura 40 cm e comprimento de 60 cm, toda forrada em madeira tipo fórmica branca. Uma lâmpada UV de 40 W e 220V marca Phillips, de formato cilíndrico, com 60 cm de comprimento, foi colocada na parte interna da tampa e na parte externa foi fixado um horímetro de marca Coel – DH.

As amostras foram colocadas na câmara a 5 cm da lâmpada sobre uma placa de vidro e com tempo de exposição controlado pelo horímetro (marcador de hora). Apenas um lado da amostra ficou exposta à radiação com tempo de 200 e 400 h, correspondendo a energia de 17 e 34 kJ, respectivamente ou 12 mW/cm^2 . Para esses ensaios só levamos em conta a radiação UV, não colocamos as amostras em outro ambiente.

3.2.4 - O Sistema de Medidas *DC*

O sistema de medidas dc consiste de uma fonte de tensão dc, de um amperímetro, da amostra e um porta-amostra com eletrodos, a amostra fica inserida entre os eletrodos. A técnica de medidas dc consiste na aplicação de uma tensão contínua sobre a amostra e da medida da corrente elétrica que flui pela amostra.

Para isso, utilizamos uma fonte de tensão dc, modelo 240A High Voltage Supply, fabricada pela Companhia Keithley Instruments, fornecendo uma saída de 0 a 1200 volts e corrente de até 10 mA, apresentando como dispositivo de segurança uma saturação automática indicada por um “Led overload”.

Usamos no lugar do amperímetro um eletrômetro analógico também fabricado pela Keithley Instruments, modelo 610C que pode medir correntes desde a ordem de 10^{-14} até cerca de 10 A.

O porta amostra (estufa) usado é o mesmo que foi descrito na seção (3.2.2), com saída para uma fonte *dc* e um eletrômetro. A figura (3.9) mostra o sistema de medidas *dc* usado.

Figura (3.9) - Sistema de medida dc, (1) fonte dc, (2) eletrômetro, (3) estufa e (4) controlador de temperatura.

Através da tensão aplicada (V), da medida da corrente elétrica (I) que atravessa a amostra, da espessura ℓ e da área metalizada (A) da amostra, determinamos a condutividade σ_{dc} , através da equação $\sigma_{dc} = \frac{I}{V} \frac{\ell}{A}$.

3.2.5 - O Sistema de Ruptura Dielétrica

Para determinar a tensão de ruptura dielétrica em materiais é indispensável um sistema que consista basicamente de uma fonte de alta tensão e um sistema de eletrodos, onde é inserida a amostra. Os ensaios são feitos em circuito fechado com aplicação de tensão *ac* ou *dc*,

até o rompimento ou falha da amostra. Através dessas tensões de ruptura pode-se determinar a rigidez dielétrica da amostra, definida como a tensão aplicada para a ruptura por unidade de espessura da amostra.

O sistema usado nesse trabalho, foi desenvolvido no laboratório de propriedades elétricas de polímeros do DEMA/UFSCar. É composto por um microcomputador 486DX2 com uma placa de aquisição de dados GPIB, um gerador de sinais HP 8904A, uma fonte de alta tensão *dc* BERTAN modelo 225, um divisor de tensão, um isolador de sinais e um conjunto de eletrodos (esfera-plano). A figura (3.10) mostra o sistema de ruptura dielétrica usado.

Figura(3.10)-Sistema de ruptura dielétrica dc.

O eletrodo superior (esfera) consiste de um rolamento de aço cromado com diâmetro de 12,25 mm, soldado a uma haste de latão. O eletrodo inferior (plano) é de aço inoxidável com diâmetro de 75 mm e espessura de 10 mm.

O eletrodo esfera é embutido numa resina de poliéster e o conjunto esfera-plano é imerso em óleo de silicone dentro de um becker, que chamaremos de porta amostra. O óleo é utilizado para evitar descargas elétricas (arco) fora do ponto de contato entre os eletrodos e o filme. A figura (3.11) mostra o eletrodo esfera-plano descrito acima.

Figura (3.11)-Eletrodos para ruptura dielétrica esfera-plano.

O microcomputador tem a função de gerenciar o sistema de ensaio da rigidez dielétrica permitindo controlar a taxa de aplicação da tensão, interrupção automática no instante da ruptura, seleção do tipo do sinal a ser aplicado na amostra e a aquisição da tensão aplicada. A máxima tensão fornecida pela fonte é de 35 kV. O tipo de sollicitação usado foi o de rampa de tensão positiva, taxa de subida de 500 V/s.

A fonte de alta tensão assim como o divisor de tensão e o porta-amostra estão protegidas por uma gaiola metálica. Além disso, o porta-amostra é protegido por uma caixa de alumínio para evitar os efeitos de propagação de impulsos elétricos induzidos, provenientes da descarga elétrica. A figura (3.12) mostra uma fotografia do sistema protegido.

A rigidez dielétrica determinada por esse ensaio é fortemente influenciada por uma série de condições tanto experimental quanto da amostra, tais como: geometria do eletrodo, espessura da amostra, tipo e tempo de aplicação da tensão elétrica, meio que envolve a amostra, temperatura, homogeneidade, composição química e imperfeições, todas essas variáveis podem alterar o resultados obtidos [50,51,52].

Dessa forma, mesmo que as variáveis mencionadas estejam sob controle, a dispersão dos resultados é inevitável, devido à impossibilidade de controlar alguma variável durante o processamento do material. Por isso, há necessidade de um adequado tratamento estatístico dos resultados, para garantir a qualidade e a confiabilidade do dielétrico quando em uso. A estatística ou modelo de Weibull é o mais aceito e que melhor representa os resultados da rigidez dielétrica.

Figura (3.12)-(1) Porta amostra e (2) fonte dc protegida.

Os ensaios de rigidez dielétrica foram feitos em amostras não envelhecidas com as seguintes concentrações, 70/30, 75/25, 80/20, 85/15, 90/10, 95/5, 97,5/2,5, 99/1 e 100/0 em massa de NF, em torno de 24 °C com umidade relativa de aproximadamente 55 %. Essas amostras são de formato circular com diâmetro de aproximadamente 3 cm.

3.2.6 - Sistema de Medidas de Expansão Térmica

O modo mais simples de medir a expansão térmica linear é notar a variação do comprimento quando a amostra é aquecida. O método experimental utilizado para isso consiste na utilização de um dilatômetro, na preparação de amostras e de um microsoldador. A técnica é denominada de dilatometria.

Essa técnica consiste em aquecer a amostra num forno de radiação direta composto de duas lâmpadas tubulares de filamento de tungstênio, aquecendo-as rapidamente. A variação de temperatura é monitorada por termopar, as mudanças de dimensões da amostra são

acompanhadas por um sensor, que remete as informações a um microcomputador, que gerência todo o ensaio.

O equipamento utilizado no ensaio foi um dilatômetro de resfriamento rápido modelo DT 1000 da Adamel Lhomargy, o termopar foi soldado na fita de platina usando um microsoldador capacitivo. As amostras foram aquecidas até 85 °C a uma taxa de 10 °C/ min.

CAPÍTULO IV

4 - Estudo da Ruptura Dielétrica

Nesse capítulo iniciamos o estudo das propriedades elétricas do compósito PEBD/NF nas amostras 99/1, 97,5/2,5, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30 e no PEBD puro, que denominaremos de 100/0. As medidas aqui apresentadas são relativas à de condutividade sob campo contínuo, isto é, medidas de condutividade dc e de ruptura dielétrica, de onde obtivemos o parâmetro “rigidez dielétrica” através da aplicação da Distribuição Estatística de Weibull. Essa distribuição permite também obter o parâmetro de dispersão de resultados que é ligado à homogeneidade da amostra.

Foram realizados vinte ensaios para cada concentração do compósito com temperatura em torno de 24 °C e rampa de tensão dc de 500 V/s.

4.1 - Considerações Gerais

Com o surgimento de polímeros com boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, estes vêm conquistando espaço, cada vez maior, como isolantes elétricos. Estes materiais como isolantes, têm como principal função impedir o fluxo de corrente elétrica entre condutores sob campo aplicado e além disso, desempenhar funções adicionais, tais como, rigidez mecânica, isolamento térmico e resistência química [53].

Como nenhum polímero conhecido é completamente livre do processo de condução, o movimento interno de cargas elétricas, mesmo em pequenas intensidades, pode gerar com o tempo efeitos deletérios de carga espacial. Quando o material isolante estiver sob a influência

de baixos campos a condução elétrica pode ter diferentes origens. Uma delas é atribuída às impurezas no volume do material, proporcionando pequenas concentrações de portadores de cargas na forma de íons e/ou elétrons. Em elevados campos, os eletrodos devem injetar novos portadores dentro do polímero (emissão Schottky), e também o aumento da concentração devido ao efeito Poole-Frankel, causando o aumento da corrente elétrica superlinearmente com a tensão, isto é, acima do esperado pela Lei de Ohm. Em campos muito elevados, esses e outros processos (multiplicação de cargas, formação de cargas espaciais e aquecimento do dielétrico) combinados, levam o polímero a perder suas propriedades dielétricas. Um fenômeno muito comum que ocorre em consequência desses processos é conhecido como ruptura dielétrica [46,51].

A tensão máxima que um material dielétrico suporta por um longo tempo, sem perder suas propriedades dielétricas, define o conceito de rigidez dielétrica, o qual pode ser definido como a tensão de ruptura (V_r) dividido pela espessura do material (ℓ) [46,51,53]. Medidas da rigidez dielétrica são bastante influenciadas pelas condições experimentais como, aplicação da tensão, temperatura na amostra, forma geométrica dos eletrodos e da própria amostra (impurezas, grupo polar, etc.), entre outros [51,52]. Em geral a rigidez dielétrica de materiais poliméricos se situa na faixa de algumas unidades de MV/cm. Para polímeros polares esses valores são superiores a 10 MV/cm e são maiores do que para os não polares. O maior valor de rigidez dielétrica em polímeros acontece o polivinil álcool sendo de 15 MV/cm na temperatura de -190°C [52].

A ruptura dielétrica acontece após decorrido um certo tempo da aplicação da tensão, variando de nano segundos a horas após a aplicação do campo. Quando o tempo é curto, é denominado de “*time lag*”, e a ruptura é causada por um processo eletrônico, como é o caso da ruptura em gases [52,53]. Em processos longos, muitos efeitos contribuem para a ruptura, e envolvem diretamente a estrutura do material. Um dos mais conhecidos e fascinante, é o da arborescência.

As falhas dos materiais dielétricos podem ser prematuras devido a arborescências, descargas em pequenas cavidades com vácuo (*voids*), mecanismo eletromecânico e erosão por descargas superficiais [51]. Em geral, a ruptura dielétrica de sólidos é acompanhada da destruição da estrutura molecular, que leva o material a se tornar condutor.

4.2 - Mecanismos de Ruptura Dielétrica

Embora muitas teorias sobre rupturas em sólidos tenham sido propostas, é difícil decidir qual mecanismo desempenha um papel dominante nesse fenômeno. Para se ter uma idéia, a primeira teoria de ruptura foi a térmica, para regiões de altas temperaturas, proposta por Wagner em 1922^[1]. Nessa teoria, a ruptura dielétrica foi discutida em termos da quebra do balanço térmico entre o efeito de aquecimento (Joule) resultante da corrente de condução e sua dissipação. No entanto, essa teoria não explica o fenômeno de ruptura em baixas temperaturas. Isso levou ao reconhecimento da existência de corrente de condução eletrônica nos sólidos dielétricos [52].

Entre 1940 e 1950, estudos do *time lag*, direção do caminho de ruptura e outros estudos sucessivos, sugeriram que a ruptura dielétrica dos sólidos estivesse relacionada a um processo eletrônico, tal como acontece com os gases para multiplicação de corrente por colisão ionizante de elétron de alta velocidade [52].

Dentro dessa estrutura, diferentes teorias de rupturas foram apresentadas, mas a concordância entre resultados teóricos e experimentais não foram satisfatórias, o que tornou ainda mais difícil a compreensão dos mecanismos envolvidos durante a ruptura de um material. Segundo Fischer [53], no estágio final da ruptura dielétrica a natureza do processo é térmica, sendo independente dos mecanismos de transporte (se iônico ou eletrônico).

As principais teorias de ruptura dielétrica e de processos, são mostrados a seguir [52,54].

I – Processo de Ruptura Eletrônica	Ruptura intrínseca.
	Ruptura de avalanche de elétrons.
II – Processo de Ruptura Térmica	Ruptura térmica de estado estacionário.
	Ruptura térmica de impulso.
III – Processo de Ruptura Mecânica	Ruptura eletromecânica.

[¹] K.W. WAGNER, AIEE Trans. 41, 228 (1922).

4.3 - Tratamento Estatístico para a Rigidez Dielétrica

Para avaliação dos resultados dos ensaios de rupturas dielétricas de curto tempo, é recomendado que se faça uma análise estatística dos resultados experimentais. O tratamento estatístico faz-se necessário tendo em vista que as medidas de rigidez dielétrica geralmente apresentam dispersão numa ampla faixa de valores.

Dentre as distribuições estatísticas, a mais usada para análise de ruptura em sólidos dielétricos é a distribuição de probabilidade de Weibull. Essa distribuição é puramente empírica e é uma função de valor extremo [53,55]. É usada também para uma infinidade de previsão de durabilidade em componentes eletrônicos, cerâmicas, capacitores e dielétricos em testes acelerados [56]. Vem sendo muito empregada desde que W. Weibull (1939) a derivou [57], porque ela ajusta resultados experimentais satisfatoriamente, fornecendo também parâmetros correlacionados com as propriedades dos materiais em teste.

A distribuição de Weibull está vinculado a um postulado do mecanismo de ruptura, onde supõe-se uma corrente ou cadeias de elos, onde a maior probabilidade de ruptura do conjunto está sempre relacionada ao elo mais fraco [51,58].

Para ilustrar, apresentaremos na equação (4.1) a função probabilidade de falha da distribuição de Weibull ou distribuição de Weibull, com 3 parâmetros,

$$F(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - \gamma}{\alpha} \right)^\beta \right] \quad \text{para } t \geq \gamma$$

$$= 0 \quad \text{para } t < \gamma \quad (4.1)$$

onde β é o parâmetro de forma, α é o parâmetro de escala, γ é o parâmetro de locação e t é a variável aleatória, geralmente tempo ou campo elétrico de ruptura. $F(t)$ indica a proporção de amostras testadas que falhará, isto é, a probabilidade acumulada de falha, num tempo t . O parâmetro de escala (α) corresponde ao valor de “ t ” quando a probabilidade $F(t)$ for igual $(1 - e^{-1})$ % ou igual a 63,2 %. O parâmetro γ representa o valor de “ t ”, abaixo do qual a probabilidade de ocorrer falha é nula. O parâmetro de forma (β) é uma medida da dispersão do

tempo, que também pode ser considerado como análogo à variância de uma distribuição normal. Devido à dificuldade em se determinar o valor do parâmetro γ geralmente este é tomado como zero. Com isso, a distribuição de Weibull passa a ter 2 parâmetros, como ela é amplamente utilizada. α e β , são nesse caso, parâmetros do dielétrico [55,58,59]. A expressão (4.1) é normalmente usada quando a variável medida é o campo de ruptura ao invés do tempo.

Nesse trabalho fizemos medidas da rigidez dielétrica ou campo de ruptura (E_r) e a equação usada, ligeiramente modificada da (4.1), é escrita como:

$$F(E_r) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E_r}{E_\alpha} \right)^\beta \right] \quad (4.2)$$

onde, E_α é o parâmetro de escala, β é o parâmetro de forma e γ é tomado igual zero. As unidades de E_r e E_α serão MV/cm. Assim, resolver esta equação implica em determinar os dois parâmetros E_α e β e, para determiná-los fizemos uso de dois métodos diferentes: o gráfico e o analítico.

4.3.1 - Método Gráfico

Este método consiste em fazer uma regressão linear da equação (4.2). Colocar os valores da variável independente, E_r , em ordem crescente e determinar para cada E_r um valor apropriado de probabilidade de falha F_i . Na literatura encontramos uma expressão geral, para determinar F_i em termos de número de dados experimentais [60,61], equação (4.3) onde i sendo a posição de cada ensaio (ordem crescente) e n é o número de ensaios feitos para cada composição.

$$F(i,n) = \frac{i + A}{n + 2B + 1} \quad (4.3)$$

Essa equação (4.3) é denominada de função de “rank” e dependendo dos valores atribuídos a A e B , diferentes expressões, para estabelecer E_r em função de F_{E_i} são obtidas, como mostra a tabela (4.1).

Tabela (4.1) -Função de “rank” usada para análise de dados de rigidez dielétrica[61]

A	B	F_i	Denominação
0	0	$\frac{i}{n+1}$	Weibull
- 0,5	- 0,5	$\frac{i - 0,5}{n}$	Hazen
- 0,3175	- 0,3175	$\frac{i - 0,3175}{n - 0,635 + 1}$	Filliben
- 0,3	- 0,3	$\frac{i - 0,3}{n + 0,4}$	Bernard
- 0,5	- 0,375	$\frac{i - 0,5}{n + 0,25}$	Blom (IEC)

Com o auxílio da função de *rank* e dos dados experimentais traça-se a reta da equação linearizada através do qual determina-se os parâmetros E_α e β . A equação (4.4) é a equação (4.2) linearizada, onde β é o coeficiente angular e a parcela $\beta \log E_\alpha$ o coeficiente linear.

$$\log \left[\ln \left(\frac{1}{1 - F_{E_i}} \right) \right] = \beta (\log E_r - \log E_\alpha) \quad (4.4)$$

A função de *rank* de Blom é sugerida pelo IEC 56, e foi a que usamos neste trabalho. A determinação dos parâmetros foi feita com o auxílio de um computador usando o software MS ORIGIN 5.0.

4.3.2 - Método Analítico

O método analítico [57,60,61], ou método da máxima verossimilhança, consiste em maximizar o logaritmo de uma função de verossimilhança e desta obter, através de simulação computacional, os valores de E_α e β . O logaritmo da função de verossimilhança é dado por,

$$\begin{aligned}\ln L(x_i, b, c) &= \sum_{i=1}^n \ln f(x_i, b, c) \\ &= n \ln b - n \ln c + (c-1) \sum_{i=1}^n \ln \frac{x_i}{c} - \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{c} \right)^b\end{aligned}\quad (4.5)$$

onde: x_i de $i = 1, \dots, n$ corresponde aos dados de uma amostragem de “ n ” resultados, “ b ” é o estimador de β e “ c ” o estimador de E_α . Esses estimadores são obtidos pela maximização da equação (4.5) em relação a b e c , como mostra a relação abaixo.

$$\frac{\partial \ln L}{\partial b} = \frac{\partial \ln L}{\partial c} = 0 \quad (4.6)$$

Como resultado da maximização, tem-se duas equações, uma para determinar b e a outra para determinar c .

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i^b \ln x_i}{\sum_{i=1}^n x_i^b} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i = \frac{1}{b} \quad (4.7)$$

$$\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i)^b \right]^{1/b} = c \quad (4.8)$$

Os cálculos para determinarem os valores dos estimadores foram feitos pelo software Maple V. Esse método é considerado o mais preciso para a determinação de estimadores de parâmetros.

4.4 - Resultados

A tabela (4.2), mostra os valores dos parâmetros β e E_α da distribuição de Weibull, usando o método gráfico e o analítico, para as amostras 100/0, 99/1, 97,5/2,5, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 e 70/30.

Tabela (4.2)-Valores dos parâmetros β e E_α do compósito PEBD/NF em várias concentrações e para o PEBD sem NF.

Amostras	Método Gráfico		Método Analítico	
	β	E_α [kV/cm]	β	E_α [kV/cm]
100/0	5,19	5370	8,13	5140
99/1	8,66	4060	7,66	4100
97,5/2,5	10,28	3460	10,00	3540
95/5	5,90	2930	8,31	2900
90/10	2,63	1790	3,05	1800
85/15	2,21	1000	1,67	1170
80/20	2,16	980	2,69	980
75/25	4,83	810	5,52	830
70/30	2,00	780	1,77	790

A figura (4.1) mostra os resultados da rigidez dielétrica (E_r) usando o método gráfico, equação (4.4), para amostras 100/0, 99/1, 92,5/2,5, 95/5, 85/15 e 90/10. Para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20 os resultados se encontram no apêndice 1.

Figura (4.1)-Linearização do modelo de Weibull para rigidez dielétrica do PEBD com NF. E_r a rigidez dielétrica (10^3 kV/cm) e F_E a probabilidade de falha.

4.5 - Medidas de condutividade dc.

A determinação da condutividade dc, σ_{dc} , foi realizada com o auxílio da equação

$$\sigma_{dc} = \frac{I}{V} \frac{\ell}{A}. \text{ Foram feitas medidas em amostras virgens a } 25^\circ\text{C. A tabela (4.3) mostra a}$$

intensidade do campo elétrico (E) aplicado e a condutividade σ_{dc} obtida.

Tabela (4.3)-Campo elétrico aplicado e condutividade dc obtida para as amostras 100/0, 99/1, 97,5/2,5, 95/5, 90/10, 85/15, 75/25 e 70/30.

Amostras	E	σ_{dc}
	[kV/cm]	[S/cm]
100/0	340	$1,50 \times 10^{-18}$
99/1	400	$5,62 \times 10^{-18}$
97,5/2,5	400	$3,00 \times 10^{-17}$
95/5	300	$5,00 \times 10^{-17}$
90/10	100	$7,50 \times 10^{-17}$
85/15	0,40	$2,0 \times 10^{-11}$
80/20	0,37	$2,5 \times 10^{-11}$
75/25	0,11	$1,2 \times 10^{-6}$
70/30	0,09	$1,2 \times 10^{-5}$

A figura (4.2) mostra o comportamento do parâmetro de forma β com a concentração de NF determinados pelos dois métodos.

Figura (4.2) – Comportamento do parâmetro de forma β com a concentração de NF.

O comportamento da condutividade σ_{dc} e do parâmetro de escala E_α com a concentração de NF é mostrado na figura (2.3), os valores foram extraídos das tabelas (4.2) e (4.3).

Figura (4.3) – Comportamento de σ_{dc} e E_α com a concentração de NF.

4.6 - Comentários

Analisando o comportamento dos parâmetros β e E_α obtidos pelos métodos gráfico e analítico, e o da medida de condutividade, mostrados nas figuras (4.2) e (4.3) podemos observar que:

- a dispersão β dos valores de E_r tanto pelo método gráfico quanto o analítico demonstram ser dependente da concentração de NF, isto é, a diminuição do seu valor com o aumento da concentração de NF, exceto para a amostra com concentração 75/25, conforme é mostrado na figura (4.2);
- o comportamento de E_α obtidos pelos dois métodos são idênticos, o que corrobora a validade de ambos os métodos. Como era esperado E_α é dependente da concentração de NF, sendo que seu valor diminui com o aumento do NF no polietileno, conforme é visto na figura (4.3);
- na figura (4.3), quanto maior a condutividade do material, menor é o campo de ruptura;
- a condutividade σ_{dc} cresce moderadamente até a concentração de 10 % e cresce abruptamente, cerca de 5 ordem de grandeza, até a concentração de 15 %, mostrando que esta é a região de percolação do material, isso é mostrado na figura (4.3).
- até a concentração de 10 % de NF houve pouca variação na condutividade em relação a amostra sem NF, indicando dessa forma que até essa concentração o material é isolante, enquanto as amostra com 25 e 30 % podem ser consideradas como semicondutoras.

CAPÍTULO V

5 - Estudos da Condução Elétrica em Amostras Virgens e Envelhecidas

O estudo do comportamento da condutividade elétrica em função da frequência do campo aplicado tornou-se uma linha de grande interesse na área da matéria condensada depois que Geballe e Pollak, em 1961 [62], verificaram a dependência da condutividade real, $\sigma'(\omega) \propto \omega^n$, para o silício cristalino dopado, na região de baixas temperaturas, sendo n aproximadamente 0,8. Muitos trabalhos posteriores mostraram que vários sistemas sólidos desordenados apresentavam comportamento semelhante, mas que para baixas frequências havia um patamar em que a condutividade independia da frequência [63,64].

Estudos de condutividade elétrica ac, – $\sigma^*(\omega)$ condutividade complexa – para diversos sistemas sólidos desordenados, levaram a uma semelhança entre os mecanismos eletrônico e iônico de condução. Assim, a variação da frequência do campo aplicado torna-se um parâmetro muito importante na definição dos mecanismos microscópicos de condução envolvidos. Além dessa peculiaridade, em um intervalo de frequência de 10^{-2} Hz a 10^6 Hz, muitas vezes, a componente real da condutividade, $\sigma'(\omega)$, obedece um comportamento quasi-universal: apresentando um patamar para baixos valores da frequência, seguido por uma região de aumento de condutividade obedecendo uma lei de potência $\sigma'(\omega) \propto \omega^n$, com $0 \leq n \leq 1$ [63,65]. A transição entre essas duas regiões define, aproximadamente, uma frequência denominada de frequência crítica f_c .

Este capítulo tem por objetivo estudar o comportamento das componentes real e imaginária da condutividade ac, $\sigma^*(f)$, ($\omega = 2\pi f$), em filmes de PEBD/NF nas

proporções 70/30, 75/25 e 80/20 em massa e com isso compreender melhor não só o(s) mecanismo(s) de condução envolvido(s), mas também sua origem. Além disso, aplicamos essa técnica para inferir possíveis alterações nesses mecanismos quando a amostra é envelhecida sob radiação ultravioleta.

Realizamos, portanto, medidas de condutividade *ac* em amostras virgens e envelhecidas por radiação UV, com tempo de exposição de 200 h e 400 h, em temperaturas de 25 °C, 30 °C, 60 °C, 90 °C e 100 °C. Aplicamos como veremos a seguir o modelo de Distribuição Aleatória de Barreiras de Energia Livre (RFEB – *Random Free Energy Barrier Model*), desenvolvido inicialmente por Dyre [65] e usamos esse modelo para ajustar nossos resultados.

A componente real $\sigma'(f)$, assim como a componente imaginária $\sigma''(f)$ da condutividade *ac*, foi determinadas a partir das medidas das componentes real Z' e imaginária Z'' da impedância na faixa de frequência de 1 Hz a 10^6 Hz usando as equações da tabela (3.1). O ajuste teórico-experimental foi feito a partir de uma expressão para a condutividade obtida para sistemas desordenados [66].

Para auxiliar na interpretação dos resultados, foi feita análise de DSC e medidas de coeficiente de expansão térmica das amostras. O DSC foi feito para determinar a temperatura de fusão do material e correlacionar com as medidas de condutividade $\sigma'(f)$ em baixa frequência. A expansão térmica foi feita com o objetivo de justificar o modelo de ajuste teórico adotado e explicar a queda da condutividade real em baixa frequências com o aumento da temperatura.

Com o intuito de facilitar a compreensão dos resultados experimentais e seus respectivos ajustes pelo modelo teórico proposto, estruturamos esse capítulo da seguinte maneira: modelo teórico; resultados experimentais; ajuste das curvas da condutividade; parâmetros dos ajustes, análise de DSC, medidas de expansão térmica e discussão dos resultados.

5.1 - Modelo Teórico sobre Condução em Sistemas Desordenados

O transporte eletrônico em meios isotrópicos desordenados depende fortemente das irregularidades na estrutura do material, pois essas irregularidades determinam o grau de localização dos portadores envolvidos e da distribuição em energia e distância das barreiras aleatórias de potenciais. Como consequência, a condução eletrônica pode ser estudada via mecanismo *hopping* – ou processo de tunelamento assistido por fônons – entre sítios localizados, cuja taxa de transição depende da distância espacial (r) e da diferença de energia (ΔE) entre os dois sítios envolvidos. A taxa de transição, ou probabilidade *hopping*, pode ser expressa segundo [67] como,

$$\sigma_h \propto \exp(-2ar)\exp(-\Delta E/kT) \quad (5.1)$$

onde a é o recíproco do comprimento de decaimento da função de onda do portador, k a constante de Boltzmann e T a temperatura.

5.1.1 - O Modelo de Distribuição Aleatória de Barreiras de Energia Livre (RFEB)

Uma forma possível de abordar a condutividade *ac* num sistema desordenado é a partir da aproximação de “passeio ao acaso contínuo no tempo” (*Continuous Time Random Walk* - CTRW). Nesse formalismo a informação sobre a desordem está contida na função distribuição do tempo de *hopping* $\Psi(t)$. Assume-se nesse caso, que $\Psi(t)$ é determinado por *hopping* sobre barreiras distribuídas aleatoriamente. Esse modelo prevê para a condutividade alternada complexa, $\sigma^*(\omega)$, um comportamento quasi-universal, com fraca dependência da composição química do material e da temperatura. Essa equação de condutividade é derivada a partir do CTRW aplicado numa rede obedecendo o teorema de flutuação de Kubo [65], que é mostrada na equação [68],

$$\sigma^*(\omega) = C [1/\Phi^*(i\omega) - i\omega] \quad (5.2)$$

onde $\Phi^*(i\omega)$ é a transformada de Laplace da função $\Phi(t)$ com a variável de Laplace trocada para $i\omega$. $\Phi(t)$ dá a probabilidade de residência do portador num sítio um tempo t , é relacionada com a função distribuição de tempo de *hopping* pela relação $\psi(t) = -d\Phi(t)/dt$. C é uma constante dependente, entre outros parâmetros, da densidade de portadores.

Num meio desordenado onde há uma distribuição na energia dos estados localizados (sítios residentes para os portadores) a função tempo de residência $\Phi(t)$ é obtida pela média de todos os possíveis processos de decaimento no tempo $Q_i(t)$,

$$\Phi(t) = \langle Q_i(t) \rangle \quad (5.3)$$

onde cada processo de decaimento é considerado exponencial no tempo. Assim $\Phi(t)$ é escrito como,

$$\Phi(t) = \langle e^{-\gamma_i t} \rangle \quad (5.4)$$

onde γ_i é tomado seguindo um processo de Arrhenius.

$$\gamma_i = \gamma_0 e^{-W_i / kT} \quad (5.5)$$

As energias das barreira livres W_i são uniformemente e continuamente distribuída entre $W_{\min}$ e $W_{\max}$, respectivamente, o mais baixo e o mais alto valor da energia, e γ_0 é um fator de frequência, dependente da distância média r entre os sítios *hopping*. Assim, $\Phi(t)$ é calculado por

$$\Phi(t) = \frac{1}{W_{\max} - W_{\min}} \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} e^{(-\gamma_0 e^{-W/kT})t} dW \quad (5.6)$$

fazendo uma mudança de variável, $\gamma = \gamma_0 e^{-W/kT}$, teremos

$$\Phi(t) = \frac{1}{\ln[\gamma_{\max} / \gamma_{\min}]} \int_{\gamma_{\min}}^{\gamma_{\max}} e^{-\gamma t} d\gamma / \gamma \quad (5.7)$$

com $\gamma_{\max} = \gamma_0 e^{-W_{\min}/kT}$ e $\gamma_{\min} = \gamma_0 e^{-W_{\max}/kT}$.

Aplicando a transformada de Laplace para $\Phi(t)$, eles demonstraram que,

$$\Phi^*(u) = (1/u \ln \lambda) \ln[(1 + u/\gamma_{\min})/(1 + u/\gamma_{\max})] \quad (5.8)$$

com $\lambda = \gamma_{\max} / \gamma_{\min}$. Das equações (5.2) e (5.8) com $u \equiv i\omega$, chega-se na equação abaixo,

$$\sigma^*(\omega) = C \left[-i\omega + \frac{i\omega \ln \lambda}{\ln[(1 + i\omega/\gamma_{\min})/(1 + i\omega/\gamma_{\max})]} \right] \quad (5.9)$$

onde, $\gamma_{\min}$ está vinculado ao início da região de crescimento da condutividade com a frequência e $\gamma_{\max}$ esta vinculada a frequência quando é possível alcançar um segundo patamar.

Assumindo para a equação (5.9) que $\omega \ll \gamma_{\max}$, obtém-se,

$$\sigma^*(\omega) = C \left[-i\omega + \frac{i\omega \ln \lambda}{\ln(1 + i\omega/\gamma_{\min})} \right] \quad (5.10)$$

que é a condutividade complexa para um meio desordenado. Essa equação (5.10) é equivalente a equação obtida por Dyre [65], que a obteve a partir de um tratamento estatístico de campos médios, aplicados a sistemas sólidos desordenados.

Fazendo ω tender a zero, e substituindo na equação (5.10), chega-se a equação de Dyre,

$$\sigma_D^*(\omega) = \sigma_0 \left[\frac{i\omega/\gamma_{\min}}{\ln(1 + i\omega/\gamma_{\min})} \right] \quad (5.11)$$

onde $\sigma_0 = C \gamma_{\min} \ln \lambda$, σ_0 e $\gamma_{\min}$ podem ser obtidos a partir dos resultados experimentais, tomando-se para σ_0 o valor da componente da condutividade real quando ω tende a zero.

No caso específico do compósito PEBD/NF deve-se adicionar uma componente da relaxação dielétrica para a expressão da condutividade, oriunda da contribuição do PEBD que é um material muito isolante. Obtemos, então, a expressão:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left[\frac{i\omega/\gamma_{\min}}{\ln(1 + i\omega/\gamma_{\min})} \right] + i\omega\epsilon' \quad (5.12)$$

onde $\epsilon' = \kappa\epsilon_0$, ϵ' é a componente real da permissividade dielétrica, κ é a constante dielétrica do sistema e ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

5.2 - Resultados Experimentais

5.2.1 - Condutividade Real $\sigma'(f)$

A figura (5.1) mostra o comportamento experimental das componentes reais, $\sigma'(f)$, da condutividade ac , para amostras de PEBD/NF, virgem (a), envelhecidas 200 h (b) e 400 h (c), nas concentrações, 70/30, 75/25 e 80/20, a temperatura de 25 °C.

Observa-se nesses gráficos que a componente real da condutividade $\sigma'(f)$ independe da frequência (f) na região de baixas frequências e a partir da frequência crítica f_c , passa a obedecer a relação $\sigma(f) \propto f^n$. Em baixas frequências esse valor de $\sigma'(f)$ tende ao valor de condutividade contínua σ_{dc} .

A condutividade σ_{dc} cresce com o aumento da concentração de NF, esse crescimento é bastante acentuado entre as amostras 80/20 e 75/25, virgem e envelhecidas. Isso pode indicar que nessa faixa de concentração de NF (20 a 25 %) acontece o fenômeno de percolação, conforme Probst [33], que é a região de transição entre as regiões isolante e condutora.

Figura (5.1)-Comportamento experimental da componente real, $\sigma'(f)$, da condutividade ac para amostras 70/30, 75/25 e 80/20, (a) virgem, (b) envelhecida 200 h e (c) envelhecida 400 h, a 25 °C.

Os resultados para amostras virgens, figura (5.1.a), mostram que σ_{dc} e f_c têm valores de aproximadamente de $6,0 \times 10^{-9}$ S/m e 1 Hz, $7,1 \times 10^{-4}$ S/m e $3,1 \times 10^3$ Hz, $1,6 \times 10^{-3}$ S/m e $1,05 \times 10^4$ Hz, para as amostras 80/20, 75/25 e 70/30, respectivamente. Podemos notar que os valores de f_c aumentam com o aumento da concentração de NF. Os valores de σ_{dc} e f_c para amostras envelhecidas serão mostrados nas tabelas no decorrer dessa seção. Quanto ao envelhecimento, podemos notar que o comportamento da condutividade $\sigma'(f)$ não apresentou mudança significativa, nessa temperatura.

As figuras (5.2), (5.3) e (5.4) mostram os comportamentos experimentais das componentes da condutividade real, $\sigma'(f)$, em diferentes temperaturas para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20, virgens e envelhecidas por 200 h e 400 h, respectivamente.

5.2.1.1 - Para amostras virgens

A figura (5.2) mostra resultados de $\sigma'(f)$ para amostras virgens (70/30, 75/25 e 80/20) em diversas temperaturas. Em geral observa-se que a condutividade independe da frequência, na região de baixas frequências, e a partir de f_c ela cresce. Para a amostra 80/20, esse patamar de baixa frequência não é tão obvio, isto se deve ao alto valor de sua resistividade elétrica. Pode-se observar das medidas que quanto menor a condutividade, menor o valor de f_c , menor, portanto, o patamar de baixas frequências.

Outra observação importante dos resultados é a diminuição da condutividade com o aumento da temperatura. Era de se esperar o oposto, visto que, materiais dielétricos, e semicondutores, têm sua condutividade aumentada com o aumento da temperatura. Essa aparente contradição será explicada, mais a frente, pelo efeito da expansão térmica do material.

Na região de altas frequências há uma tendência de paralelismo entre as curvas de amostras com mesma composição. A partir de 90 °C (para 70/30 e 75/25), entretanto, esse paralelismo é quebrado, e mais que isso, parece que a condutividade tende a um patamar de alta condutividade, em altas frequências. Acima de 100 °C observa-se também um aumento da condutividade, σ_{dc} , com temperatura. Como veremos mais adiante, nessa temperatura (≈ 90

°C) começa o efeito de pré-fusão do material, explicando o porquê desse comportamento inesperado. Nas tabelas (5.2) a (5.4) são apresentados os valores de σ_{dc} ($=\sigma_0$) e f_c ($\cong \gamma'_{\min}$) para essas amostras.

Figura (5.2) - σ_{ac} , das amostras virgens (a) 70/30, (b) 75/20 e (c) 80/20, em diferentes temperaturas.

5.2.1.2 - Para amostras envelhecidas por 200 horas

A $\sigma'(f)$ para amostras envelhecidas 200 h (70/30, 75/25 e 80/20), em diferentes temperaturas, é mostrado na figura (5.3). Os fenômenos descritos para as amostras virgens se repetem para as envelhecidas a 200 h. Aqui observa-se, com mais clareza, a formação de patamar de alta frequência (medida a 130 °C na amostra 70/30). A condutividade elétrica das amostras diminui com o envelhecimento sob radiação UV. Mudou ligeiramente, também, seu comportamento em função da temperatura. A inclinação na região de altas frequências não mostrou influência desse envelhecimento. No apêndice 2 são apresentados os valores de σ_{dc} ($=\sigma_0$) e f_c ($\cong \gamma'_{min}$) para essas amostras.

5.2.1.3 - Para amostras envelhecidas por 400 horas

A figura (5.4), apresenta os resultados do comportamento de $\sigma'(f)$ para amostras envelhecidas 400 h (70/30, 75/25 e 80/20). Dobrando-se a exposição à radiação UV, observa-se muito pouca mudança nos comportamentos elétricos das amostras 70/30 e 75/25, mas pode-se afirmar que há uma contínua diminuição na condutividade das amostras com o tempo de exposição UV. Já, para a amostra 80/20, essa diminuição foi muito acentuada. Podemos inferir, portanto, que menor a concentração de NF maior o efeito do envelhecimento UV. Valores de σ_{dc} ($=\sigma_0$) e f_c ($\cong \gamma'_{min}$) são mostrados nas tabelas (5.8) a (5.10).

Figura (5.3)-Comportamento experimental da componente real da σ_{ac} , das amostras envelhecidas, 200 h: (a) 70/30, (b) 75/25 e (c) 80/20, em diferentes temperaturas.

Figura (5.4)-Comportamento experimental da componente real da σ_{ac} , das amostras envelhecidas, 400h: (a) 70/30, (b) 75/25 e (c) 80/20, em diferentes temperaturas.

A tabela (5.1) mostra os valores de “ n ” da lei de potência $\sigma'(f) \propto f^n$, o que corresponde a inclinação da reta quando $\sigma'(f)$ cresce com f , para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20 virgens e envelhecidas. São colocados os valores mínimo (n_{min}) e máximo (n_{max}) encontrados entre 25 e 100 °C.

Tabela (5.1)-Valores de “ n ” da lei de potência, para amostras 70/30, 75/25 e 80/20 virgens e envelhecidas, entre 25 e 100 °C.

	Virgem	Envelhecidas 200 h	Envelhecidas 400 h
Amostras	$n_{min}-n_{max}$	$n_{min}-n_{max}$	$n_{min}-n_{max}$
70/30	0,94-1,00	0,88-1,00	0,91-1,00
75/25	0,87-1,00	1,00	0,92-1,00
80/20	0,85-0,99	0,82-0,93	0,83-0,91

5.3 - Condutividade real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ com os seus respectivos ajustes

Apresentaremos agora, os ajustes feitos nas componentes experimentais real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ da condutividade ac , obtidos da equação (5.12). Para esse propósito mostraremos as curvas de ajustes para as amostras virgem, envelhecidas por 400 h, a temperatura de 25, e 60 °C, na faixa de frequência de 1 Hz a 10^5 Hz. As demais curvas de ajuste são mostradas no apêndice 2.

Para cada uma delas seguirá uma tabela com os parâmetros de ajustes, σ_0 , γ'_{min} e κ , onde σ_0 e γ'_{min} são estimados das curvas experimentais. σ_0 é o valor de $\sigma'(f)$ a baixa frequência, γ'_{min} ($\gamma'_{min} = \gamma_{min} / 2\pi$) está associado a f_c e κ é a constante dielétrica do material.

5.3.1 - Para amostras virgens

Os gráficos da figura (5.5), representam os resultados experimentais das componentes real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ da condutividade ac para a amostra PEBD/NF 70/30, virgem, a 25 e 60 °C e seus respectivos ajustes. A tabela (5.2) mostra os parâmetros de ajustes, σ_0 , γ'_{min} e κ , para todas as temperaturas.

Figura (5.5)-Gráficos das componentes da condutividade ac , real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 70/30 virgem, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.

Tabela (5.2)-Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 70/30 virgem.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	γ'_{min} (Hz)	κ
25	$1,60 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^4$	800
30	$6,50 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^3$	900
60	$1,10 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^3$	900
90	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^2$	900
100	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^1$	750
110	$8,20 \times 10^{-6}$	$4,00 \times 10^1$	550

Na figura (5.6) são mostrados os gráficos das componentes experimentais, real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da condutividade *ac* da amostra PEBD/NF 75/25 virgem, a 25 e 60 °C, e seus ajustes. A tabela (5.3) mostra os parâmetros de ajustes, σ_0 , $\gamma'_{\min}$ e κ , para todas as temperaturas.

Figura (5.6)–Gráficos das componentes da condutivtlade *ac*, real $\sigma'(f)$ e imaginaria $\sigma''(f)$, da amostra 75/25 virgem, com seus ajustes:(a) 25 °C e (b) 60 °C.

Tabela (5.3)–Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 75/25 virgem.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ
25	$7,10 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^3$	320
30	$4,20 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^3$	320
60	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^3$	350
90	$4,40 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^2$	320
100	$1,55 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^2$	150
110	$3,50 \times 10^{-6}$	$2,30 \times 10^2$	20
130	$4,50 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^2$	20

Na figura (5.7) são mostrados os gráficos das componentes experimentais, real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da condutividade ac da amostra PEBD/NF 80/20 virgem, a 25 e 60 °C, e seus ajustes. A tabela (5.4) mostra os parâmetros de ajustes, σ_0 , γ'_{min} e κ , para todas as temperaturas.

Figura (5.7)-Gráficos das componentes da condutividade ac , real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 80/20 virgem, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.

Tabela (5.4)-Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 80/20 virgem.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	γ'_{min} (Hz)	κ
25	$5,00 \times 10^{-9}$	$8,50 \times 10^{-1}$	10
30	$3,00 \times 10^{-9}$	$7,00 \times 10^{-1}$	10
60	$1,40 \times 10^{-10}$	$3,00 \times 10^{-2}$	8
90	$1,20 \times 10^{-11}$	$5,50 \times 10^{-3}$	6
100	$2,00 \times 10^{-12}$	$1,00 \times 10^{-3}$	6
110	$7,00 \times 10^{-13}$	$9,00 \times 10^{-4}$	6

5.3.2 - Para amostras envelhecidas 400 h

Os gráficos da figura (5.8), representam os resultados experimentais das componentes real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ da condutividade ac para a amostra 70/30, envelhecida por 400 h, a 25 e 60 °C e seus respectivos ajustes. A tabela (5.5) mostra os parâmetros de ajustes, σ_0 , γ'_{min} e κ , para todas as temperaturas.

Figura (5.8)-Gráficos das componentes da condutividade ac , real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 70/30 envelhecida 400 h, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.

Tabela (55)-Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 70/30 envelhecida 400 h.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	γ'_{min} (Hz)	κ
25	$6,00 \times 10^{-4}$	$7,00 \times 10^3$	800
30	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^3$	900
60	$2,20 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^3$	900
90	$1,40 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^3$	850
100	$7,50 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^3$	750
110	$3,40 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^2$	600
130	$1,90 \times 10^{-4}$	$3,70 \times 10^3$	60

Os gráficos da figura (5.9), representam os resultados experimentais das componentes real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ da condutividade *ac* para a amostra 75/25, envelhecida por 400 h, a 25 e 60 °C e seus respectivos ajustes. A tabela (5.6) mostra os parâmetros de ajustes, σ_0 , $\gamma'_{\min}$ e κ , para todas as temperaturas.

Figura (5.9)-Gráficos das componentes da condutividade *ac*, real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 75/25 envelhecida 400 h, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.

Tabela (5.6)-Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 75/25 envelhecida 400 h.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ
25	$2,20 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^3$	300
30	$7,70 \times 10^{-5}$	$6,30 \times 10^2$	300
60	$4,70 \times 10^{-5}$	$4,30 \times 10^2$	300
90	$1,05 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^1$	200
100	$1,70 \times 10^{-7}$	$3,00 \times 10^0$	50
110	$7,78 \times 10^{-5}$	$5,50 \times 10^2$	5

Os gráficos da figura (5.10), representam os resultados experimentais das componentes real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ da condutividade σ_c para a amostra 80/20, envelhecida por 400 h, a 25 e 60 °C e seus respectivos ajustes. A tabela (5.7) mostra os parâmetros de ajustes, σ_0 , $\gamma'_{\min}$ e κ , para todas as temperaturas.

Figura (5.10)-Gráficos das componentes da condutividade σ_c , real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 80/20 envelhecida 400 h, com seus ajustes: (a) 25 °C e (b) 60 °C.

Tabela (5.7)-Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 80/20 envelhecida 400 h.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ
25	$1,70 \times 10^{-9}$	$1,00 \times 10^{-1}$	10
30	$7,00 \times 10^{-10}$	$3,50 \times 10^{-2}$	10
60	$2,60 \times 10^{-11}$	$1,30 \times 10^{-3}$	8
90	$1,20 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^{-3}$	6
100	$3,00 \times 10^{-12}$	$5,00 \times 10^{-4}$	5
110	$3,00 \times 10^{-13}$	$3,00 \times 10^{-5}$	2

5.3.3 - Constante dielétrica (κ) em função da temperatura

Mostramos na figura (5.11), o comportamento da constante dielétrica κ do material em função da temperatura, para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20, virgens. Esse dados foram extraídos das tabelas (5.2), (5.3) e (5.4). Observa-se quanto a concentração de NF, um aumento com o aumento de NF e quanto a temperatura, um comportamento constante de κ até próximo a 100 °C seguido de uma queda que é mais acentuada na amostra 75/25.

Figura (5.11)-Constante dielétrica em função da temperatura para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20.

Esses valores das constantes dielétricas são muito maiores que o do PE sem NF ($\kappa \approx 2,3$) e estão próximos aqueles encontrados na literatura (ver figura 2.12). A diminuição da constante dielétrica para altas temperaturas (próximo ao ponto de fusão do material) parece provável ser causado pelo efeito da polarização interfacial no material.

5.4 - Análise de DSC

As análises de calorimetria diferencial DSC foram feitas num equipamento da TA Instruments – DuPont 2000 - com taxa de aquecimento de 10 °C/min em amostras virgens e envelhecidas 200 h e 400 h.

As figuras (5.12), (5.13) e (5.14) mostram as análises das amostras virgens e no apêndice (A.3) mostramos todos os resultados da análise DSC para todas amostras.

Figura (5.12) -Análise de DSC da amostra 70/30 virgem.

Figura (5.13) -Análise de DSC da amostra 75/25 virgem.

Figura (5.14) -Análise de DSC da amostra 80/20 virgem.

Todas as medidas apresentam um pico endotérmico torno de 110 °C. Esse pico, provavelmente resultado de superposição de alguns picos, está ligado com a fusão do material. Observa-se também, um ligeiro pico em torno de 45 °C, para as amostras 70/30 e 80/20, mas de origem ignorada. A amostra 75/25 apresentou dois picos endotérmicos acima de 100 °C podendo ser de alguma impureza no material ou até mesmo a má dispersão do NF na amostra.. A informação mais útil para nosso trabalho é a identificação da região de fusão observada nos resultados.

5.5 - Medida do Coeficiente de Expansão Térmica

A variação de temperatura é a mais comum das causas de variação de volume em um material não poroso [69]. As variações volumétricas com a temperatura podem ter duas

origens: (1) dilatação térmica (e contração) e (2) transformação de fase. A medida de DSC não apresentou nenhum pico significativo de mudança de fase.

O coeficiente de dilatação linear (α_L) num sólido é expresso como:

$$\alpha_L = \left(\frac{dL}{L} \right) \times \left(\frac{1}{dT} \right) \quad (5.13)$$

onde L é o comprimento, T é a temperatura, dL/L é a taxa de variação do comprimento. A unidade de α_L é o inverso da temperatura.

Existe uma boa correlação entre o coeficiente de dilatação e a energia de ligação. Materiais que apresentam ligações químicas fortes apresentam coeficiente de dilatação térmica baixo. Esse é o caso da maioria dos materiais cerâmicos e dos metálicos com alto ponto de fusão. Os materiais polímeros, os quais apresentam fracas ligações intercadeias, e os metais de baixo ponto de fusão exibem coeficiente de dilatação térmica altos. De uma maneira geral, os polímeros termorrígidos expandem-se menos que os termoplásticos.

A dilatação térmica nos sólidos tem origem na variação assimétrica da energia (ou força) de ligação com a distância entre os átomos. Em outras palavras, durante o aquecimento os átomos aumentam suas frequência e amplitude de vibração e como as forças de repulsão são sempre maiores que as de atração, a distância média entre os átomos aumenta [70].

Os ensaios de dilatometria foram feitos em amostras virgens e as curvas são mostradas nas figuras (5.18) para amostra 70/30, (5.19) para amostra 75/25 e (5.20) para amostra 80/20. No interior das figuras colocamos uma tabela com os valores médios dos coeficientes com a temperatura.

Figura (5.15)-Curva do coeficiente de dilatação térmica, para amostra 70/30, virgem, e a tabela com os valores médios dos coeficientes em cada temperatura.

Figura (5.16)-Curva do coeficiente de dilatação térmica, para amostra 75/25, virgem, e a tabela com os valores médios dos coeficientes em cada temperatura.

Figura (5.17)–Curva do coeficiente de dilatação térmica, para amostra 80/20, virgem, e a tabela com os valores médios dos coeficientes em cada temperatura.

As medidas de expansão térmica são muito significativas pois mostram que há duas regiões de expansão linear. Abaixo e acima de 45 $^{\circ}C$. É bom lembrar que as curvas de DSC mostraram um pequeno pico nessa temperatura. Isso nos faz concluir que nessa temperatura deve ocorrer uma pequena transição de fase na região cristalina do material. Devido entretanto, à pequena variação entre as duas inclinações, podemos trabalhar com um só coeficiente de dilatação linear no intervalo de 25 a 80 $^{\circ}C$

5.6 - Discussão dos Resultados

Nesse capítulo apresentamos medidas de condutividade complexa em compósito de polietileno com negro de fumo disperso em sua estrutura, em diferentes concentrações e em diferentes temperaturas. Para explicar o mecanismo de condução envolvido, fizemos uso de uma adaptação do modelo de distribuição Aleatória de Barreiras de Energias Livres (RFEB), associando a expressão da condutividade a uma função resposta dielétrica típica do material

isolante. Para o uso desse modelo, baseamos no fato conhecido que as moléculas ou aglomerados de NF estão aleatoriamente distribuídas na matriz do polietileno, isto nos levou a considerar que os potenciais elétricos estão distribuídos aleatoriamente no composto.

Os parâmetros de ajuste das curvas, σ_0 e $\gamma'_{\min}$, são bem próximos dos valores obtidos diretamente das curvas experimentais, $\sigma'(f)$ a baixa frequência (σ_{dc}) e f_c . Além disso, para a maioria dos resultados, o valor de κ , que representa a constante dielétrica do compósito é bem próximo dos valores apresentados na literatura. O valor dessa constante dielétrica aumenta com o aumento da concentração de NF, e, para todas as amostras, mostrou um decréscimo acima de 90 °C, sendo mais evidente para as amostras com maior teor de NF. Quanto as componentes imaginárias, estas apresentaram um comportamento linear com a frequência para quase todas as amostras nas diferentes temperaturas.

Portanto, os ajustes teórico-experimentais mostram-se satisfatórios, o que viabiliza a utilização da expressão da condutividade ao modelo proposto para representar a condutividade nas amostras estudadas.

Discutiremos os resultados de $\sigma'(f)$ levando em conta primeiro o efeito da temperatura e depois o de envelhecimento. Pode-se observar de todos os resultados que para as amostras 70/30 e 75/25 as medidas não apresentam ruído em baixa frequência enquanto que para as amostras 80/20 o ruído se torna bastante evidente. Isto porque, sendo as amostras 80/20 bem mais isolantes, abaixo do processo de percolação, atinge-se o limite de resolução do equipamento. Por esse motivo fomos impedidos de realizar essas medidas com amostras de baixo teor de NF.

Em geral, o comportamento de $\sigma'(f)$ é sempre o mesmo, um patamar, até uma determinada frequência, que denominamos de frequência crítica (f_c) e, a partir dessa, um crescimento da condutividade com o aumento da frequência. A f_c é diferente para todas as temperaturas em cada amostra. Esse comportamento de patamar e crescimento da condutividade $\sigma'(f)$, segundo Jonscher [63] e Dyre [65] é característico de materiais com estruturas desordenadas.

Os resultados mostraram que quando a temperatura aumenta há um decréscimo no valor da condutividade em baixas frequências, σ_{dc} , até temperaturas próximo a fusão do

material. Em seguida a condutividade começa a aumentar com a temperatura. Esses fenômenos são conhecidos como coeficiente de temperatura positiva, quando σ_{dc} diminui, e coeficiente de temperatura negativa quando σ_{dc} aumenta com o aumento da temperatura, segundo Al-Allak *et al* [4] e Wang *et al* [4]. Esses fenômenos são observados nas figuras (5.2.a), (5.2.b), (5.3.a), (5.3.b), (5.4.a) e (5.4.b).

A amostra 80/20, não apresenta patamar tão acentuado como das amostras 70/30 e 75/25. Existe uma tendência de formação de patamar até as medidas a 60°C, ou seja, a condutividade $\sigma'(f)$ deve começar a crescer em frequências próximas a 0,1 Hz.

Podemos observar quanto ao envelhecimento, que não houve variação significativa na $\sigma'(f)$ nas mesmas concentrações, havendo somente uma pequena diminuição no valor da condutividade para baixas frequências. Como por exemplo nas amostras 70/30 - figuras (5.2.a) e (5.4.a) - a σ_{dc} baixou de aproximadamente meia década da virgem para a envelhecida por 400 h, à temperatura de 25°C. A queda mais acentuada da σ_{dc} deu-se na amostra 80/20 - figuras (5.2.c) e (5.4.c) - onde a queda foi de duas décadas entre a virgem e a envelhecida 400 h, à temperatura ambiente. Isto quer dizer que quanto mais isolante for a amostra, maior é o efeito do envelhecimento.

Podemos observar também que o valor de n , expoente da lei de potência, ou inclinação da reta quando a $\sigma'(f)$ cresce com f , varia de 0,88 a 1,00 para a amostra 70/30, 0,87 a 1,00 para amostra 75/25 e 0,83 a 0,99 para a amostra 80/20 nas faixa de temperatura de 25 a 100 °C, para amostras envelhecidas e virgens.

O fenômeno de decréscimo da condutividade real a baixa frequência com o aumento da temperatura, pode ser explicado através da dilatação térmica do material. Pois, era de se esperar que com o aumento da temperatura houvesse um aumento da condutividade a baixa frequência, como acontece com materiais isolantes e semicondutores. Devido a expansão térmica os caminhos condutivos são quebrados e consequentemente a condutividade diminui até próximo, em alguns caso, a temperatura de fusão do material. Podemos então considerar da equação (5.1), que a $\exp(-\Delta E/kT)$ contribui pouco para a condução, e a rescrevemos como,

$$\sigma_h \propto \exp(-2ar) \quad (5.14)$$

e podemos através dessa equação e dos dados experimentais do coeficiente de expansão térmica, calcular os parâmetros a e r .

Em primeiro lugar vamos calcular aproximadamente o volume efetivo, $4/3 \pi d^3$, ocupado por cada partícula de NF na mistura PEBD/NF. O PEBD tem densidade de massa igual a $0,92 \text{ g/cm}^3$, e o NF usado em nossas amostras $1,76 \text{ g/cm}^3$. Numa amostra 70/30 virgem, a densidade média de massa é, então $1,17 \text{ g/cm}^3$. Nossa intenção é calcular a distância média entre as partículas de NF na matriz polietileno. O volume ocupado pelas partículas de NF em 1 cm^3 do compósito PEBD/NF é de $0,183 \text{ cm}^3$. Considerando que cada partícula seja uma pequena esfera com diâmetro de 20 nm (fornecida pela Union Carbide do Brasil), 1 cm^3 do compostos contém $4,37 \times 10^{16}$ partículas. Disso nos obtemos que o raio efetivo $d = 17 \text{ nm}$, e por conseguinte a distância média entre os centros das partículas é 34 nm . Mas o que realmente nos interessa é a distância média entre a região fronteira, isto é, entre as superfícies esféricas de cada partícula, valor que é $r = 14 \text{ nm}$.

Para a amostra 75/25 virgem, a densidade média é aproximadamente $1,13 \text{ g/cm}^3$, o volume ocupado pelo NF em 1 cm^3 do compósito é $0,148 \text{ cm}^3$ que corresponde a $3,54 \times 10^{16}$ partículas de NF. Logo, o raio efetivo será $d = 19 \text{ nm}$ e a distância entre as superfícies esféricas de duas partículas é $r = 18 \text{ nm}$.

Para a amostra 80/20 virgem, tem-se os seguintes resultados: densidade média aproximadamente $1,08 \text{ g/cm}^3$, o volume do NF em 1 cm^3 do compósito contém $0,112 \text{ cm}^3$ de NF o que corresponde a $2,68 \times 10^{16}$ partículas de NF. Assim o raio efetivo e $d = 20 \text{ nm}$ e a distância entre as superfícies esféricas entre duas partículas é $r = 20 \text{ nm}$.

Obtemos pela expressão de condutividade *hopping*, $\exp(-2ar)$, e do coeficiente de expansão térmica, a razão $\sigma_0(25^\circ\text{C})/\sigma_0(60^\circ\text{C})$ que é aproximadamente igual a $\exp(2ar_o\alpha\Delta T)$. A razão é tirada dos resultados experimentais, onde $\sigma_0(25^\circ\text{C})$ é o valor da condutividade real a baixa frequência para medidas feitas a 25°C e $\sigma_0(60^\circ\text{C})$ o valor da condutividade real a baixa frequência para medidas a 60°C . Para a amostra 70/30 a razão é $14,5$, para a amostra 75/25 é de $3,50$ e para a amostra 80/20 é de $35,7$. r_o é a distância entre dois sítios vizinhos (r) e α é a média do coeficiente de dilatação térmica do material, conforme mostrada nas figuras (5.18 a 5.20), onde usamos $1,5 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $1,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20, respectivamente. Portanto, o valor aproximado de a , o inverso do comprimento

da função de onda do portador, será de 19 nm^{-1} , 10 nm^{-1} e 23 nm^{-1} para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20, respectivamente. Como o comprimento da função de onda do portador é menor que a distância (r) entre dois sítios vizinhos, o que implica que o portador é muito localizado em relação à distância entre as partículas podemos concluir que nesse caso a condução se dá via *hopping*. Isso quer dizer que fica eliminado a possibilidade de tunelamento como mecanismo de transferência de carga entre as partículas de NF.

CAPÍTULO VI

6 - Conclusões

Esta tese abordou um tema de relevância tecnológica sobre materiais poliméricos usados como isolantes e capas de semicondutoras em cabos de alta e média voltagem em redes de distribuição de energia elétrica, dispositivos limitadores de corrente, descarregadores eletrostáticos e como blindagem eletromagnética entre outros. O material mais usado como isolantes e capas semicondutoras é o polietileno em suas variações de baixa densidade, alta densidade e reticulado. Usamos grãos fornecidos pela Companhia Union Carbide, que é a maior fornecedora às indústrias fabricantes de cabos no Brasil. Especificamente, nossa contribuição é relacionada ao efeito do agente protetor contra a radiação UV, o negro de fumo, já incorporado aos grãos, através de medidas de ruptura dielétrica e de condutividade alternada em variando-se o teor do negro de fumo nas amostras. Esse tema vem sendo abordado há mais de duas décadas, em vários países, e o acúmulo do conhecimento dos processos envolvidos nos mecanismos de ruptura e de condução, tem por objetivo aumentar o tempo de vida dos cabos e diminuir sua degradação sob intempéries. No Brasil, pouco estudo tem sido realizado, e estima-se que existe uma considerável perda de energia no transporte pela rede de distribuição devido a degradação dos isoladores de cabos cobertos e o conseqüentemente interrompimento no fornecimento de energia elétrica aos consumidores. Abaixo vamos apresentar as conclusões mais relevantes desse trabalho nos estudos de ruptura e de condutividade.

6.1 - Ruptura Dielétrica e Condutividade dc

Realizamos medidas de ruptura dielétrica em amostras de PE puro (como obtido da indústria), e em compósito PEBD/NF, em até 30 % em massa. Para interpretar os resultados fizemos uso da estatística, a probabilidade de falha de Weibull com dois parâmetros. Esses parâmetros foram determinados por dois métodos, o gráfico e o analítico. Para ambos métodos os valores de E_α são muito próximos, o que corrobora com a validade deles. O campo E_α (parâmetro de escala) diminui com o aumento da concentração de negro de fumo, isto é, quanto maior a condutividade do material menor é o campo de ruptura. A dispersão dos valores de E_r tanto pelo método gráfico quanto pelo analítico demonstrou relacionamento com a concentração de NF, isto é, uma tendência de diminuição com o aumento da concentração do NF, exceto para a amostra com concentração 75/25, isto provavelmente seja devido a má dispersão do NF no polietileno, pois esta amostra também mostra comportamento diferenciado das demais na análise de DSC.

Através dos resultados da condutividade dc podemos sugerir que esse composto com concentrações de NF até 10 % pode ser usado como isolante elétrico, pois sua condutividade é próxima do PE sem NF. Para o PE com 25 e 30 % de NF poderá ser usado como material semicondutor.

6.2 - Condutividade Alternada

Devido a limitação do nosso equipamento não foi possível obter medidas de condutividade alternada para amostras muito isolantes. Por esse motivo realizamos medidas com quantidade mínima de 20 % de negro de fumo. Os resultados na curva de componente real da condutividade versus a frequência, $\sigma'(f)$, mostrou que para baixas frequências, a condutividade independe da frequência, formando o chamado patamar de baixas frequências. Esse patamar é maior quanto maior é a condutividade do material. Para amostras muito

isolantes ele tende a desaparecer e a condutividade cresce linearmente com a frequência no gráfico $\log \sigma'$ vs $\log f$, enquanto que para as muito condutoras ele se estende por toda a faixa de medida (superior a MHz), mostrando um comportamento de condutividade de Drude. Para sistemas intermediários há uma composição na curva log-log, que pode ser descrita por duas regiões de diferente comportamento: o patamar para baixas frequências e a de crescimento linear para altas frequências. Na fronteira dessas duas regiões define-se a chamada frequência crítica f_c . Portanto f_c é menor quanto mais isolante for o material.

O comportamento de $\sigma'(f)$ descrito acima é característico para condução em sistemas desordenados. Para explicar nossos resultados, usamos o modelo de Distribuição Aleatória de Energia Livre, proposto inicialmente por Dyre. Em nosso trabalho apresentamos uma dedução fenomenológica da expressão da condutividade complexa, $\sigma^*(f)$. A partir dessa expressão ajustamos os resultados por nós obtidos das componentes real, $\sigma'(f)$, e imaginária, $\sigma''(f)$, nas amostras 70/30, 75/25 e 80/20, para diferentes temperaturas. Uma das primeiras observações importantes foi a de que a condutividade diminui com a temperatura, para todas as amostras, violando o comportamento universal dos isolantes e semicondutores. Com a ajuda de medidas de dilatométrica e da expressão geral para condutividade *hopping*, derivada por Miller e Abrahams, pudemos não só explicar o fenômeno, mas como vimos na seção (5.6), obter alguns parâmetros importantes que confere ao mecanismo de condução ser *hopping*. É bom destacar que as curvas próximas e acima de 90 °C, fogem ao padrão de $\sigma'(f)$ acima descrito, pois a amostra entra no processo de fusão de sua fase cristalina, como corroboraram as medidas de Calorimetria Diferencial (DSC).

Relativo ao envelhecimento sob radiação UV, observamos que o comportamento das componentes real e imaginária pouco mudaram para as amostras irradiadas por 200 h e 400 h. Entretanto, houve, em geral, um aumento da resistividade elétrica, que foi mais acentuado para a amostra 80/20. Se por um lado, esse efeito parece positivo no caso do isolamento, por outro diminui a corrente necessária ao processo de ruptura elétrica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] NISHIMURA, F., CICARELLI, L. D., MARTINS, J. P. *Rede Aérea Isolada e Protegida de Média Tensão*, Eletricidade Moderna, 68-73, 04/1994.
- [2] RABEK, J. F., *Photodegradation of Polymers*, Stockholm, Springer, 1996.
- [3] OSWALD, T. e MENGES, A. G., *Materials Science of Polymer for Engineers*, New York, Hanser, 1996.
- [4] AL-ALLAK, H. M., BRINKMAN, A.W. e WOODS, J., *I-V Characteristics of Carbon Black – Loaded Crystalline Polyethylene*, J. Mater. Sci. **28**, pp 117-120, 1993.
- [5] WANG, B., YI, X., PAN, Y. e SHAN, H., *Volume Expansion Dependence of PTC of Carbon Black Loaded Polymer Composite*, J. Mater. Scie. Let., **16**, pp 2005-2007, 1997.
- [6] BARLOW, A., *The Chemistry of Polyethylene Insulation*, IEEE Electrial Insulation Magazine, Vol 7, Nº. 1, pp 8 - 19, 1991.
- [7] BILLMEYER, F. W., *Textbook of Polymer Science*, New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [8] Ethylene Polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^a ed, USA: John Wiley & Sons, .Vol 6, pp 383 – 489, 1985.
- [9] CALLISTER, W., D. *Materials Science and Engineering an Introduction*, 3^a.ed, John Wiley & Sons, 1994.

-
- [10] DAS-GUPTA, D. K., *Polyethylene: Struture, morphology, molecular motion and dielectric behavior*. IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol 10, N°3, pp 5-15, 1994.
- [11] TANAKA Y., OHNUMA N., KATSUMANI K. e OHKI Y., *Effects of Crystallinity and Electron Mean-fre-path on Dielectric Strength of Low-density Polyethylene*, IEEE Trans. On EI, Vol 26, pp 258-265, 1987.
- [12] IIDA K., KIM J.S., NAKAMURA S. e SAWA G., *Effects of Molecular Structure on Electrical Conduction in Low-density Polyethylene above its Melting Point*, IEEE Trans. On EI, Vol 27, pp 391-398, 1992.
- [13] HALL, C., *Polymer Materials*, 2^a ed., Macmillan Education Ltd., London, 1989.
- [14] FATOU, J.M.G., *Polimeros de Adicion; Ciência y Tecnologia de los Materiales Plasticos*, Vol II, 1-10, Madri, 1995.
- [15] FELDMAM, D. e BARBALATA, A., *Synthetic Polymers*, London, Champman & Hall, 1996.
- [16] BARTNIKAS, R. e EICHHORN, R. M., In *Engineering Dielectrics*, Vol. IIA, Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior, Philadelphia: ASTM Special Technical Publication 783, pp 590-598, 1983.
- [17] Hydrogen-ion Activity to Laminated Materials, Glass. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a ed, Vol. 13, John Wiley & Sons, 1978.
- [18] REICH, L. e STIVALA, S. S., *Elements Polymer Degradation*, McGraw-Hill Book Company, 1971.

-
- [19] WOLL, R. P. In: *Degradable Polymers – Principles & Application*, editado por Gerald Scott & Dan Gilead, Chapman & Hall, UK, 5^a ed., 1995.
- [20] CABOT, *El papel de la morfología del Negro de Humo en la reducción de la oxidación UV de películas de polietileno de baja densidade lineal* - Informe Técnico – S - 115
- [21] SCHNABEL, W. e KIWI, J., *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, editado por H.H.G.JELLIEK, 2^a ed, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- [22] RABEK, J. F. e RANBY, B., *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers – Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 1975.
- [23] GRASSIE, N. e SCOTT, G., *Polymer Degradation & Stabilization*, Cambridge University Press, 1985.
- [24] HENNINGER, F., GUGUMUS, F. e PEDRAZZETTI, E., *Processing, Heat and Light Stabilization of Polyolefins*, Ciba-Geigy, pp 62, 1986.
- [25] FRIED, R.J., *Polymer Science and Technology*, Ohio, Prentice Hall, 1995.
- [26] COPEBRÁS, *Negro de fumo*, Informações Técnicas.
- [27] DEGUSA, *Pigment Blacks for Plastics*, Technical Bulletin Pigments, N°. 40.
- [28] ACCORSI, J. e ROMERO, E., *Special Carbon Black for Plastics*, *Plastics Engineering*, pp 29-32, abril, 1995.
- [29] CABOT, *Dispersion del Negro de Humo*, Informe Técnico S 131.

-
- [30] FUNT, M. J., SIFLEET, L.W. e TOMMÉ, M., *Carbon Black Science and Technology*, editado por Jean-Baptiste Donnet, Roop Chand Bansal e Meng-Jiao Wang, 2^a. ed, Macel Dekker, pp 389 – 407, 1993
- [31] MWILA, J., MIRAFTAB, M., HORROCKS, A. R., *Effect of Carbon Black on the Oxidation of Polyolefins – an overview*, Polymer Degradation and Stability, N^o. 44, pp 351-356, 1994.
- [32] CORRY, B. R., *Carbon Black*. In: Katz, H. S., MILEWSKI, e J. V., *Handbook of fillers for plastics*: Van Nostrand Reinhold, pp 389-419, 1987
- [33] PROBST, N., *Carbon Black Science and Technology*, editado por Jean-Baptiste Donnet, Roop Chand Bansal e Meng-Jiao Wang, 2^a. ed, Macel Dekker, pp 271-288, 1993.
- [34] NARKIS, M., RAM, A. e STEIN, Z., *Electrical Properties of Carbon Filled Crosslinked Polyethylene*, Pol. Eng. Sci., **21**, pp1049-1054, 1981.
- [35] TANG, H., LIU, Z. Y., et al., *Electrical Behavior of Carbon Black-Filled Polymer Composites: Effet of Interaction Between Filler and Matrix*, Appl. Polym. Sci., **51**, pp 1159-1169, 1994
- [36] NARKIS, M. e VAXMAN, A., *Resistivity Behavior of Electrically Conductive Crosslinked Polyethyle*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 29, pp 1639-1652, 1984.
- [37] LUX, F., *Review Models Proposed to Explain the Electrical Conduitivity of Mixtures Made of Conductive an Insulating Materials*, J. Mat. Sci., Vol.28, pp 285, 1993.
- [38] LEE, G. J., *Study of Electrical Phenomena in Carbon Black-Filled HDPE Composite*,

Polymer Engineering and Science, Vol. 38, N°. 3, 1998

- [39] MEDALIA, A. I., *Electrical Conduction in Carbon Black Composites*, Rubb. Chem. Technol. **59**, pp432 – 453, 1985.
- [40] OHE, K. e NAITO, Y., *A New Resistor Having An Anomalously Large Positive Temperature Coeficiente*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, N°.1 pp 99 - 108, 1971.
- [41] TANG, H., et al., *The Positive Temperature Coefficient Phenomenon of Vinyl Polymer/CB Composites*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 48, pp1795 - 1800, 1993.
- [42] BENGTTSSN, P., et al., *Electrical Noise Characteristics of Carbon Black- Filled Linear Low Density Polyethylene*, Polymer Engineering and Science, Vol. 33 N°. 9, pp 573 - 579, 1993.
- [43] HAO, T., XINGANG, C., e YUNXIA, L., *Studies on the PTC/NTC Effect of CB Filled Low Density PE Composite*, European Polymer Journal, Vol. 33, N°. 8, pp 1383-1386, 1997
- [44] STEPHEN, H. F., *Electrical Properties of Componentes in the Vicinity of the Percolation Threshold*, Journal of Applied Polymer Science, Vol 72, pp 1573-1582, 1999.
- [45] DEGUSSA *Carbon Black for conductive plastics*, Technical Bulletin Pigments, N°. 69.
- [46] KU, C. C. e LIEPINS, R., *Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles*, Munich, Viena, New York, pp 51, 1987.
- [47] NARKIS, M., RAM, A. e FLASHNER, F., *Electrical Properties of Carbon Black Filled Polyethylene*, Polymer Engineering and Science, Vol.18, N°.8, pp 649-653, 1978.

-
- [48] NEGAI, K.L. & RENDELL, R.W., in: *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker-Bessel, NY, 1986.
- [49] OPERATING MANUAL, 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYSER, Solartron Instruments, 1993.
- [50] PHILLIPS, P.J., *Morphology – Electrical Properties Relations in Polymers*, IEEE Transaction on Electrical Insulation, Vol.EI – 13, N°..2, pp 69-81, April 1978.
- [51] NELSON, J. K., *Breakdown Strength of Solids*. In: BARTNIKAS, R. e EICHHORN, R. M.; *Engineering Dielectrics, Vol IIA – Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Struture and Electrical Behavior*, New Jersey, ASTM STP 783, pp 445-520, 1983.
- [52] IEDA, M., *Dielectric Breakdown Process of Polymer*, IEEE Transaction on Electrical Insulation, Vol. EI – 15, N°..3, pp 206-224, June, 1980.
- [53] FISCHER, P., *Dielectric Breakdoown Phenomena in Polymers*. In: SEANOR, D. A., *Electrical Properties of Polymers*. Florida, Academic Press, Inc., Cap.8, pp 319-367, 1982.
- [54] BLYTE, A. R., *Electrical Properties Of Polymer*, Cambridge Solid State Science Series, pp 140-156, 1979.
- [55] CHAUVET, C. e LAUREN, C., *Weibull Sattistic in Short-term Dielectric Breakdown of Thin Polyethylene Films*. IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.28, N°..1, pp 18-29, fevereiro,1993.

-
- [56] NELSON, W., *Accelerated Testing , Statistical Models, Test Plans and Data analyses*, John Wiley & Sons, pp. 51-107, 1990.
- [57] BAIN, L. J., *Statistical Analysis of Realiability and Life-Testing Models*, Marcel Dekker, pp 205-317, 1978.
- [58]STONE, G.C. e VAN HEESWIJK, R. G., *Parameter Estimation For The Weibull Distribution*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.12, N°.4, pp 253-261, agosto,1977.
- [59] HIROSE, H., *Maximum Likelihood Estimation in the 3-parameter Weibull Distribution*, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 3, N°.1, pp 43-54 fevereiro, 1996.
- [60] ROSS, R., *Bias and Standard Deviation Due to Weibull Parameter Estimation for Small Data Sets*, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 3, N°.1, pp.28-42, fevereiro, 1996.
- [61] CACCIARI, M., MONTANARI, G. C., *Estimating the Cumulative Probability of Failure Data Points to be Ploted on Weibull and other Probability Paper*. IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 26, N°.6, pp 1224-1229, dezembro, 1996.
- [62] POLLAK, M. e GEBALLE, T.H., *Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Process in Silicon*, Phys. Rev., Vol 122, pp 1742-1753, Junho, 1961.
- [63] JONSCHER, A. K., *The Universal Dielectric Response*, Nature, Vol 267, N°.23, pp 673-678, 1977.
- [64] NICKLASSON, G. A., *Comparison of Dielectric Response Functions for Conducting*

Materials, J. Appl. Phys., Vol. 66, N°1, pp 4350 – 4359, 1989.

[65] DYRE, J. C., *The Randon Free-Energy Barrier Model AC Conduction in Disordered Solids*, J. Appl. Phys., Vol 64, N°. 5, pp 2456-2468, 1988.

[66] BIANCHI, R. F., FERREIRA, G.F.L., LEPIENSKI, C.M. e FARIA, R. M., *Alternating Electrical Conductivity of Polyaniline*, J. Chem. Phys., Vol 110, N°.5, 1999.

[67] MILLER, A. e ABRAHAMS, R., *Impurity Conduction at Low Concentrations*, Phys. Rev., 120, pp 745 – 755, 1960.

[68] ODAGAKI, T e LAX, M., *Coherent-Medium Aproximation in the Stochastic Transport Theory of Random Media*, Phys. Rev. B, 24, pp 5284 – 5294, 1981.

[69] VAN VLACK L. H., *Principios de Ciência dos Materiais*, Editora Edgard Blucher Ltda, 1970.

[70] PADILHA, A. F., *Materiais de Engenharia-Micruestrutura e Propriedades*, Hemus Editora Ltda, 1997.

APÊNDICE 1

Neste apêndice estaremos complementando os resultados experimentais da rigidez dielétrica, para as amostras 70/30, 75/25 e 80/20.

Figura (A.1)-Linearização do modelo de Weibull para a rigidez dielétrica do PEBD com NF. E_r é a rigidez dielétrica (10^3 kV/cm) e F_E a probabilidade de falha.

APÊNDICE 2

Mostraremos aqui os ajustes teórico-experimentais das componentes da condutividade complexa, nas temperaturas 90 e 100 °C, para amostras 70/30, 75/25 e 80/20. virgens e envelhecidas 400 h. Para a amostras envelhecidas por 200 h mostraremos todos os ajustes para as três concentrações mencionadas acima. Assim como o gráfico com o comportamento da constante dielétrica (κ) em função da temperatura, para as amostras envelhecidas.

A.2.1 – Para amostras 70/30 virgens

Figura (A.2.1) – Gráficos das componentes da condutividade ac, $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, da amostra 70/30 virgem, com seus ajustes: (a) 90 °C e (b) 100 °C.

A.2.2– Para amostras 70/30 envelhecida 200 h

Os gráficos da figura (A.2.2), representam os resultados experimentais de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da condutividade ac para a amostra 70/30, envelhecida por 200 h, a 25, 60 , 90 e 100 °C e seus respectivos ajustes.

Figura (A.2.2) – Gráficos das componentes da condutividade ac, real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 70/30 envelhecida 200 h, com seus ajustes: (a) 25 °C, (b) 60 °C (c) 90 °C e (d) 100 °C.

Tabela (A.2.2)-Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 70/30 envelhecida 200 h.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ
25	$8,00 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^3$	900
30	$3,50 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^3$	900
60	$1,45 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^3$	1000
90	$4,60 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^2$	900
100	$3,00 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^2$	850
110	$1,12 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^2$	800
130	$2,50 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^1$	100

A.2.3 – Para amostras 70/30 envelhecida a 400 h

Figura (A.2.3) – Gráficos das componentes da condutividade ac, $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, da amostra 70/30 envelhecida 400 h, com seus ajustes: (a) 90°C e (b) 100°C .

A.2.4 – Para amostras 75/25 virgem

Figura (A.2.4) – Gráficos das componentes da condutividade ac , $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, da amostra 75/25 virgem, com seus ajustes: (a) $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A.2.5 – Para amostras 75/25 envelhecidas 200 h

Os gráficos da figura (A.2.5), representam os resultados experimentais das componentes real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ da condutividade ac para a amostra 75/25, envelhecida por 200 h, a 25 , 60 , 90 e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e seus respectivos ajustes. A tabela (A.2.3) mostra os parâmetros de ajustes, σ_0 , $\gamma'_{\min}$ e κ , para todas as temperaturas.

(a): $T = 25\text{ °C}$ (b): $T = 60\text{ °C}$ (c) $T = 90\text{ °C}$ (d) $T = 100\text{ °C}$

Figura (A.2.5) -Gráficos das componentes da condutividade ac, $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, da amostra 75/25 envelhecida 200 h, com seus ajustes: (a) 25 °C , (b) 60 °C (c) 90 °C e (d) 100 °C .

Tabela (A.2.3)-Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 75/25 envelhecida 200 h.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ
25	$2,50 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^3$	300
30	$1,35 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^3$	320
60	$1,80 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^2$	320
90	$1,70 \times 10^{-6}$	$1,40 \times 10^2$	20
100	$3,50 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^0$	5
110	$7,50 \times 10^{-7}$	$8,00 \times 10^0$	5

A.2.6 – Para amostras 75/25 envelhecidas a 400 h

Figura (A.2.6) – Gráficos das componentes da condutividade ac, $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, da amostra 75/25 envelhecida 400 h, com seus ajustes: (a) $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A.2.7 – Para amostras 80/20 virgens

Figura (A.2.7) – Gráficos das componentes da condutividade ac, real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 80/20 virgem, com seus ajustes: (a) $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A.2.8 – Para amostras 85/25 envelhecidas 200 h

Os gráficos da figura (A.2.5), representam os resultados experimentais das componentes real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$ da condutividade ac para a amostra 75/25, envelhecida por 200 h, a 25 , 60 , 90 e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e seus respectivos ajustes. A tabela (A.2.4) mostra os parâmetros de ajustes, σ_0 , $\gamma'_{\min}$ e κ , para todas as temperaturas.

Figura (A.2.8) -Gráficos das componentes da condutividade ac, real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 75/20 envelhecida 200 h, com seus ajustes: (a) 25 °C, (b) 60 °C (c) 90 °C e (d) 100 °C.

Tabela (A.2.4)-Parâmetros de ajustes de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da amostra 80/20 envelhecida 200 h.

Temperatura (°C)	σ_0 (S/m)	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ
25	$3,40 \times 10^{-09}$	$9,00 \times 10^{-2}$	8
30	$2,80 \times 10^{-09}$	$3,60 \times 10^{-2}$	8
60	$1,30 \times 10^{-10}$	$6,00 \times 10^{-3}$	8
90	$5,00 \times 10^{-11}$	$2,00 \times 10^{-3}$	8
100	$3,00 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^{-3}$	3

A.2.9 – Para amostras 85/25 envelhecidas 400 h

Figura (A.2.9) – Gráficos das componentes da condutividade ac, real $\sigma'(f)$ e imaginária $\sigma''(f)$, da amostra 80/20 envelhecida 400 h, com seus ajustes: (a) 90°C e (b) 100°C .

A.2.10 – Comportamento da constante dielétrica (κ) em função da temperatura.

Esses dados foram extraídos das tabelas (5.5) a (5.10) do capítulo V.

Figura (A.2.10) – Constante dielétrica em função da temperatura para amostras 70/30, 75/25 e 80/20, virgem e envelhecidas 200 h e 400 h.

Pelo comportamento da constante dielétrica com a temperatura mostrado na figura acima, podemos observar que há uma queda da constante dielétrica para todas as amostras próximo das suas temperatura de fusão. Para a amostra 70/30 não houveram mudanças entre as amostras virgem e envelhecidas, com valor em torno de 1000 até a temperatura de 100 °C e próximo ao seu ponto de fusão (veja o DSC na figura A.3.1) elas apresentaram um decréscimo, conforme já comentado no capítulo V. O comportamento para as amostras 75/25 envelhecidas foi o mesmo da virgem até a temperatura de 60 °C, acima dessa temperatura os comportamentos foram diferentes, acreditamos que nessa amostra o NF não estava bem disperso ou poderia ter muitas impurezas na matriz, pois na análise de DSC (figura A.3.2) é mostrado dois picos endotérmicos na região de fusão. A amostra 80/20 também mostra um comportamento semelhante a amostra virgem, já comentado no capítulo V.

APÊNDICE 3

Neste apêndice mostramos todos os resultados das análise de DSC feitas tanto em amostras virgens quanto nas envelhecidas nas concentrações 70/30, 75/25 e 80/20.

Figura (A.3.1)-Análise de DSC da amostra 70/30, virgem, envelhecida 200 h e 400 h.

Figura (A.3.2)-Análise de DSC da amostra 75/25, virgem, envelhecida 200 h e 400 h.

Figura (A.3.3)-Análise de DSC da amostra 70/20, virgem envelhecida 200 h e 400 h.

Todas as medidas apresentam um pico endotérmico numa faixa de no máximo 15 °C em torno de 110 °C. Esse pico, provavelmente resultado de superposição de alguns picos, está ligado com a fusão do material. Observa-se também, um ligeiro pico em torno de 45 °C, para a maioria das medidas, mas de origem ignoradas. Houve ligeira modificação nas curvas de DSC para as diferentes amostras em função do envelhecimento. A amostra 75/25 virgem mostrou dois picos endotérmicos muito acentuado, levando a acreditarmos numa pré-fusão talvez devido a má dispersão do NF ou outro material misturado em sua matriz. A informação mais útil dessas análise para nós é a temperatura de fusão do material.

APÊNDICE 4

Apresentamos o programa computacional desenvolvido para ajustes das curvas das componentes $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, feito pelo Mathcad 8.

Versao Mathcad para Mecanismos de Transporte Hopping em filmes de PEBD/NF: UM MECANISMO DE CONDUÇÃO TIPO DYRE ASSOCIADO A FUNÇÃO DIELÉTRICA.

Autor: Romildo J. Ramos, R.F. Bianchi & R.M. Faria (Orientador)

Data: Maio de 1999

Local: Universidade de São Paulo

Instituto de Física de São Carlos

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

Grupo de Polímeros

$ar := 2 \cdot 10^{-4}$	Area Metalizada na Amostra (m ²)
$esp := 60 \cdot 10^{-6}$	Espessura da Amostra Utilizada (m)
$\gamma_{min} := 3.1 \cdot 10^3$	Frequencia Jumping Minima: Mecanismo Tipo Dyre (Hz) (Matriz)
$K := 320$	Componente Real da Constante Dieletrica Relativa $K \in \mathbb{R}/\epsilon_0$ (Matriz)
$i := \sqrt{-1}$	Criando numero Imaginario
$\sigma_0 := 7.4 \cdot 10^{-4}$	Condutividade do Meio Isolante a Baixas Frequências (S/m)

Abrindo os dados Experimentais (Arquivo) de Impedancias obtidos com a Ponte Solartron

ZR: Componente Real da Impedância

ZI: Componente Imaginária da Impedância

ω : Frequência do potencial oscilante aplicado a amostra

A: Matriz que receberá os resultados experimentais

$A := \text{READPRN}("p007025.prn") := A^{<0>} \quad ZR := A^{<1>} \quad ZI := A^{<2>} \quad j := 0.. \text{last}(\omega) \quad k := \text{last}(\omega)$

Calculando as Condutividades Experimentais a partir dos dados de impedâncias anteriores

CRE: Componente Real da Condutividade Experimental

CIE: Componente Imaginária da Condutividade Experimental

$$\begin{aligned} \text{CRE} := & \left| \begin{array}{l} \text{for } j \in 0..k \\ T1_j \leftarrow \frac{\text{esp}}{\text{ar}} \cdot \frac{ZR_j}{(ZR_j)^2 + (ZI_j)^2} \\ T1 \end{array} \right. \\ \\ \text{CIE} := & \left| \begin{array}{l} \text{for } j \in 0..k \\ T2_j \leftarrow \frac{\text{esp}}{\text{ar}} \cdot \frac{ZI_j}{(ZR_j)^2 + (ZI_j)^2} \cdot (-1) \\ T2 \end{array} \right. \end{aligned}$$

Calculando a componente real da constante dielétrica relativa: $\epsilon_2 = K \cdot \epsilon_0$

$$R\epsilon_2 := 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot K$$

$$R\epsilon_2 = 2.832 \cdot 10^{-9}$$

Constante Dielétrica F/m

Ajuste das Componentes Real e Imaginária Experimental com as componentes obtidas com dois mecanismos Dyre (componentes Teóricas)

CRT: Componente Real da Condutividade Teórica

CIT: Componente Imaginária da Condutividade Teórica

$$\begin{aligned} \text{CRT} := & \left| \begin{array}{l} \text{for } j \in 0..k \\ Te\sigma_D \leftarrow \frac{\left(\frac{\sigma_0}{\gamma_{\min}} \cdot \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min}} \right) \right)}{\left[\ln \left[1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right]^2 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min}} \right)^2} \\ Y1_j \leftarrow Te\sigma_D \\ Y1 \end{array} \right. \end{aligned}$$

CIT := for $j \in 0..k$

$$\sigma_D \leftarrow \frac{\omega_j \cdot \frac{\sigma_0}{\gamma_{\min}}}{\left[\ln \left[\left[1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \right]^2 + \frac{\left(\operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min}} \right) \right)^2}{\ln \left[1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}} + 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot K \cdot \omega_j \cdot 2 \cdot 3.14$$

$Y2_j \leftarrow \sigma_D$

Y2

$\gamma_{\max} = \blacksquare$

$\sigma_0 = 6.7 \cdot 10^{-4}$

$\operatorname{Re} \sigma_D = \blacksquare$

$\gamma_{\min} = 3.4 \cdot 10^3$

$\frac{\sigma_0}{\gamma_{\min}} = 1.971 \cdot 10^{-7}$

$\frac{\operatorname{Re} \sigma_D}{\gamma_{\min}} = \blacksquare$

$K = 320$