

EDEMIR LUIZ KOWALSKI

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS AMOSTRAS DE POLIETILENO  
COM NEGRO DE FUMO COMERCIAL E COM NEGRO DE FUMO  
TRATADO SUPERFICIALMENTE PELA TÉCNICA DA  
CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA (TSC)**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. René Robert

CURITIBA

2003

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

EDEMIR LUIZ KOWALSKI

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS AMOSTRAS DE POLIETILENO  
COM NEGRO DE FUMO COMERCIAL E COM NEGRO DE FUMO  
TRATADO SUPERFICIALMENTE PELA TÉCNICA DA  
CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA (TSC)**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. René Robert

CURITIBA

2003



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE  
Setor de Tecnologia

## RELATÓRIO DE DEFESA DE MESTRADO

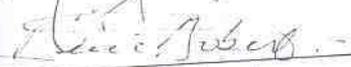
Aos treze dias do mês de março de 2003, no auditório do CEHPAR no Centro Politécnico-UFPR, foi instalada pelo Prof. David Alexander Mitchell, coordenador do PIPE - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a Quadragésima primeira Dissertação de Mestrado área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes.

A Banca Examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos Professores Doutores Adhemar Rúvolo Filho (UFSCar), Leni Campos Akcelrud (LACTEC), Kleber Franke Portela (LACTEC) e Rene Robert (LACTEC). Às 10:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o(a) Candidato(a) **Edemir Luiz Kowalski** a fazer a apresentação de sua dissertação de mestrado intitulada "Estudo Comparativo Entre as Amostras de Polietileno com Negro de Fumo Comercial e com Negro de Fumo Tratado Superficialmente Pela Técnica da Corrente Termicamente Estimulada (TSC)". Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca atribuiu as seguintes notas: Prof. Dr. Adhemar Rúvolo Filho, Nota: 9.5, Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud, Nota: 9.5, Prof. Dr. Rene Robert, Nota: 9.5. A média obtida: 9.5, resulta na aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos Artigos 61,62,63,64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D.

Curitiba, 13 de março de 2003.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ademar Rúvolo Filho

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rene Robert

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud

## **DEDICATÓRIA**

**Dedico este trabalho, a todas as pessoas que colaboraram,  
tornando sua realização possível. Em especial a:**

**Minha esposa Silmara**

**Ao meu Pai Hypólito ( in memoriam )**

**Aos meus irmãos e sobrinhos**

**Aos meus sogros e cunhados**

**A minha Mãe Maria**

**A todos minha gratidão pelo apoio, carinho e amor.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de estar aqui.

A minha família pela compreensão da ausência em momentos importantes.

Ao meu Orientador Professor Doutor Renê Robert pela condução e orientação segura durante todo o trabalho, bem como pela paciência, amizade e exemplo.

Ao Professor Dr. Vitoldo Swinka Filho, pela colaboração na parte experimental, discussões, sugestões e amizade.

Ao Dr. Jorge Tomioka e ao Eng. José Mario Moraes e Silva, pelo apoio, sugestões, incentivos e amizade.

Ao Professor Dr. Sérgio M. Berleze, pelas importantes sugestões, discussões e amizade.

Ao Professor Dr. Gabriel P. Souza, pelas importantes sugestões, discussões e amizade

Ao Professor Dr. Adhemar Rúvolo Filho, pelas sugestões, discussões e apoio, bem como pelo fornecimento de parte das amostras utilizadas nesse trabalho.

Ao Professor Dr. Paulo C. Scarpa, pelas sugestões, e bibliografias sugeridas ( in memoriam)

Ao amigo Elinton Leguenza pelas sugestões experimentais e discussões.

Aos colegas, Guilherme, Nilton, Orlando, Suely, Carlos, Ricardo, Piazza, Paulo, Dornelles, Cleuza, Marilda e Elaine, pelo incentivo e amizade.

Ao colega Douglas pelo apoio na confecção de parte do equipamento.

Aos amigos Alexandre, Lourenço, Nina, Pedreira, Sandra, Cássia e Simone pelo importante apoio e motivação.

A UNION CARBIDE pelo fornecimento de filmes de polietileno usados em parte do trabalho.

Ao LACTEC, por ter permitido a utilização de suas instalações, e apoio logístico.

Aos colegas que participaram do Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE.

Aos colegas da secretaria do PIPE – UFPR, pela colaboração e presteza.

Ao meu PAI, incentivador, torcedor, companheiro, amigo e sobre tudo exemplo. Sei que onde está, seja onde for, estará torcendo sempre e olhando por mim ( in memoriam ).

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiv
<b>RESUMO</b> .....	xv
<b>ABSTRACT</b> .....	xvii
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>OBJETIVOS DO TRABALHO</b> .....	3
<b>CAPÍTULO I - POLÍMEROS</b> .....	5
1.1 - INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS.....	5
1.2 - TEMPERATURA DE FUSÃO E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA.....	17
1.3 - MOVIMENTOS MOLECULARES NOS POLÍMEROS.....	21
1.4 - POLIETILENO.....	23
1.5 - MOVIMENTOS MOLECULARES NO POLIETILENO.....	30
1.6 - NEGRO DE FUMO.....	32
1.7 - COMPÓSITO POLIETILENO - NEGRO DE FUMO.....	35
<b>CAPÍTULO II - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS POLÍMEROS</b> .....	38
2.1 - MATERIAIS ISOLANTES, CONDUTORES E DIELÉTRICOS.....	38
2.2 - POLARIZAÇÃO ELÉTRICA.....	39
2.3 - MODELO DE POLARIZAÇÃO SEGUNDO DEBYE.....	46

<b>CAPÍTULO III - CORRENTE TÉRMICAMENTE ESTIMULADA.....</b>	<b>50</b>
3.1 – CORRENTE TÉRMICAMENTE ESTIMULADA – TSC.....	50
3.2 – MECANISMOS RESPONSÁVEIS PELA CORRENTE TÉRMICAMENTE ESTIMULADA.....	53
3.3 – DESPOLARIZAÇÃO TÉRMICAMENTE ESTIMULADA.....	57
<b>CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>66</b>
4.1 – DESCRIÇÃO DO CONJUNTO/ EQUIPAMENTO.....	66
4.1.1 – Câmara de criogenia.....	68
4.1.2 – Diagrama de ligação.....	70
4.1.3 – Características gerais dos equipamentos utilizados.....	72
4.2 – AMOSTRAS ESTUDADAS.....	73
4.3 – CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS.....	74
4.4 – PRÉ – CONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS E DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO.....	75
<b>CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>79</b>
5.1 – EQUIPAMENTO E ADAPTAÇÕES.....	79
5.2 – ESTUDO DAS AMOSTRAS ANALIZADAS.....	82
5.2.1 – Estudo dos picos de temperatura dos termogramas de TSC.....	82
5.2.2 – Estudo comparativo das amostras comerciais.....	91

5.2.3 – Estudo comparativo das amostras LDPE Incolor Matriz e LDPE com Negro de Fumo Tratado superficialmente.....	92
5.2.4 – Estudo Comparativo entre as Amostras de LDPE Incolor.....	94
5.2.5 – Estudo comparativo entre os materiais compósitos de LDPE/NF.....	95
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>106</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>108</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>109</b>
<b>APÊNDICE I - MODELO MATEMÁTICO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E TEMPO DE RELAXAÇÃO.....</b>	<b>121</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação de um polímero linear .....	7
Figura 1.2: Representação de um polímero ramificado.....	7
Figura 1.3: Representação de um polímero entrecruzado .....	8
Figura 1.4: Representação de um polímero aleatório.....	8
Figura 1.5: Representação de um copolímero alternado.....	9
Figura 1.6: Representação de um copolímero em bloco.....	9
Figura 1.7: Representação de um copolímero ramificado.....	9
Figura 1.8: Representação dos isomerismos (a) cis (b) trans .....	10
Figura 1.9: Representação da configuração cabeça-cauda.....	10
Figura 1.10: Representação da configuração cabeça-cabeça.....	11
Figura 1.11: Representação das tacticidades dos polímeros.....	12
Figura 1.12: Representação da cristalinidade dos polímeros.....	13
Figura 1.13: Célula unitária.....	14

Figura 1.14: Conformação Zig-Zag planar .....	14
Figura 1.15: Conformação em Hélice.....	14
Figura 1.16: Modelo das micelas em franjas.....	15
Figura 1.17: Modelo das cadeias lamelares.....	16
Figura 1.18: Modelo das esferulitas.....	17
Figura 1.19: Modelo das esferulitas em feixe .....	17
Figura 1.20: Gráfico da temperatura versus volume específico para um polímero.....	19
Figura 1.21: Os vários movimentos moleculares e das microestruturas.....	22
Figura 1.22: Ilustração do movimento de virabrequim.....	23
Figura 1.23: Molécula do etileno.....	24
Figura 1.24: Monômero do etileno. ....	24
Figura 1.25: Molécula do polietileno.....	24
Figura 1.26: Estrutura da molécula do polietileno.....	25
Figura 1.27: Arranjo das cadeias poliméricas do polietileno. ....	26

Figura 1.28: Representação das regiões cristalinas e amorfas do polietileno.....	27
Figura 1.29: Esferulitos do polietileno .....	27
Figura 1.30: Ilustração do LDPE.....	28
Figura 1.31: Ilustração do HDPE.....	28
Figura 1.32: Ilustração do LLDPE.....	29
Figura 1.33: Ilustração do XLPE.....	29
Figura 1.34: Espectro de uma análise mecânica do LDPE e HDPE.....	31
Figura 1.35: Agregado do Negro de Fumo.....	33
Figura 1.36: Provável estrutura no Negro de Fumo.....	35
Figura 2.1: Ilustração do efeito Maxwell-Wagner.....	42
Figura 2.2: Ilustração das homocargas e heterocargas.....	43
Figura 2.3: Representação da faixa de freqüências de respostas dos mecanismos de polarização.....	44
Figura 2.4: Ilustração dos mecanismos de polarização .....	45
Figura 2.5: Espectro de relaxação dielétrica segundo modelo de Debye.....	49

Figura 3.1: Desenho representando a geometria de capacitor plano de placas paralelas.....	51
Figura 3.2: A - <b>a</b> amostra é polarizada a uma temperatura $T_p$ , surgindo nos eletrodos da amostra uma carga elétrica proporcional ao campo elétrico $E$ de polarização. <b>b</b> - A amostra é resfriada até uma temperatura $T_0$ , sob a ação do campo elétrico, e após eliminadas as correntes de absorção, é aquecida a uma taxa constante. <b>c</b> - Em função do aquecimento da amostra, tem-se a despolarização e alteração do campo elétrico local, mudando a distribuição de cargas nos eletrodos da amostra, gerando uma corrente elétrica no circuito externo. <b>d</b> - Diagrama ilustrativo do princípio da corrente termicamente estimulada, onde é mostrado todo o processo descrito nas figuras a, b e c, de forma simultânea.....	52
Figura 3.3: Termograma da corrente de TSC do Teflon - PET, bombardeado com elétrons de diferentes energias .....	55
Figura 3.4: Ilustração sobre a formação : Do lado esquerdo: Modelo de bandas de energia para um polímero, onde $T_e$ representa as armadilhas para elétrons, e $T_h$ as armadilhas para as vacâncias. Do lado direito, está representada a densidade de estados para o polímero, onde a localização dos estados esta marcada com as retas para os níveis de mobilidade com energias $E_c$ e $E_v$ , .....	56
Figura 3.5: Termograma de TSC geral para o PVDF, com diferentes campos de polarização. ....	61
Figura 3.6: Diagrama da energia potencial para um processo termicamente estimulado.....	61

Figura 4.1: Vista em corte vertical da câmara criogênica, Construída com aço 1020.....	68
Figura 4.2: Diagrama de ligação do equipamento de TSC.....	70
Figura 4.3: Desenho ilustrativo das amostras de LDPE metalizadas utilizadas no experimento de corrente termicamente estimulada.....	74
Figura 5.1: Termograma representando a densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada amostra LDPE Incolor Comercial, com $t_p = 1h$ , $E = 11,6 \text{ MV/m}$ e $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	83
Figura 5.2: Termograma representando a densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada amostra LDPE com Negro de Fumo Comercial, com $t_p = 1h$ , $E = 11,6 \text{ MV/m}$ e $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	83
Figura 5.3: Termograma representando a densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada amostra LDPE Incolor Matriz, com $t_p = 1h$ , $E = 11,6 \text{ MV/m}$ e $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	84
Figura 5.4: Termograma representando a densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada amostra LDPE com Negro de Fumo com Tratamento Superficial com $t_p = 1h$ , $E = 11,6 \text{ MV/m}$ e $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	84
Figura 5.5: Comparação entre as Densidades de corrente termicamente estimuladas das amostras comerciais com $t_p = 1h$ , $E = 11,6 \text{ MV/m}$ e $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	91

Figura 5.6: Comparação entre as densidades de corrente termicamente estimuladas das amostras LDPE Incolor Matriz e LDPE com Negro de Fumo Tratado Superficialmente com $t_p = 1h$ , $E = 11,6 MV/m$ e $T_p = 50 ^\circ C$ .....	92
Figura 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em (a) Compósito LDPE com Negro de Fumo Comercial ( tamanho médio 210nm). Em (b) Compósito LDPE com Negro de Fumo Tratado Superficialmente ( tamanho médio 100nm ).....	93
Figura 5.8: Comparação entre as densidades de corrente termicamente estimuladas das amostras de LDPE Incolor com $t_p = 1h$ , $E = 11,6 MV/m$ e $T_p = 50 ^\circ C$ .....	95
Figura 5.9: Comparação entre as densidades de corrente termicamente estimuladas das amostras com Negro de Fumo com $t_p = 1h$ , $E = 11,6 MV/m$ e $T_p = 50 ^\circ C$ .....	97
Figura 5.10: Gráfico representando a tendência das energias de ativação para os compósitos com negro de fumo. ....	98
Figura 5.11: Gráfico representando o tempo de relaxação para os principais picos obtidos para os compósitos com negro de fumo.....	99
Figura 5.12: Gráfico representando o tempo de relaxação em função da energia de ativação para os principais picos obtidos para os compósitos com negro de fumo.....	101
Figura 5.13: Gráfico representando a razão entre as densidades de corrente de despolarização termicamente estimuladas dos compósitos.....	102

Figura 5.14: Gráfico representando a razão entre as densidades de corrente de despolarização termicamente estimuladas da matriz incolor e do compósito com negro de fumo tratado superficialmente.....104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Especificação dos componentes da câmara criogênica.....	69
Tabela 4.2: Especificação dos itens componentes do diagrama de ligação do equipamento de TSC. ....	71
Tabela 5.1: Tabela representando os valores dos principais picos obtidos nos termogramas das amostras estudadas. Todos os valores da tabela estão representados na escala Celsius. ....	85
Tabela 5.2: Resumo das principais características observadas nos termogramas das figuras 5.1 a 5.4.....	89
Tabela 5.3: Resultados das energias de ativação e tempos de relaxação obtidos para as amostras de LDPE/NF Comercial e com Tratamento Superficial Oxidativo.....	97

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento do equipamento para experimentos de Corrente Termicamente Estimulada (TSC).

São apresentados os resultados obtidos pela técnica do TSC, para amostras de Polietileno de Baixa Densidade Incolor e com Negro de Fumo. As amostras analisadas são de procedência comercial, sendo que uma amostra é um compósito com negro de fumo que recebeu tratamento superficial oxidativo.

O equipamento desenvolvido apresentou os resultados esperados. Com relação às amostras analisadas, verificou-se que o compósito com o negro de fumo que recebeu tratamento superficial oxidativo apresentou uma corrente de despolarização termicamente estimulada com uma ordem de grandeza inferior ao compósito comercial. Este comportamento pode ser atribuído, fundamentalmente, à melhor dispersão e distribuição do negro de fumo na matriz incolor, reduzindo a quantidade de centros de armadilhas para portadores de cargas, como também aumentando consideravelmente o livre caminho médio para os processos onde ocorre condução e possíveis processos de tunelamento entre agregados.

Percebeu-se que o grau de cristalinidade das amostras não influencia consideravelmente a intensidade de corrente termicamente estimulada. Nos termogramas obteve-se diversos picos indicando relaxações, porém, através do cálculo da energia de ativação e tempos de relaxação, constatou-se que os mecanismos de relaxação provavelmente se dividem em três regiões distintas, as quais caracterizam os mecanismos de relaxação clássicos para o LDPE.

## ABSTRACT

The present work reports the development of the equipment for Thermally Stimulated Current(TSC) experiments.

The technique of TSC was applied in samples of Low Density Polyethylene (LDPE and LDPE filled with Commercial Carbon Black (LDPE/CB) and Oxidative Surface Treatment(LDPE/CBST)

The developed apparatus become to carred out good results regarding the samples, was analyzed and verified that the composite LDPE/CBTS presented a thermally stimulated despolarization current one order of magnitude lower compared composite. Basically attributed to the best dispersion and distribution of the carbon black in the polymeric matrix, reducing the amount of centre of traps for space charges as well as increasing the mean free path for the processes where conduction occurs and possible tunneling processes between agregates.

One perceives that the degree of cristalinitty of the samples has no influence upon the thermally stimulated depolarization current. The diagrams of the TSC showed various relaxations peaks, however analyzing the activation energy and relaxations times, observed that the relaxation mechanisms are divided in three distinct regions, which characterize the classic mechanisms of relaxation for the LDPE.

## INTRODUÇÃO

A técnica da Corrente Térmicamente Estimulada (TSC), foi primeiro demonstrada por Frei e Groetzinger [1], em 1936. No trabalho publicado, é descrito o experimento onde é feita a medida da corrente de descarga em um eletreto, prensado entre dois eletrodos metálicos, como função da temperatura. Eletretos são materiais dielétricos que possuem uma carga elétrica quase permanente, pois o tempo de decaimento (tempo de relaxação) desta carga é muito longo, chegando há meses e até mesmo anos [2]. Na década de 1940, o Professor Bernhard Gross [3] foi, sem dúvida, um dos maiores colaboradores para o desenvolvimento da técnica, trabalhando com a cera de carnaúba [4,5]. A primeira base teórica foi desenvolvida em 1964 por Bucci e Fieschi [4,6], num estudo feito sobre defeitos em cristais iônicos.

Durante muitos anos a técnica, fundamentalmente, foi utilizada para estudar os processos de carga e descarga em eletretos [7-9]. Com o surgimento e a maior utilização dos materiais poliméricos, principalmente no desenvolvimento de materiais isolantes e semicondutores, a técnica passou a ser uma poderosa ferramenta para os pesquisadores, devida à sua ampla aplicação.

A bibliografia sobre o TSC é extensa, bem como sua aplicabilidade. Pode-se citar como exemplos de aplicação [6-20]:

- análise da concentração de impurezas;
- estudo sobre os movimentos das cadeias moleculares e grupos laterais;
- caracterização de fases dos materiais;
- efeitos da ação do meio ambiente;
- efeitos químicos como a cura e degradação química;
- análise da microestrutura dos materiais;

- caracterização de alimentos e grãos;
- Efeitos causados pela absorção de água; e
- Detecção dos níveis amorfos e cristalinos nos materiais.

A aplicação da técnica do TSC em materiais dielétricos também pode fornecer informações sobre as perdas dielétricas, constante dielétrica e mecanismos de relaxação em faixas de frequências não atingidas por outras técnicas de análise de dielétricos [18-22].

## OBJETIVOS DO TRABALHO

Na atualidade, no Brasil, tem-se poucos grupos trabalhando com a técnica do TSC, e no Paraná não há este trabalho desenvolvido.

Os objetivos a serem atingidos com este trabalho são, construir e desenvolver o equipamento para a medida de TSC, partindo de conceitos e técnicas já conhecidas, bem como iniciar medidas e estudos com a técnica aplicada a materiais poliméricos. Pretende-se estudar o comportamento do polietileno de baixa densidade (LDPE) comercial e o compósito com negro de fumo comercial, e com negro de fumo tratado superficialmente. O estudo dos compósitos pela técnica do TSC, é uma contribuição inédita do trabalho, pois até o momento, não se tem publicação científica sobre o assunto.

Para o desenvolvimento do equipamento, será construído um sistema de "dedo frio", e este adaptado a uma câmara de criogenia construída em aço 1020 já existente. Este sistema deverá ter capacidade de trabalhar em alto vácuo ( $10^{-6}$  a  $10^{-8}$  torr), bem como responder rapidamente a estímulos térmicos. Também será necessário fazer-se adaptações ao sistema de aquisição de dados de TSC, desenvolvido pelo grupo de polímeros Professor Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos. Este sistema, atualmente trabalha somente, com leituras de temperatura acima de 0 °C, e neste trabalho pretende-se realizar leituras desde -198 °C até 200 °C.

Com relação ao comportamento dielétrico dos materiais a serem estudados, pretende-se identificar os principais mecanismos de relaxação dielétrica do LDPE, bem como estudar comparativamente os compósitos de negro de fumo, determinados parâmetros como energia de ativação e tempo de relaxação dos mecanismos que respondem à técnica do TSC.

Com base nos fatos expostos, acredita-se que a introdução do TSC na Universidade Federal do Paraná (UFPR) e no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) criará um novo campo de estudos, aumentando amplamente a possibilidade de pesquisa referente a materiais poliméricos, principalmente, os materiais utilizados para isolamento elétrico em cabos de transmissão de energia elétrica, como também permitirá estudos ligando-a as demais técnicas de análise térmicas já existentes.

## CAPÍTULO I

### POLÍMEROS

#### 1.1- INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS

Os polímeros são materiais compostos por macromoléculas. As macromoléculas são cadeias compostas pela repetição de uma unidade básica chamada de monômero. O processo de transformação dos monômeros para formar o polímero, é chamado de polimerização. Na reação de polimerização os átomos ou grupos de átomos do monômero fazem novas ligações químicas seja pelo rompimento de insaturações ou pela eliminação de moléculas simples, como por exemplo  $H_2O$ ,  $NH_3$ , entre outras [23]. O número de unidades repetitivas da cadeia polimérica fornece o grau de polimerização, o qual está ligado diretamente às propriedades físicas do polímero.

As macromoléculas formadas nem sempre possuem o mesmo tamanho, assim, não possuem o mesmo peso molecular. Se todas as moléculas possuísem o mesmo tamanho, o peso molecular seria dado pelo produto do peso molecular de uma unidade repetitiva pelo número de unidades repetitivas do polímero. Assim, deve-se trabalhar com uma distribuição de comprimentos e massas moleculares [24]. Chama-se número médio do comprimento da cadeia ( $\overline{n_N}$ ), a razão entre o comprimento de todas as cadeias poliméricas, dividido pelo número total de moléculas ( $N$ ):

$$\bar{n}_N = \frac{\sum_i f_i N n_i}{N} = \sum_i f_i n_i \quad (1.1)$$

onde  $f_i$  é a fração das cadeias de comprimento  $n_i$  num total de  $N$  moléculas.

Pode-se, também, utilizar o conceito de comprimento médio de cadeias  $\bar{n}_L$ , levando-se em conta a contribuição de todas as cadeias para o comprimento médio total,

$$\bar{n}_L = \frac{\sum_i f_i N n_i^2}{\sum_i f_i N n_i} = \frac{\sum_i f_i n_i^2}{\sum_i f_i n_i} \quad (1.2)$$

Supondo que a massa das cadeias poliméricas seja proporcional ao comprimento das mesmas, o número médio de massa molecular relativa ( $\bar{M}_N$ ), e o peso médio da massa molecular relativa ( $\bar{M}_W$ ) são dados por:

$$\bar{M}_N = \bar{n}_N M_l \quad (1.3)$$

$$\bar{M}_W = \bar{n}_L M_l \quad (1.4)$$

sendo  $\bar{M}_l$  a massa molecular relativa por unidade de comprimento da cadeia polimérica.

Num polímero, caso as moléculas possuam todas o mesmo comprimento e massa molecular, a razão  $\frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_N} = 1$  tem-se um polímero monodisperso. Caso a

razão  $\frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_N} > 1$  tem-se um polímero polidisperso. Assim, esta razão indica uma

medida de dispersão da curva de distribuição da massa molecular, caracterizando o chamado índice de polidispersidade, e terá um valor crescente à medida que a heterogeneidade das massas moleculares for crescente [24].

Outra característica que influencia sobre as propriedades físicas do polímero é a estrutura molecular. Os polímeros podem ser classificados, de forma geral como [25]:

- a) **lineares**: polímeros onde as unidades monoméricas são ligadas em cabeça com cauda, como ilustrado na Figura 1.1. São altamente flexíveis e podem ser visualizadas como um “espaguete”. As ligações entre as cadeias seguem as ligações de van der Waals.

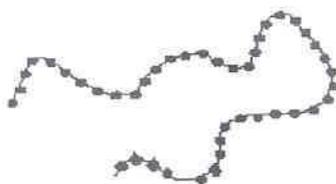


Figura 1.1. Representação de um polímero linear [26].

- b) **ramificados**: possuem ramificações laterais às cadeias, sendo estas ligadas à cadeia principal como ilustrado na Figura 1.2. Estas ramificações não produzem ligações com outras cadeias e reduzem a densidade do polímero.

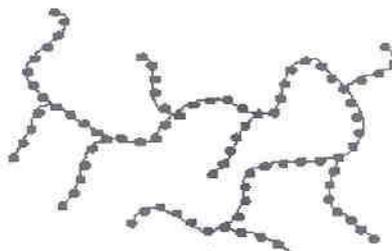


Figura 1.2. Representação de um polímero ramificado [26].

c) **entrecruzados ou reticulados**: na Figura 1.3 é mostrada representação esquemática de um polímero entrecruzado onde as cadeias laterais adjacentes lineares são ligadas em várias posições por ligações covalentes.

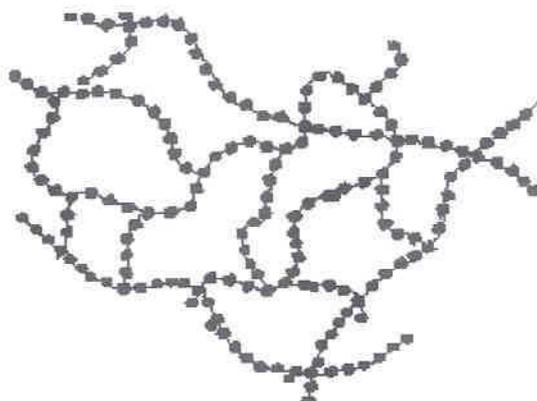


Figura 1.3. Representação esquemática de um polímero entrecruzado [26].

Os copolímeros são formados pela composição de duas ou mais unidades repetitivas de diferentes monômeros. Essas unidades podem ser ligadas das seguintes formas:

a) **aleatória**, dando origem aos copolímeros aleatórios. A representação esquemática do copolímero aleatório pode ser visto na Figura 1.4.

**AAABBBABBBAAAAABBBBB**

Figura 1.4. Representação esquemática de um polímero aleatório.

b) **alternada**, dando origem aos copolímeros alternados, vistos na Figura 1.5.



Figura 1.5. Representação esquemática de um copolímero alternado.

c) **segmentados**, quando formados por dois tipos de unidades monoméricas diferentes. Podem ser classificados como:

**c.1) em blocos**, quando uma seqüência de unidades monoméricas de um tipo é ligada a uma seqüência de unidades de outro tipo. Na Figura 1.6 é mostrada esta representação.



Figura 1.6. Representação esquemática de um copolímero em bloco.

**c.2) ramificados ( graftizados )**, que na verdade é um homopolímero na cadeia principal, tendo ramificações laterais de um outro tipo de mero. Esses copolímeros recebem o nome de copolímeros enxertados (*graft copolymer*), como pode ser visto na Figura 1.7.



Figura 1.7. Representação esquemática de um copolímero ramificado.

Outra característica importante nos polímeros é a isomeria geométrica. Nos polímeros onde os grupos laterais encontram-se todos do mesmo lado, tem-se um isomerismo *cis*, e, um isomerismo *trans* nos casos onde os grupos laterais encontram-se em lados opostos. Um exemplo clássico desse isomerismo ocorre com o polisopreno que, se possuir isomerismo *cis* resultará nas borrachas naturais (*cis*-1,4-polisopreno), e se possuir isomerismo *trans* resultará na guta-percha (*trans*-1,4-polisopreno) que é plástica como ilustrado na Figura 1.8 [27].

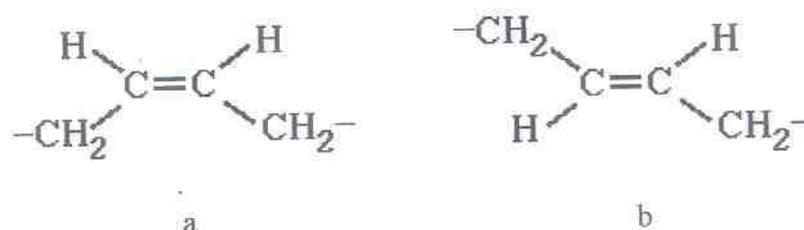


Figura 1.8. Representação dos isomerismos (a) *cis* (b) *trans* do polisopreno [28].

As diferenças de arranjos em torno da assimetria dos átomos de carbono, também determinam diferenças configuracionais. O arranjo, onde se tem os grupos funcionais alternadamente, em um só lado da cadeia principal, é chamado de configuração cabeça-cauda como pode ser visto na Figura 1.9.

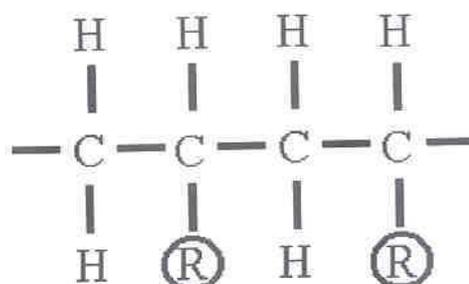


Figura 1.9. Representação esquemática da configuração cabeça-cauda.

O arranjo onde os grupos funcionais estão lado a lado é chamado de configuração cabeça-cabeça como pode ser visto na Figura 1.10. O movimento térmico ou a ação de campos externos pode causar uma troca nas posições das moléculas, ocasionando a chamada conformação de troca, onde não ocorrem rupturas nas ligações químicas. A rotação das moléculas é retardada pelas interações entre os átomos não ligados quimicamente. Esta interação entre os átomos pertencentes a uma mesma cadeia caracteriza as interações extramoleculares, que também podem ocorrer com os átomos de cadeias vizinhas quando são chamadas de intramoleculares

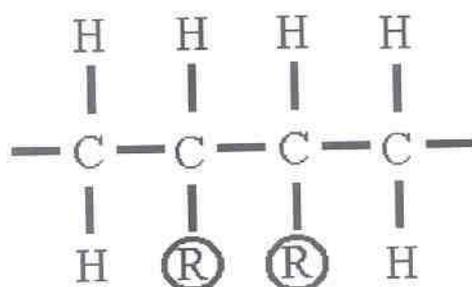


Figura 1.10. Representação esquemática da configuração cabeça-cabeça.

Diferenças nos tipos de configuração afetam as propriedades físicas dos polímeros, que é chamada de taticidade. Numa nomenclatura desenvolvida por Natta, o termo isotático é usado para descrever configurações cabeça - cauda, onde todos os grupos funcionais estão do mesmo lado da cadeia do polímero.

Nos casos onde os grupos funcionais estão distribuídos aleatoriamente tem-se o polímero atático. Quando os grupos funcionais estão distribuídos dos dois lados da cadeia em forma alternada, tem-se o polímero sindiotático.

A aleatoriedade ou falta de ordem nas cadeias dos polímeros dificulta o empacotamento e prejudica a cristalinidade do material, refletindo em

propriedades físicas como densidade, temperatura de fusão e fortalecimento da cadeia polimérica. Assim, um polímero isotático é normalmente mais denso e rígido e com maior temperatura de fusão que um polímero atático. Na Figura 1.11 é mostrada uma representação esquemática das tacticidades dos polímeros.

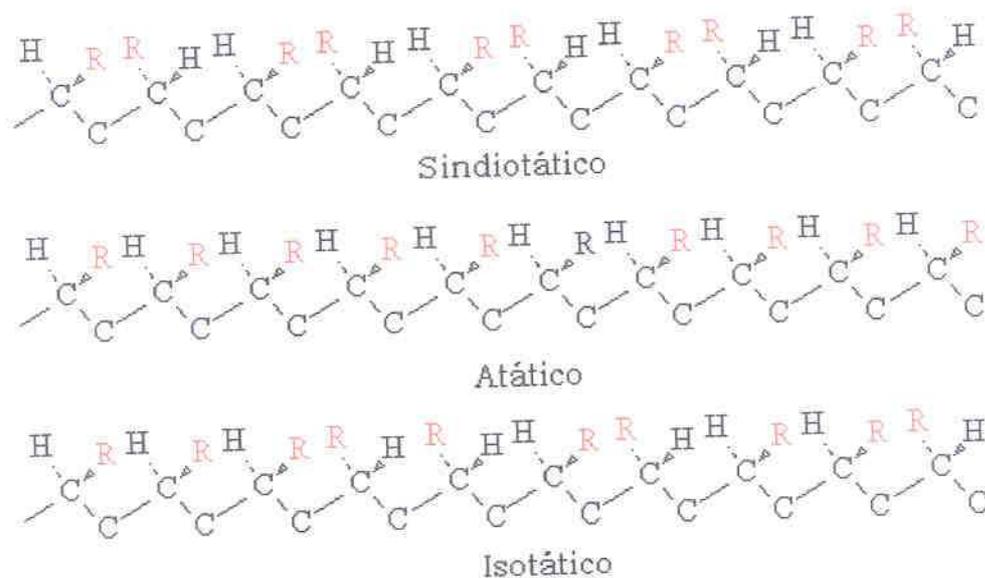


Figura 1.11. Representação esquemática das tacticidades dos polímeros.

De forma geral, pode-se classificar as estruturas poliméricas como cristalinas, amorfas ou semicristalinas, como pode ser visto na Figura 1.12. Polímero cristalino é aquele que apresenta regularidade estrutural de longo alcance em três dimensões (esses polímeros não existem). Já um polímero amorfo é aquele que não apresenta esta regularidade estrutural e o polímero semicristalino é composto de fase amorfas e cristalinas, havendo desta forma uma coexistência de fase cristalina e amorfa no material. Uma característica importante nos polímeros é a medida de grau de cristalinidade, que pode ser obtido por meio de suas densidades, difração de raios-X, calorimetria

diferencial de varredura e espectroscopia no infravermelho.

Com relação à medida do grau de cristalinidade, verifica-se a não coincidência da medida por meio de diferentes técnicas. Assim, deve-se tomar muito cuidado ao comparar-se polímeros, pelo do grau de cristalinidade, verificando se a técnica utilizada para a determinação da medida é a mesma.

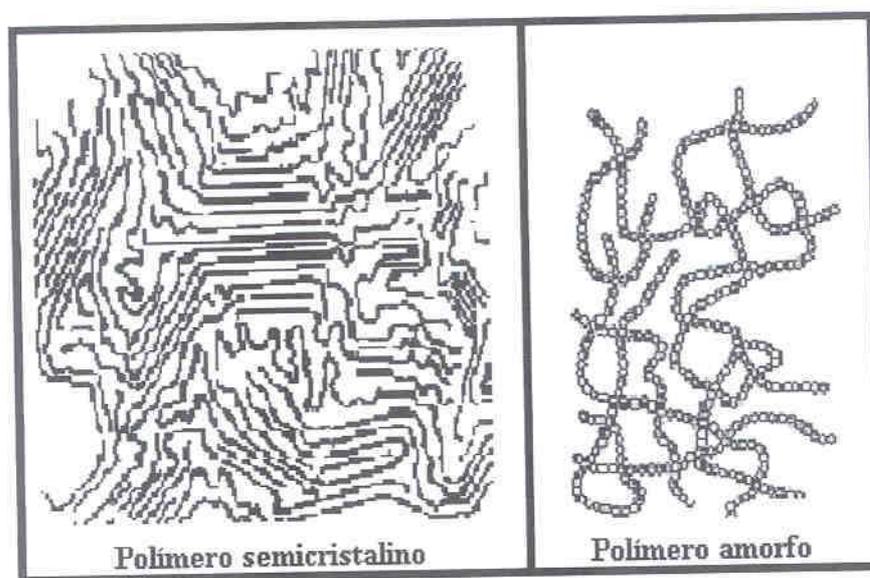


Figura 1.12. Representação esquemática da cristalinidade dos polímeros.

Todos os polímeros cristalinos possuem uma célula unitária, que é a menor porção regular repetitiva contida num paralelepípedo do qual o cristal é formado nas três dimensões [27], normalmente caracterizada através do raio - X, do qual obtem-se a descrição dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  e dos ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  dessa célula, como também a sua forma, como pode ser visto na Figura 1.13.

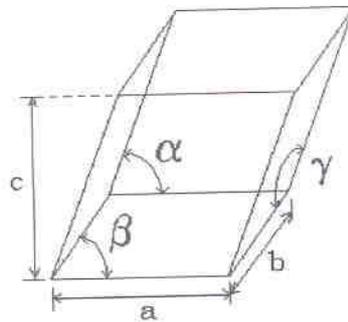


Figura 1.13. Célula unitária com  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$  e  $a \neq b \neq c$ .

A célula unitária normalmente contém poucas unidades monoméricas, ou seja, parte da cadeia principal da macromolécula, passará por várias células unitárias. Alguns polímeros podem ser cristalizados e outros não, estando a cristalização diretamente ligada à regularidade da estrutura e à cinética de nucleação. Normalmente, uma cadeia formada por unidades idênticas que se repetem perfeitamente pode se organizar num retículo cristalino, enquanto cadeias organizadas aleatoriamente não podem se cristalizar. Dentro das regiões cristalinas, as cadeias tendem a conformações preferenciais, as quais podem ser, zig zag planar e espiral ou helicoidal [29]. Nas Figuras 1.14 e 1.15 são mostradas as conformações preferenciais.

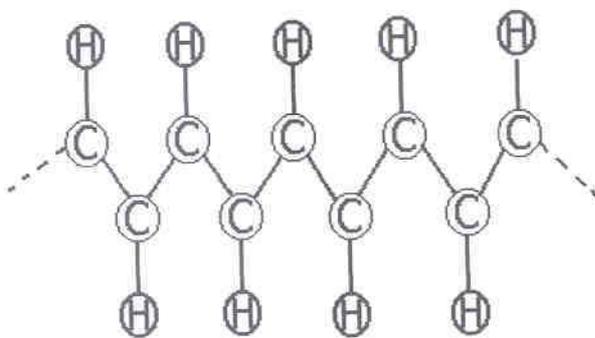


Figura 1.14. Conformação Zig-Zag planar.

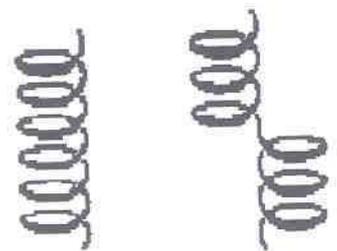


Figura 1.15. Conformação em hélice.

Quando um polímero é cristalizado a partir do estado fundido, por resfriamento, a densidade final é sempre um valor intermediário entre a densidade do estado totalmente amorfo e totalmente cristalino. Esse fato por muito tempo teve sua explicação fundamentada no modelo das micelas em franja, Figura 1.16. Esse modelo explica a semicristalinidade dos polímeros, onde se tem pequenas regiões cristalinas (cristalitos ou micelas), dentro de uma matriz amorfa. Nesse modelo, as cristalitas possuíam dimensões de aproximadamente 10 nm [29].

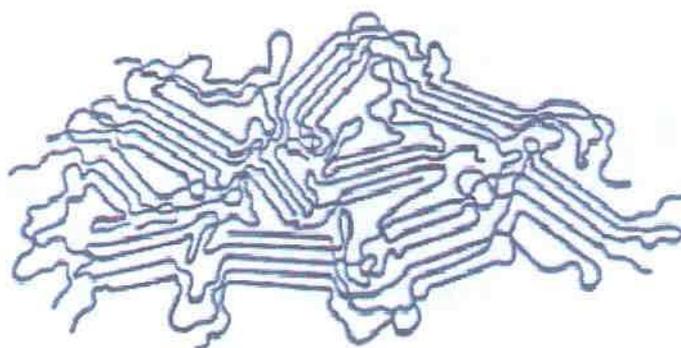


Figura 1.16. Modelo das micelas em franjas.

Em 1957, Keller et al descobriram que o polietileno poderia, em situações especiais ser cristalizado na forma de monocristais, onde a cadeia principal do polímero estaria dobrada para frente e para trás, muitas vezes, dentro do cristal, formando assim uma estrutura de cadeias dobradas, conhecido como modelo das cadeias lamelares, Figura 1.17. Assim, os cristais estariam distribuídos de forma regular em finos planos ou lamelas de espessura aproximada de 10 nm a 20 nm, sendo distribuídas em multi-camadas, que permeariam os planos ou lamelas numa espécie de costura [29].

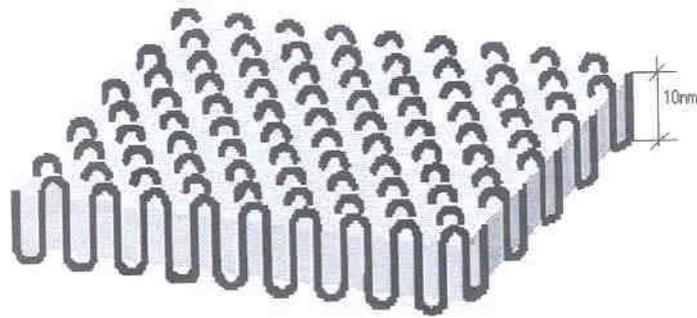


Figura 1.17. Modelo das cadeias lamelares.

Uma característica morfológica geral dos polímeros cristalizados a partir do estado fundido é a cristalização a partir de um ponto de nucleação, o qual cresce radialmente para fora à medida que o material resfria, invadindo as regiões amorfas que se encontram a sua volta, formando uma estrutura cristalina que tem um diâmetro médio que chega a ordem de alguns microns, chamada de esferolito, como pode ser visualizado na Figura 1.18. Este esferolito cresce e, antes de encontrar outro esferolito, forma uma estrutura parecida com um feixe de trigo, Figura 1.19, normalmente chamado de aglomerado policristalino, sendo um aglomerado de cristalitas interligadas e dispersas num material amorfo. Considerando-se um esferolito como um cristal único, será um cristal altamente desordenado [29].

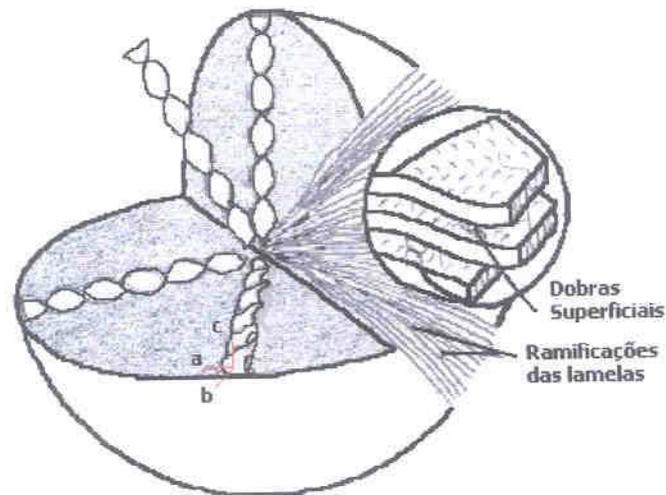


Figura 1.18. Modelo das esferulitas [30].

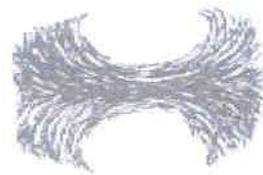


Figura 1.19. Modelo das esferulitas em feixe [31].

## 1.2 - TEMPERATURA DE FUSÃO E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA [32]

Quando um polímero é solidificado a partir do estado fundido por resfriamento, dois mecanismos distintos o regem, podendo cristalizar ou

vitricar. Assim um polímero possui duas temperaturas importantes que o caracterizam: A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ). A temperatura de transição vítrea caracteriza uma transição de um estado borrachoso para o estado vítreo, quando a temperatura de fusão caracteriza a mudança do estado borrachoso para o estado fundido. Esta transição se reflete macroscopicamente através de várias propriedades termodinâmicas, como por exemplo, capacidade calorífica, expansividade térmica, coeficiente de compressibilidade, e propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas. Estas modificações não ocorrem em uma temperatura específica, como é o caso do processo de fusão, mas em uma faixa de temperaturas, o que leva alguns autores a sugerirem que a melhor denominação para a temperatura de transição vítrea  $T_g$  seria intervalo de temperatura de transição vítrea sendo ela uma característica da fase amorfa do material. Com relação à temperatura de transição vítrea, existem vários modelos que tentam explicá-la, porém não existe um modelo teórico único para tal. Atualmente, dois modelos tem sido bastante utilizados para explicar a transição vítrea. Um modelo considera que a transição vítrea é um fenômeno puramente cinético, e um segundo modelo considera a transição vítrea como uma transição puramente termodinâmica.

As transições termodinâmicas podem ser classificadas em duas categorias. Transições de fase de primeira e de segunda ordens. Para isto tomou como base o comportamento de algumas funções de estado (energia livre de Gibbs, entropia, entalpia, volume, capacidade calorífica, coeficiente de expansividade térmica, coeficiente de compressibilidade isotérmica) em função da pressão ou da temperatura. Segundo esta classificação, se um sistema estiver com suas fases em equilíbrio termodinâmico sob uma temperatura constante, os potenciais químicos ou energia livre de Gibbs das duas fases são iguais. Se as funções forem descontínuas na temperatura de transição de fase, diz-se que esta transição é de primeira ordem, entretanto,

se estas funções forem contínuas, mas as derivadas segundas das mesmas descontinuas, diz-se que a transição é de segunda ordem. O gráfico da Figura 1.20, mostra o diagrama do volume específico pela temperatura, mostrando as transições de fase de primeira e segunda ordem.

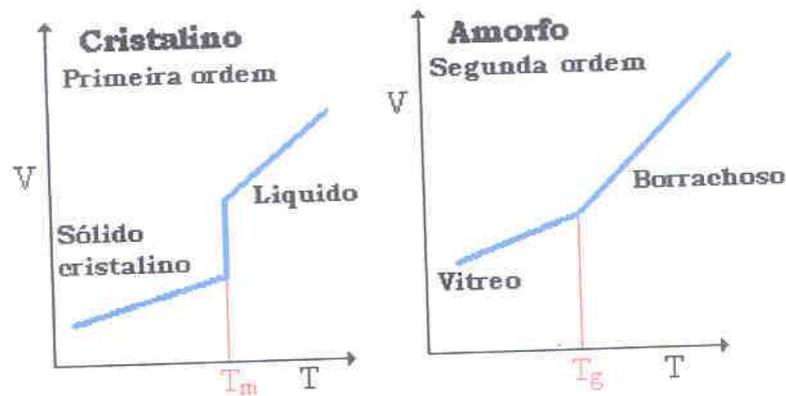


Figura 1.20. Gráfico da temperatura versus volume específico para um polímero [32].

A controvérsia da literatura está precisamente neste ponto: é a transição vítrea um processo entre estados em equilíbrio termodinâmico ou é um processo dito de relaxação e, portanto, com caráter puramente cinético. Atualmente, quando se estudam os aspectos teóricos da transição vítrea, esta é tratada termodinamicamente, porém experimentalmente é tratada como um processo cinético. Esta controvérsia, da origem ao chamado paradoxo Kauzmann. Neste trabalho não se entrará nesta discussão, que pode melhor ser vista na referência citada [32].

Um modelo atualmente utilizado para explicar a transição vítrea, do ponto de vista cinético, utiliza o conceito de volume livre e que foi, utilizado por muitos pesquisadores para descrever o efeito da temperatura sobre as propriedades viscoelásticas de líquidos e polímeros em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Uma das equações mais conhecidas que

se origina a partir do conceito de volume livre é a equação de Williams, Landel e Ferry (WLF),

$$\alpha_T(T) = \alpha_0 \exp \left[ \frac{C_{1g}(T - T_\infty)}{C_{2g} + T - T_\infty} \right]$$

onde  $\alpha_T$  é um parâmetro viscoelástico, como por exemplo, a viscosidade,  $C_{1g}$  e  $C_{2g}$  são constantes características do sistema e  $T_0$  é uma temperatura de referência. Esta equação prevê um rápido aumento da viscosidade quando o sistema se aproxima da temperatura de transição vítrea, o que é normalmente observado. Ressalta-se, entretanto, que esta equação não é universalmente seguida para os muitos sistemas estudados. A resolução do paradoxo de Kauzmann com base na teoria do volume livre surge do fato de que ao se diminuir a temperatura do sistema, a mobilidade das moléculas também diminui e, conseqüentemente, o tempo necessário para o rearranjo das mesmas tende a ser muito maior do que o tempo de duração do experimento. Existe, portanto, um valor de temperatura, denominado  $T_\infty$  na qual a viscosidade tende a infinito, e abaixo da qual o sistema não pode mais atingir o estado configuracional de equilíbrio. Portanto, as restrições que impedem que o equilíbrio seja atingido estão relacionadas com a ausência de mobilidade e, portanto, são novamente, razões de ordem cinética. Apesar do fato do modelo de volume livre ter várias limitações, sendo a principal delas a definição precisa do que é volume livre, o mesmo continua a ser utilizado com relativo sucesso, quer através da equação de WLF, ou de várias outras que se originaram posteriormente [33,34,35].

### 1.3- MOVIMENTOS MOLECULARES NOS POLÍMEROS.

Os movimentos moleculares são processos termicamente ativados. Em temperaturas próximas ao zero absoluto o polímero possui energia térmica mínima, sendo que as posições atômicas médias são estacionárias. Assim, para que existam movimentos moleculares, há necessidade de um aumento da temperatura e, portanto, uma energia de ativação para que cada um dos modos de movimento seja possível. A temperatura é uma medida da energia cinética dos movimentos moleculares, além de provocar uma expansão volumétrica, que realimenta o alcance dos movimentos. Os modos possíveis de movimentos são ilustrados na Figura 1.21 e são [8, 24, 36]:

- a) movimento dos pontos de ramificação;
- b) rotação de grupos laterais;
- c) movimento virabrequim;
- d) movimento segmental;
- e) movimento dos cristalitos;
- f) vibrações atômicas em torno das posições de equilíbrio;
- g) movimento por reptação.

Os possíveis movimentos moleculares necessitam de um limiar de temperatura para que tenham os processos ativados. Aumentando a temperatura, a energia térmica será dividida por todos os modos possíveis de movimento molecular.

Os movimentos moleculares resultam nos chamados processos de relaxação, os quais, normalmente, são indicados por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Há muita

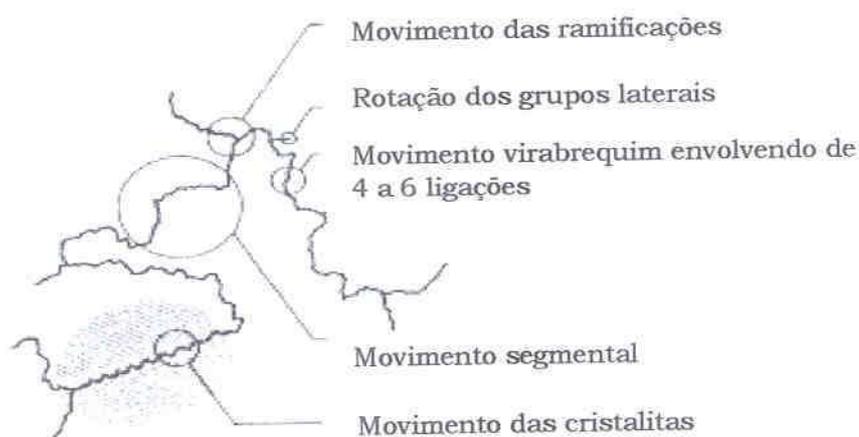


Figura 1.21. Os vários movimentos moleculares e das microestruturas [8].

divergência na bibliografia com relação aos nomes utilizados para identificá-los, os mais citados e coincidentes são [8, 37, 38]:

- a) **processo  $\alpha$**  consiste da contribuição de dois mecanismos, sendo um deles o movimento das cadeias dobradas e a reorientação com translação das cadeias dentro das lamelas. É um indicativo do grau de cristalinidade do material. Também é atribuída uma relaxação  $\alpha''$ , sendo esta ligada às condições de cristalização do material ou às características da estrutura da cadeia.
- b) **processo  $\beta$**  é ligado à fase amorfa do material e ao movimento das ramificações.
- c) **processo  $\gamma$** , a baixas temperaturas, o volume livre do material é reduzido, permitindo um movimento de rotação em torno das ligações **C - C**, o qual necessita de uma baixa energia de ativação. O principal movimento responsável pelo processo de relaxação  $\gamma$  é o movimento virabrequim ilustrado na Figura 1.22.

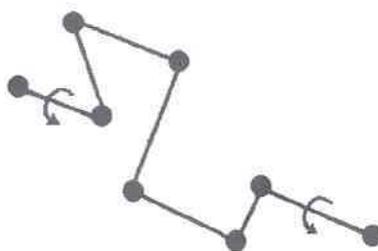


Figura 1.22. Ilustração do movimento virabrequim.

#### 1.4 - POLIETILENO

Em 1953, Ziegler estudando a polimerização do etileno, com alquil-alumínio a baixa pressão, observou a influência dos derivados dos metais de transição dos grupos IV, V e VI. O processo descoberto dava origem a um polietileno de alto peso molecular, maior densidade e temperatura de fusão, bem como uma maior regularidade estrutural. Ao mesmo tempo a Phillips Petroleum Co, EUA, desenvolveu um processo de polimerização do etileno para produção industrial, onde a polimerização era realizada a pressão média, resultando num polietileno de alta densidade e altamente cristalino. [39].

O polietileno (PE) é um membro de uma série de compostos químicos chamados de poliolefinas e é um termoplástico.

As propriedades físicas do polietileno dependem principalmente de suas propriedades moleculares, tais como ramificações das cadeias, massa molar média e sua distribuição. Essas propriedades básicas são controladas pelo

tamanho, estrutura e uniformidade das moléculas do polietileno. O etileno é um hidrocarbono gasoso, composto por dois átomos de carbono e quatro átomos de hidrogênio, arranjados como mostrado na Figura 1.23 [40].

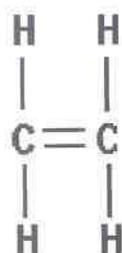


Figura 1.23. Molécula de etileno [40].

Em certas condições, a dupla ligação pode ser aberta (Figura 1.24), e a molécula do etileno poderá se ligar a outras moléculas formando o polietileno (Figura 1.25).

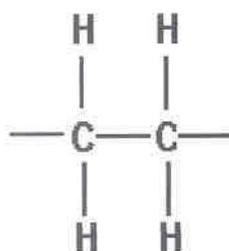


Figura 1.24. Monômero do etileno [40].

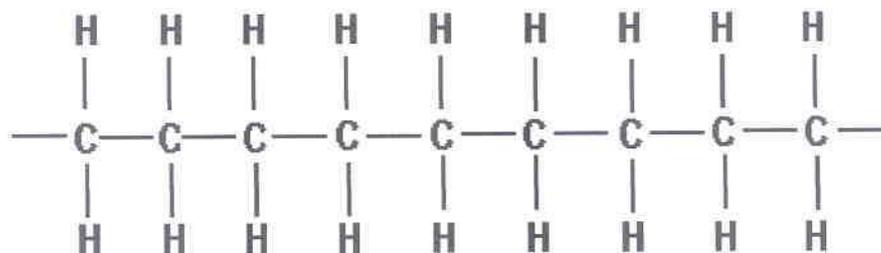


Figura 1.25. Molécula do polietileno [40].

Uma macromolécula linear, como o polietileno, tem uma cadeia principal com ligações simples capazes de girar, como é ilustrado na Figura 1.26.

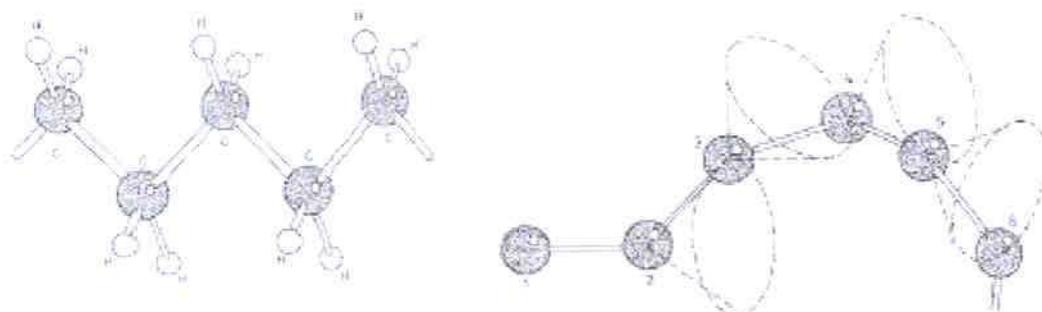


Figura 1.26. (a) Estrutura da molécula do polietileno. (b) Os átomos de Carbono é ligados com um ângulo constante, resultando numa estrutura tridimensional aleatória [41].

As posições dos átomos dessa cadeia são determinadas pelos valores dos ângulos das ligações e dos ângulos de torção. Os ângulos das ligações têm pequenas variações em torno das posições de equilíbrio médias. Os valores para ligações simples numa cadeia são ligeiramente maiores do que o ângulo tetraédrico ( $109^{\circ} 28'$ ). Por exemplo, valem  $112^{\circ}$  para o polietileno. Por isso, a principal fonte de variação da forma das moléculas é geralmente a rotação das ligações simples, conduzindo a uma diversidade de conformações moleculares.

Entre os hidrocarbonetos, o polietileno é aquele que possui a estrutura mais simples, seguindo uma conformação em zig-zag planar [42], sendo formado pela repetição do mero:



O polietileno é finalizado com grupos  $\text{CH}_3$ . O comprimento de ligação entre os carbonos é da ordem de  $1,54 \text{ \AA}$ . A célula unitária do polietileno representada na Figura 1.27 é ortorrômbica, com dimensões:  $a=0,736 \text{ nm}$ ,  $b=0,492 \text{ nm}$  e  $c=0,254 \text{ nm}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [43].

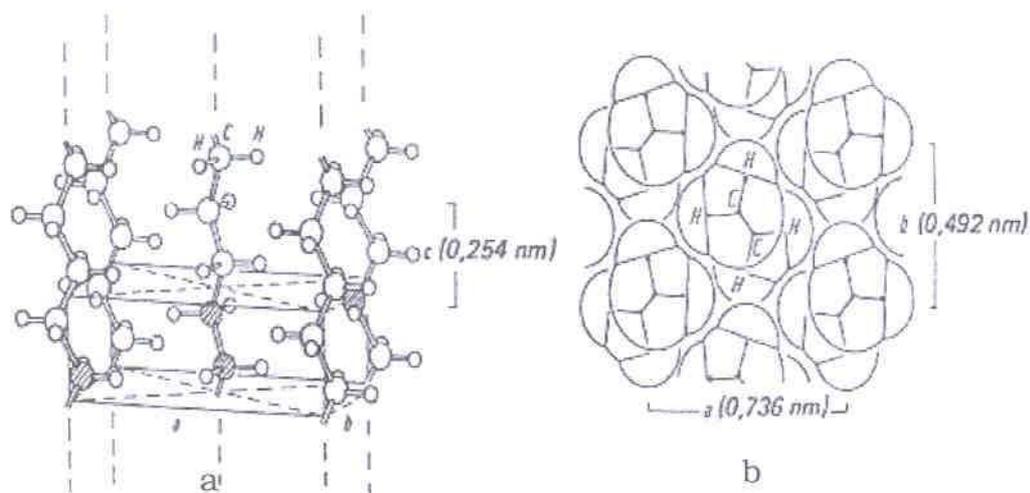


Figura 1.27. (a) Arranjo das cadeias poliméricas do polietileno. A estrutura ortorrômbica (paralelepípedo), representa a célula unitária. (b) Vista do arranjo das cadeias poliméricas do polietileno, sob o eixo c. [44]

Como as moléculas do polietileno não são dispostas todas paralelamente, têm-se em sua estrutura regiões ordenadas, segmentos que podem ser da mesma cadeia (cadeias paralelas entre si, região cristalina - A da Figura 1.28), e regiões desordenadas (região amorfa - B da Figura 1.28). Assim, pode-se dizer que polietileno é um polímero encontrado na forma semicristalina [40]. O grau de ordenamento dentro das estruturas cristalizadas do polietileno é uma função da forma de processamento, e das variáveis de processo, as quais podem levar o polietileno a possuir diferentes estruturas cristalizadas, dependendo das condições de cristalização e processamento [45, 46].

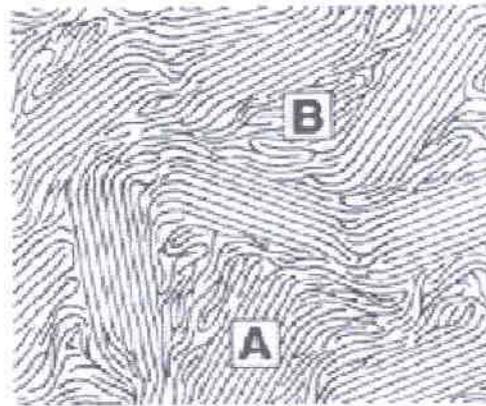


Figura 1.28. Representação das regiões cristalinas e amorfas do polietileno [40].

As estruturas cristalizadas se agregam, formando os esferulitos, que para o polietileno, possuem um diâmetro médio de  $0,1 \mu\text{m}$ , e possuem a aparência de cruz de malta, como pode ser visto na Figura 1.29, quando observados com luz polarizada [30].

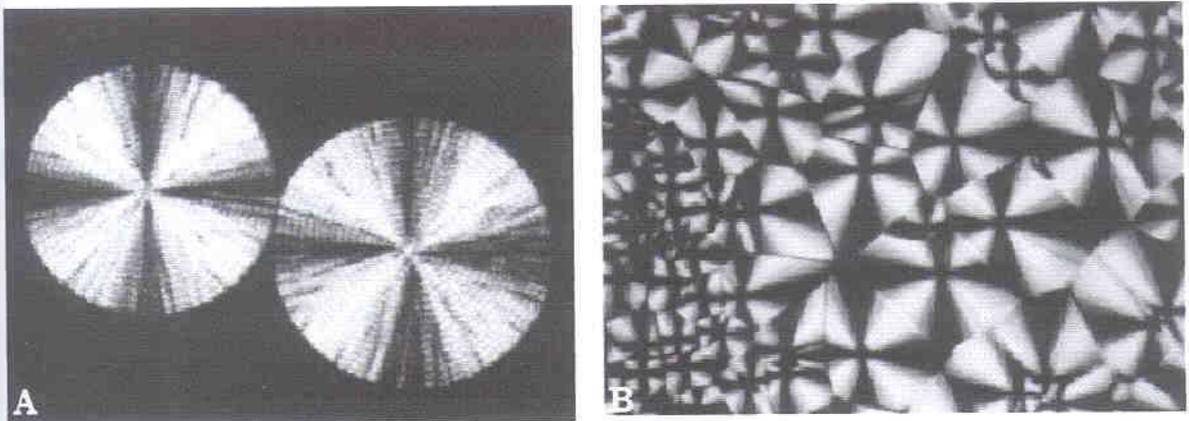


Figura 1.29. (A) Esferulitos do polietileno observados com luz polarizada. a formação da Cruz de Malta. (B) Os esferulitos maiores correspondem aos centros de nucleação precursores [31].

O Polietileno é classificado segundo os tipos [47]:

a) **baixa densidade (LDPE)**, ilustrado na Figura 1.30, possui densidade entre  $0,915$  e  $0,935 \text{ g/cm}^3$  e é preparado pela polimerização de radicais livres, a altas temperatura e pressão. No processo são usados iniciadores como, por exemplo, o peróxido de benzoila ou oxigênio.. O nível de ramificações das cadeias é obtido com ajustes de pressão e temperatura.



Figura 1.30. Ilustração do LDPE.

b) **alta densidade (HDPE)**: ilustrado na Figura 1.31, possui densidade aproximada de  $0,941$  a  $0,967 \text{ g/cm}^3$ , e é preparado por 3 processos catalíticos a pressões relativamente baixas, onde se pode usar solventes e o polímero resultante torna-se insolúvel, sendo o processo *slurry* (mistura fraca) o mais importante.

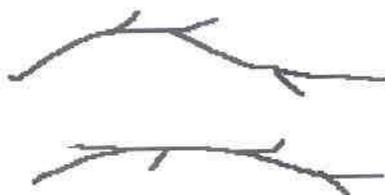


Figura 1.31. Ilustração do HDPE.

- c) **linear de baixa densidade (LLDPE) e baixíssima densidade (VLDPE):** possuem densidade aproximadas de 0,880 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, sendo que não possuem grandes ramificações, e pode ser visto na Figura 1.32.



Figura 1.32. Ilustração do LLDPE.

- d) **polietileno reticulado (XLPE)**, ilustrado na Figura 1.33 é obtido a partir do LDPE, utilizando-se o peróxido di-*t*-butila e peróxido dicumila como catalisadores. O grau de reticulação é função da temperatura de reação e da quantidade de agente reticulante utilizado. Para uma reticulação da ordem de 60 a 70% a 140 °C utiliza-se 2% de peróxido dicumila.

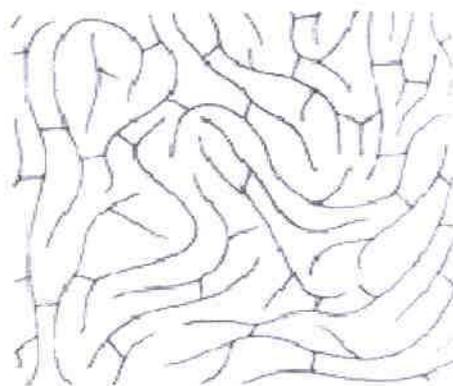


Figura 1.33. Ilustração do XLPE [40].

### 1.5 - MOVIMENTOS MOLECULARES NO POLIETILENO

O polietileno como os demais polímeros, possui movimentos moleculares, em várias regiões de temperaturas. Conhecidos os possíveis movimentos moleculares do polietileno, pode-se tentar explicar os mecanismos de relaxação a eles associados. Os movimentos moleculares observados no polietileno são [8]:

- a) movimento por reptação;
- b) movimento virabrequim;
- c) movimento de ramificações;
- d) movimento de cadeias amorfas entre lamelas (região interesferulítica); e
- e) movimento de cadeias inteiras (região cristalina intraesferulítica).

Os movimentos moleculares dão origem aos processos de relaxação mecânica do polietileno, que podem ser [8, 48, 49]:

- a)  $\alpha$  - movimento de cadeias inteiras (região cristalina intraesferulítica);
- b)  $\alpha'$  - movimento de cadeias amorfas entre lamelas (região).  
(Interesferulítica);
- c)  $\beta$  - movimento de ramificações, cadeias laterais;
- d)  $\gamma$  - movimento virabrequim; e
- e) sub- $\gamma$  - movimentos moleculares atribuídos à região amorfa do material ( pré -  $T_g$  ).

Nos experimentos de Corrente Termicamente Estimulada (TSC) em LDPE e HDPE, têm sido observados os processos de relaxação  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e sub- $\gamma$  e em

experimentos de DMA têm sido observadas as relaxações  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , como pode ser visto na Figura 1.34. Todos os processos de relaxação são atribuídos à desorientação dipolar, liberação de portadores de cargas presos em armadilhas, e associados aos movimentos descritos a seguir. A relaxação  $\alpha$  é um processo composto por duas relaxações,  $\alpha$  e  $\alpha'$ , as quais possuem diferentes energias de ativação. A relaxação  $\alpha$  que aparece no LDPE e HDPE tem sido atribuída ao movimento das cadeias dobradas na região cristalina e a relaxação  $\alpha'$ , atribuída ao movimento translacional dos segmentos da cadeia ao longo do eixo da cadeia dentro da rede cristalina. O processo  $\gamma$  presente no LDPE e HDPE está associado à região não cristalina do material e a defeitos da fase cristalina, e é restrito ao movimento da cadeia formada por menos que quatro grupos  $\text{CH}_2$  em seqüência na cadeia que fazem parte. Esse movimento seria um virabrequim reduzido. O processo de relaxação  $\beta$  aparece para o LDPE e não no HDPE. O motivo do pico não aparecer no HDPE tem sido atribuído ao fato de que este possui pequeno número de ramificações ou grupos laterais [43].

Deve-se salientar, que na bibliografia consultada percebe-se uma divergência muito grande entre autores, com relação ao nome dos processos de relaxação, bem como, ainda, há muita suposição sobre os mecanismos responsáveis pelos processos de relaxação. Assim preferiu-se descrever os mecanismos anteriormente citados, pelos mais coincidentes encontrados na revisão bibliográfica.

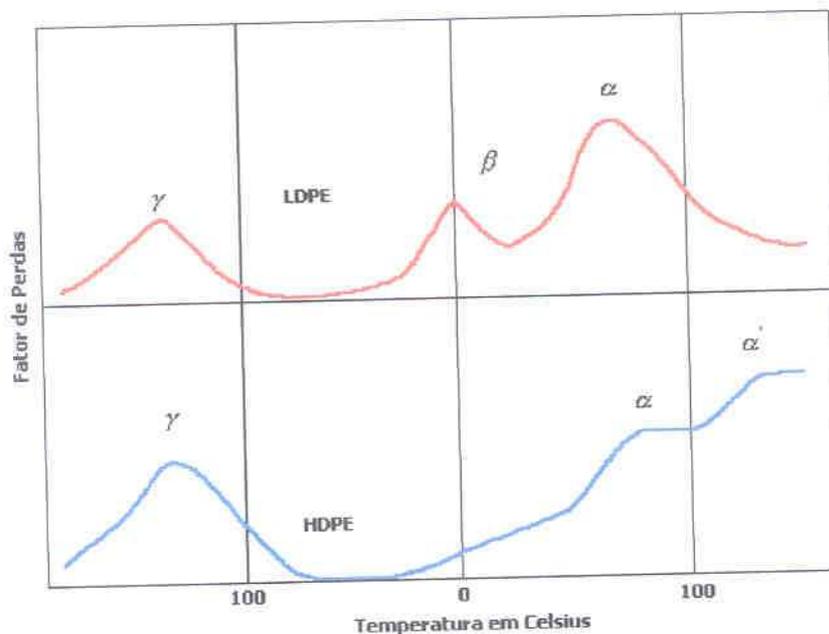


Figura 1.34. Espectro de uma análise mecânica do LDPE e HDPE [43].

## 1.6 - NEGRO DE FUMO

O nome negro de fumo (NF) é o nome genérico utilizado para identificar uma ampla variedade de materiais carbonáceos finamente divididos, produzidos industrialmente, como um material de carbono coloidal em forma de esferas e de seus agregados fundidos com tamanho aproximado de 100 nm. É fabricado comercialmente por craqueamento térmico controlado de hidrocarbonetos aromáticos, inclusive detonação ou pela combustão incompleta de compostos de hidrocarbonetos e possui uma morfologia bem definida, com um conteúdo mínimo de alcatrão e outros materiais estranhos.

É fabricado sob condições controladas, onde a fuligem é formada aleatoriamente. Ele pode ser distinguido com base no conteúdo de impurezas como alcatrão e cinzas [50, 51].

Trata-se de um agente inibidor do fenômeno da fotooxidação, sendo reconhecido como um dos melhores agentes, apresentando também um efeito adicional antioxidante, devido à presença de grupos fenólicos e quinonas em sua estrutura. Essas partículas dificilmente se encontram separadas, normalmente sendo apresentadas como agregados de partículas coalescidas. Além de conter o carbono pode-se encontrar impurezas como: oxigênio, hidrogênio e enxofre, como também, outros metais pesados. Sua natureza ácida está associada com sua matéria volátil proveniente do oxigênio. A perda desses compostos de oxigênio por volatilização em atmosfera inerte e alta temperatura, não somente elimina o fator ácido como o transforma em negro de fumo de pH básico.

A umidade contida no negro de fumo depende de fatores como temperatura ambiente, umidade relativa, área superficial, porosidade, teor de oxigênio e teor de cinzas, sendo o fator mais dominante a área superficial. Porém, ao ser incorporado a outros materiais, poderá existir a correlação entre a absorção de água do compósito e a absorção de água do negro de fumo virgem [52]. Na Figura 1.35 é mostrada a representação esquemática de um agregado de negro de fumo.

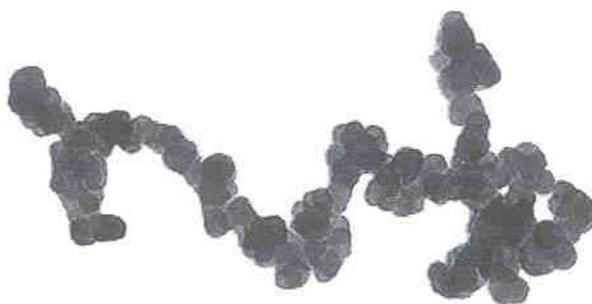


Figura 1.35. Agregado do negro de fumo [51].

Algumas propriedades do negro de fumo, em função de suas características, podem ser vistos abaixo [50]:

**1 - com relação ao tamanho da partícula**, tem-se a distribuição do tamanho da partícula, sendo que, quanto menor o tamanho da partícula, maior a sua área superficial, aumentando o poder de tingimento, proteção à radiação ultravioleta (UV), condutividade elétrica e viscosidade, porém diminuindo a dispersão.

**2 - com relação à estrutura**, tem-se o tamanho e a forma do agregado, sendo que uma maior estrutura reduz a profundidade da cor e poder de tingimento e melhora a dispersão, aumentando a condutividade elétrica e viscosidade.

**3 - com relação à porosidade**, que se refere ao tamanho dos poros, se esta aumenta, tem-se um aumento da condutividade elétrica e viscosidade, permitindo uma menor quantidade de carga.

**4 - característica química da superfície** (distribuição de atividade superficial), reduz a viscosidade em sistemas líquidos, melhora a capacidade de umectação e diminui a condutividade elétrica.

Os agregados de negro de fumo formam estruturas altamente anisotrópicas que em muitos casos são planares [51]. Na Figura 1.36, é mostrada a provável estrutura do negro de fumo [52].

O negro de fumo é um poderoso absorvedor de radiação UV. Decrescendo o tamanho das partículas e aumentando a área superficial, tem-se um agregado de alta estabilidade e com grande poder de absorção, sendo um agregado altamente condutor [54]. Se o negro de fumo receber um

tratamento superficial oxidativo, sofrerá um aumento dos grupos funcionais contendo oxigênio, mudando a natureza neutra ou básica de sua superfície, tornando-a ácida, eliminando sua porosidade. Assim ter-se-á uma redução na granulometria e uma melhora na sua distribuição e dispersão em compósitos [52]

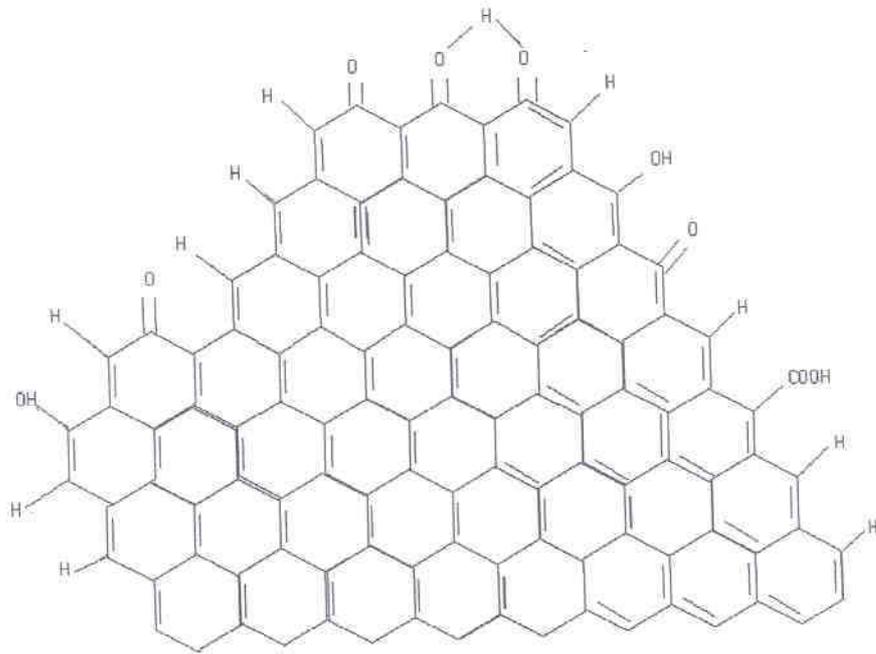


Figura 1.36. Provável estrutura no negro de fumo [52].

### 1.7 – COMPÓSITO POLIETILENO - NEGRO DE FUMO

Quando o negro de fumo é adicionado ao polietileno, pode torná-lo um compósito semicondutor ou manter as propriedades de isolante do polietileno. Essa interface entre semicondutor e isolante, é caracterizada pela

quantidade de negro de fumo adicionado à matriz polimérica. Se for adicionado menos do que 3%, não será alterada a resistividade do polietileno, porém, em concentrações superiores, suas propriedades condutivas aumentam [55 - 61]. O negro de fumo também melhora o comportamento mecânico do polímero [60]. As propriedades condutivas do compósito dependem fortemente da temperatura, sendo que, para valores da temperatura abaixo da temperatura de fusão do polietileno há um ligeiro aumento da resistividade do material com a elevação da temperatura, pois há um aumento da fase amorfa, a qual rompe os canais de condução [55, 56, 61]. Em estudos mais recentes, tem-se enfatizado que o principal mecanismo responsável pela condução nos compósitos é o tunelamento de elétrons entre os agregados do negro de fumo [58], ou uma combinação dos efeitos de tunelamento entre partículas adjacentes com o modelo da percolação clássico [62]. Porém, esses modelos sugeridos explicam parcialmente o fenômeno da condução nos compósitos com o negro de fumo, pois se percebe que, fundamentalmente, a condução depende da distribuição, dispersão e estrutura das partículas do negro de fumo [62].

Outra importante característica no compósito é a dispersão do negro de fumo na matriz polimérica. A distribuição no compósito polietileno/negro de fumo (PE/NF) não é uniforme, sendo que a maior parte das partículas do negro de fumo forma aglomerados na fase amorfa do polietileno, embora exista uma pequena quantidade na fase cristalina. São os agregados da fase amorfa responsáveis pelos canais de condução do compósito [56]. Também se tem o modelo de *clusters* para explicar a distribuição dos aglomerados de negro de fumo, onde ter-se-iam *clusters* de tamanho médio, de poucos microns, formando agregados primários, que interagem por forças de van der Waals, formando agregados secundários, tridimensionais, interconectados pelas cadeias poliméricas, formando uma rede elástica com propriedades similares aos géis tridimensionais [59].

A estabilidade da distribuição do negro de fumo depende da interação dos agregados com a estrutura molecular do polietileno, sendo que, quanto maior a interação, maior a estabilidade da distribuição. Essas distribuições ocorrem na fase amorfa do polietileno, sendo o movimento das partículas do negro de fumo impedido pelas sub-ramificações. No LDPE, a distribuição é muito estável, sendo o contrário, por exemplo, do HDPE, que possui poucas ramificações e uma distribuição menos estável [56]. A interação entre os agregados do NF com a matriz polimérica limita-se fundamentalmente a interações superficiais, sendo que, com o tratamento térmico, ter-se-á um crescimento de cristalitos na superfície pela incorporação dos aglomerados do negro de fumo que estavam na fase amorfa [53].

O principal objetivo de adicionar-se o negro de fumo ao polietileno é reduzir os efeitos provocados pela ação da luz solar e radiação UV, as quais provocam o seu envelhecimento, acelerando os processos de oxidação do mesmo, reduzindo o seu tempo de vida [61].

## CAPÍTULO II

### PROPRIEDADES FÍSICAS DOS POLÍMEROS

#### 2.1 - MATERIAIS ISOLANTES, CONDUTORES E DIELÉTRICOS.

A matéria, fundamentalmente, é composta por cargas positivas e negativas, em equilíbrio umas com as outras, macroscopicamente e microscopicamente, buscando sempre a neutralidade da carga elétrica. Segundo Maxwell [63], condutores são materiais onde predomina o fenômeno da condução elétrica (condutores ideais) e materiais isolantes aqueles onde predomina o fenômeno da indução elétrica (isolantes ideais).

Os dielétricos, portanto seriam materiais onde simultaneamente poderiam ocorrer os fenômenos de condução e indução elétrica. Bartnikas [64] define materiais dielétricos como sendo materiais utilizados como isolantes, onde as suas propriedades de isolamento são diretamente atribuídas à grande diferença de energia entre as bandas de valência e condução desses materiais. O número de elétrons na banda de condução é extremamente baixo. Normalmente em dielétricos, a barreira de energia é da ordem de 4 eV a 10 eV, que é suficientemente grande para manter a maior parte dos elétrons presos numa banda mais baixa. Assim, quando um campo elétrico é aplicado num material dielétrico, poderá surgir uma condução muito pequena ou uma corrente de perdas. Este fenômeno pode ser causado por um número finito de elétrons livres em adição a outros portadores de cargas livres, como também a efeitos de polarização interfacial devido às diferentes fases presentes no polímero semicristalino. A ação do campo elétrico sobre o

material dielétrico também produz a polarização de outros mecanismos, como será discutido na próxima seção.

## 2.2 - POLARIZAÇÃO ELÉTRICA

Quando o material dielétrico está sujeito a ação de um campo elétrico, as distribuições de cargas moleculares, inicialmente neutras, sofrem alterações em suas posições de equilíbrio, onde suas cargas positivas e negativas de módulo  $q$ , separadas por uma distância  $l$ , passam a gerar os dipolos elétricos, o que implicará no surgimento do momento de dipolo elétrico  $\mu$ , que para valores de  $l$  fixo, resultarão num momento de dipolo induzido dado por [65]:

$$\mu = q.l \quad (2.1)$$

Admite-se que estes momentos de dipolo induzido  $\vec{\mu}$ , sejam proporcionais ao campo elétrico local:

$$\vec{\mu} = \alpha.\vec{E} \quad (2.2)$$

sendo  $\vec{E}$  o campo elétrico local e  $\alpha$  a polarizabilidade, que depende da natureza das ligações químicas moleculares e atômicas.

A ação do campo elétrico sobre o material dielétrico pode originar dipolos induzidos ou orientação de dipolos elétricos permanentes, criando no material uma polarização elétrica. Certos materiais apresentam uma polarização elétrica mesmo sem a ação do campo elétrico, tais materiais são

chamados de eletretos e ferroelétricos [9, 21, 22]. Para campos elétricos de pequenas intensidades, pode-se escrever o vetor polarização dielétrica  $\vec{P}$  como uma grandeza proporcional ao vetor campo elétrico [ 7 ]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (2.3)$$

onde  $\varepsilon_0$ , é a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi$  a susceptibilidade elétrica, porém, muitas vezes utiliza-se a permissividade relativa ou constante dielétrica do material  $\varepsilon_r$ , dada por:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (2.4)$$

Assim a equação (2.3) pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \cdot (\varepsilon_r - 1) \quad (2.5)$$

Os mecanismos responsáveis pela polarização dos materiais dielétricos podem ser [66]:

- a) polarização eletrônica**, é devido ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo e ocorre num intervalo de tempo inferior a  $10^{-15}$ s. Este mecanismo é independente da temperatura. Pode ser obtido por:

$$P_e = N_e \cdot \alpha_e \cdot E_l \quad (2.6)$$

onde  $N_e$  é a população de átomos  $\alpha_e$  é a polarizabilidade eletrônica e  $E_l$  o campo elétrico local, no dipolo.

**b) polarização atômica (iônica ou molecular)**, é o resultado de um deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula. Ocorre para intervalos de tempo da ordem de  $10^{-13}$ s, sendo praticamente independentes da temperatura. Pode ser obtida pela equação:

$$P_a = N_a \cdot \bar{\alpha}_a \cdot E_t \quad (2.7)$$

onde  $N_a$  é a população atômica, e  $\bar{\alpha}_a$  é a polarizabilidade atômica.

**c) polarização dipolar (orientacional)**, é formada pela orientação dos dipolos permanentes presentes no dielétrico, na direção do campo aplicado. Este fenômeno provoca uma dissipação de energia a qual dependerá da relaxação dos dipolos. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de  $10^{-6}$ s e fortemente depende da temperatura. Pode ser obtida por:

$$P_d = N_d \cdot \alpha_d \cdot E_t \quad (2.8)$$

onde  $N_d$  é a população de dipolos,  $\alpha_d$  é a polarizabilidade dipolar, dada

por  $\alpha_d = \frac{p^2}{3kT}$  com  $p$  sendo o momento dipolar da molécula.

**d) polarização interfacial (Efeito Maxwell-Wagner)**, surge nas discontinuidades de fases, materiais diferentes, vazios, impurezas. Devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões, ocorre a formação de cargas espaciais nas interfaces dessas regiões. Pode-se estimar o tempo deste efeito, através do chamado efeito Maxwell-Wagner. O tempo de relaxação para um modelo simples pode ser obtido por:

$$\bar{\tau} = \frac{(d_1 \cdot \varepsilon_2 + d_2 \cdot \varepsilon_1)}{d_1 \cdot \sigma_1 + d_2 \cdot \sigma_2} \quad (2.9)$$

onde  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são as permissividades relativas,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  as condutividades e  $d_1$  e  $d_2$  as espessuras dos materiais 1 e 2 respectivamente, como ilustrado na Figura 2.1.

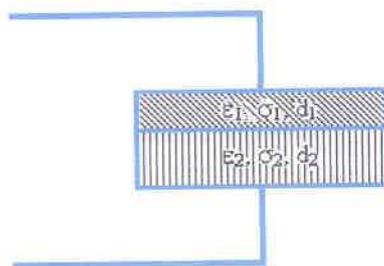


Figura 2.1. Ilustração do efeito Maxwell-Wagner.

**e) polarização por cargas espaciais nos eletrodos**, surge na interface dielétrico - eletrodos. Ocorre quando os portadores de cargas ( íons ou elétrons) se movem em direção aos eletrodos, não sendo neutralizados eletricamente devido às imperfeições do contato eletrodo-dielétrico, havendo desta forma um acúmulo de carga nos eletrodos, distorção do campo elétrico e aumento de perdas e da permissividade relativa.

Quando é aplicada uma ação sobre um material, espera-se que a resposta a ação seja instantânea. Esse fenômeno não ocorre com os materiais dielétricos. Esse atraso entre a ação e a resposta é chamado de relaxação. A uma ação elétrica sobre um dielétrico, o atraso de resposta é chamado de relaxação dielétrica, a uma ação mecânica, é chamada de relaxação mecânica. O intervalo de tempo para que ocorra a resposta à ação, é chamado de tempo de relaxação.

f) **homocargas e heterocargas** surgem do movimento de cargas espaciais, sendo que a homocarga tem o mesmo sinal da carga do eletrodo e sua formação ocorrem pelo aprisionamento das cargas injetadas próximas ao eletrodo. A distribuição de cargas espaciais nas vizinhanças dos eletrodos reduzirá o campo elétrico nessa região, ressaltando o campo no volume do dielétrico. A homocarga é gerada por campos elétricos relativamente baixos. A heterocarga tem sinal oposto ao da carga do eletrodo. Após a aplicação do campo elétrico as moléculas carregadas ou íons podem migrar para os eletrodos com polaridade oposta, nas proximidades do qual são presas. A heterocarga é gerada por campos elétricos intensos [9, 67]. Uma ilustração com relação à formação de homocargas e heterocargas pode ser vista na Figura 2.2.

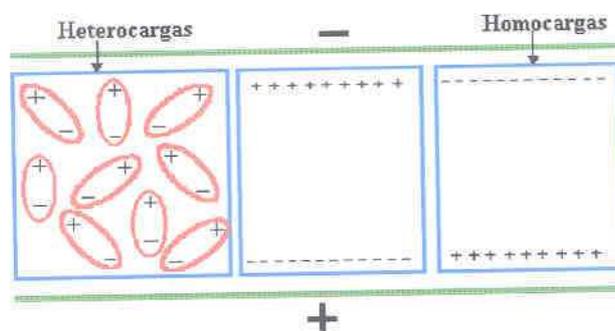


Figura 2.2. Ilustração das homocargas e heterocargas.

Na figura 2.3 são mostradas as regiões de respostas da polarização em função da frequência. Na Figura 2.4 representa os vários mecanismos de polarização discutidos

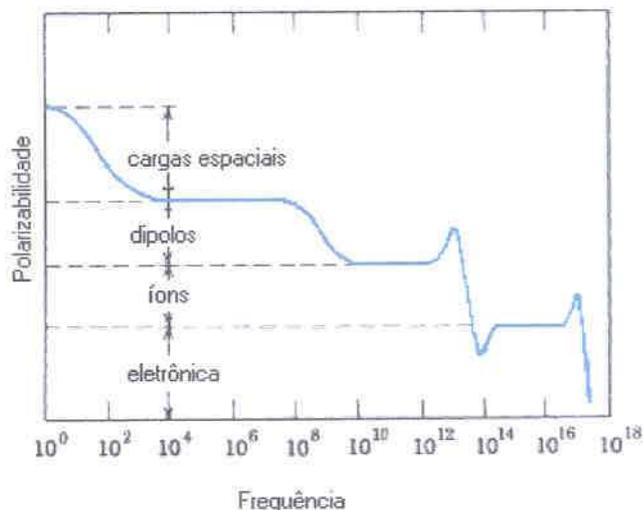


Figura 2.3. Representação da faixa de frequências (Hz) de respostas dos mecanismos de polarização.

Portanto, quando um campo elétrico é aplicado sobre o material dielétrico, a polarização total poderá ser escrita como:

$$P_t = \sum P_n \quad (2.10)$$

onde  $n$  representa os vários mecanismos de polarização.

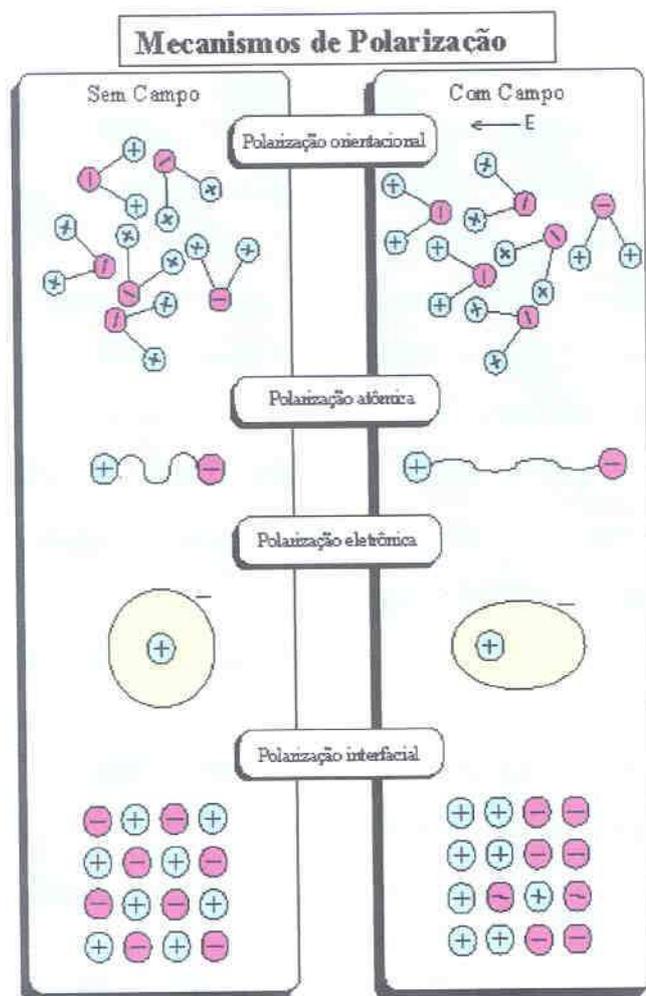


Figura 2.4. Ilustração dos mecanismos de polarização [67].

### 2.3- MODELO DE POLARIZAÇÃO SEGUNDO DEBYE.

Em seu trabalho publicado em 1927, Debye apresentou uma generalização do comportamento de materiais com polarizabilidade orientacional na região de freqüências onde a polarização dielétrica relaxa, ou seja, a situação onde o período da onda eletromagnética é comparável ao tempo de alinhamento da molécula. Quando a freqüência aplicada é muito maior que o recíproco do tempo de alinhamento, a permissividade relativa do material é chamada de constante dielétrica relativa infinita  $\epsilon_\infty$ , e representa a polarização atômica e eletrônica. Para freqüências muito baixas, ela torna-se  $\epsilon_s$ , que é a constante dielétrica estática [67]. Supondo que a polarização do material dielétrico seja composta por duas partes [68]:

- a) uma resposta quase instantânea à ação do campo, correspondente a polarização deformacional atômica e eletrônica, representada por  $P_1(t)$  e que assume a forma:

$$P_1(t) = \epsilon_0 \chi_1 E(t) \quad (2.11)$$

- b) uma resposta lenta à ação do campo elétrico, devida à polarização orientacional e representada por  $P_2(t)$ . Admitindo que esta polarização ocorra de tal forma que sendo  $\epsilon_0 \chi_2 E(t)$  o valor final para o qual  $P_2(t)$  se aproxima, a hipótese seguinte deverá ser válida ( hipótese de Pellat-Debye ):

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (\epsilon_0 \chi_1 E(t) - P_1) \quad (2.12)$$

A solução da equação 2.12, depende da forma do campo elétrico  $E(t)$  no tempo, assumindo a forma geral:

$$E(t) = E_0 s(t)$$

$$\text{onde } s(t) = \begin{cases} 0 & \text{se } t < 0 \\ 1 & \text{se } t > 0 \end{cases}$$

Considerando que  $E(t) = \text{constante}$ , a solução da equação 2.12 será:

$$P_1(t) = \epsilon_0 \chi_1 E(t) - \epsilon_0 \chi_1 E(t) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$P_1(t) = \epsilon_0 \chi_1 E(t) (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.13)$$

Assim, a polarização total do material dielétrico poderá ser escrita como:

$$P(t) = P_1(t) + P_2(t) \quad (2.14)$$

ou

$$P(t) = \epsilon_0 \chi_1 E(t) + \epsilon_0 \chi_1 E(t) (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

$$P(t) = \left[ \epsilon_0 \chi_1 + \epsilon_0 \chi_1 (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \right] E(t) \quad (2.15)$$

Aplicando-se um campo elétrico alternado, da forma  $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ , uma solução estacionária para a equação 2.12 será:

$$P(t) = \left[ \varepsilon_0 \chi_i + \frac{\varepsilon_0 \chi_l}{1 + i\omega\tau} \right] E(t) \quad (2.16)$$

como  $\varepsilon, \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P$ , segue que:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \chi_i + \frac{\chi_l}{1 + i\omega\tau} \quad (2.17)$$

onde  $\tilde{\varepsilon}$  é denominada de constante dielétrica complexa.

se  $\omega = 0 \Leftrightarrow \varepsilon(0) = 1 + \chi_i + \chi_l = \varepsilon_s$

se  $\omega \rightarrow \infty \Leftrightarrow \varepsilon(\infty) = 1 + \chi_i = \varepsilon_\infty$

assim, tem-se que:

$$\chi_l = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \text{ e } \varepsilon_\infty = 1 + \chi_i$$

logo,

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.18)$$

Considerando-se que  $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''$ , vem:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.19)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.20)$$

Essas equações são chamadas de equações de Debye. A representação gráfica das equações de Debye pode ser vista na Figura 2.5.

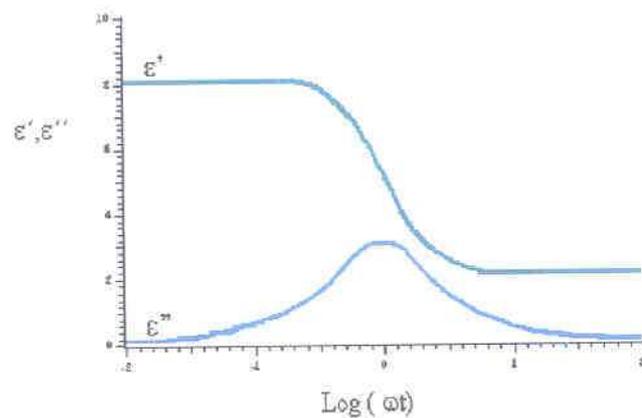


Figura 2.5. Espectro de relaxação dielétrica segundo modelo de Debye.

## CAPÍTULO III

### CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA

#### 3.1 - CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA - TSC

O experimento de corrente termicamente estimulada baseia-se na colocação do material a ser estudado entre duas placas condutoras paralelas, assumindo a forma de um capacitor plano, como pode ser observado na Figura 3.1. Assim, o material se apresenta com uma configuração geométrica conhecida e de fácil tratamento. No experimento, aplica-se um campo elétrico  $E$ , contínuo através da alimentação externa, com a amostra a uma temperatura  $T_p$ , durante um intervalo de tempo  $t_p$ . A seguir a amostra é resfriada a uma taxa constante até a temperatura final  $T_0$ , e isotermicamente a amostra é colocada em curto-circuito, para que sofra a despolarização, para que sejam eliminadas as correntes de absorção, até que seja atingida uma corrente da ordem de  $10^{-14}$  A, quando passa a ser aquecida a uma taxa constante  $h$ , até uma temperatura final  $T_f$ . O aquecimento faz com que surja uma corrente elétrica  $i$  em função da temperatura no circuito externo, como é mostrado na Figura 3.2. Essa corrente elétrica é registrada como uma função da temperatura, que colocada num gráfico, resulta no chamado termograma de TSC.

Nas seções que seguem, serão discutidos os mecanismos responsáveis pela corrente termicamente estimulada, como também a corrente de resposta em função da temperatura.

Como descrito no parágrafo inicial desta seção, após o material ter sido resfriado sob a ação de um campo elétrico, até uma certa temperatura, na qual o material é despolarizado, todos os mecanismos que de alguma forma sofreram a ação do campo elétrico poderão responder ao serem termicamente ativados.

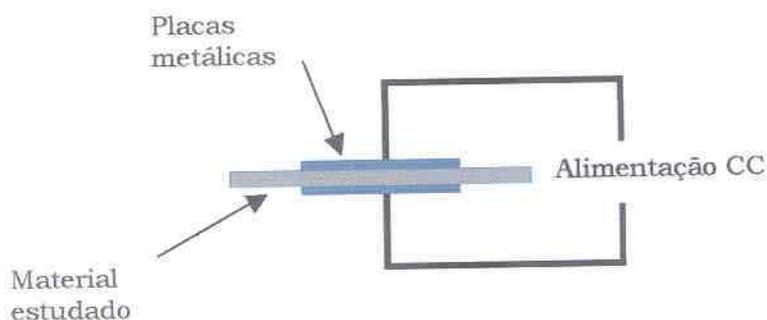


Figura 3.1 . Desenho representando a geometria de capacitor plano de placas paralelas, que é a forma utilizada para o estudo dos materiais pela técnica de TSC.

A polarização elétrica do material (configuração de capacitor plano de placas paralelas) faz que surjam cargas elétricas nos eletrodos da amostra, pois na verdade os eletrodos é que são submetidos à diferença de potencial, adquirindo desta forma uma carga elétrica proporcional à polarização do material dielétrico. À medida que o material é aquecido, a alteração na polarização da amostra altera o campo elétrico local e libera cargas elétricas dos eletrodos para o circuito externo, gerando a corrente termicamente estimulada, como ilustrado na Figura 3.2. Na desorientação dos dipolos, tem-se envolvida a rotação dos pares de cargas positivas e negativas. Para que isso ocorra, há necessidade de fornecer-se energia, que nos sólidos chega a ordem de eV por dipolo. Assim, a desorientação dipolar é ativada termicamente, sendo acelerada pelo aquecimento.

A energia usada para ativar os mecanismos de desorientação é chamada de energia de ativação. Essa energia muitas vezes não é necessariamente igual para todos os dipolos, o que gera durante o TSC, vários picos, pois

dipolos com baixa energia de ativação se desorientam com baixas temperaturas e, dipolos com altas energias de ativação se desorientam a altas temperaturas.

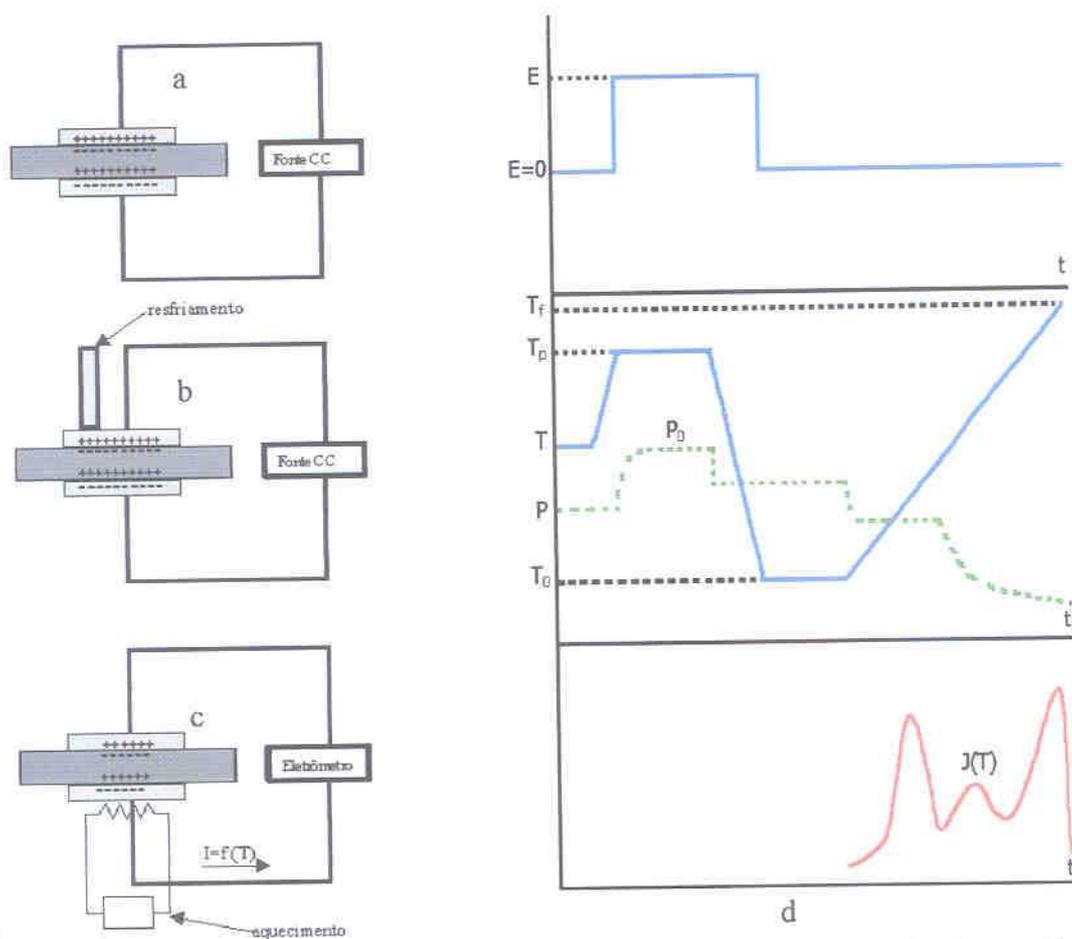


Figura 3.2 . a - A amostra é polarizada a uma temperatura  $T_p$ , surgindo nos eletrodos da amostra uma carga elétrica proporcional ao campo elétrico  $E$  de polarização. b - A amostra é resfriada até uma temperatura  $T_0$ , sob a ação do campo elétrico, e após eliminadas as correntes de absorção, é aquecida a uma taxa constante. c - Em função do aquecimento da amostra, tem-se a despolarização e alteração do campo elétrico local, mudando a distribuição de cargas nos eletrodos da amostra, gerando uma corrente elétrica no circuito externo. d - Diagrama ilustrativo do princípio da corrente termicamente estimulada, onde é mostrado todo o processo descrito nas figuras a, b e c, de forma simultânea.

Quando as diferenças entre as energias de ativação não são muito grandes, torna-se conveniente assumir uma distribuição contínua de

energias de ativação, para qual todos os picos individuais se sobrepõem e fundem-se num amplo pico. Tais picos podem ser vistos como resultado da desorientação dos grupos polares laterais nos polímeros a baixas temperaturas, que são os chamados picos  $\beta$ . Essas diferenças ocorrem, por exemplo, em polímeros aquecidos a uma baixa taxa de temperatura, quando os dipolos são desorientados pelo movimento dos segmentos da cadeia principal. Essa desorientação dá origem aos picos  $\gamma$ , os quais se encontram próximos à temperatura de transição vítrea do material ( $T_g$ ).

### **3.2 - MECANISMOS RESPONSÁVEIS PELA CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA.**

O material pode também conter as cargas espaciais imobilizadas, as quais não estão uniformemente distribuídas, e muitas vezes podendo estar nas regiões próximas do eletrodo. Durante o aquecimento, elas poderão mover-se e neutralizar as cargas que se encontram no outro eletrodo, recombina-se. A força que atua sobre as cargas tem a direção do campo elétrico local. O campo elétrico local tende a difundir ou remover essa concentração de cargas. As cargas espaciais dão origem aos picos  $\alpha$ , que surgem a altas temperaturas, muito maiores que nos picos  $\gamma$  e  $\beta$ . Isso ocorre, pois a despolarização por dipolos só necessita de rotação local, enquanto que as cargas espaciais necessitam de um longo movimento dentro do material para que ocorra a neutralização.

A temperaturas elevadas também surgem os portadores de cargas termicamente ativados, os quais são gerados no material pela dissociação de

pares eletricamente neutros, sendo responsáveis pela condutividade do material, que poderá ser eletrônica ou iônica. No caso dos polímeros, atribuem-se a íons ou impurezas a condução ôhmica, pois os polímeros mostram uma considerável condutividade elétrica acima da  $T_g$  onde ocorre um aumento do volume livre do material e o movimento das cadeias é maior [69]. A luz ou a radiação nuclear pode aumentar o número de portadores livres e a condutividade elétrica do material.

O movimento das cargas pode ser descrito por dois meios:

- a) Se as cargas são íons eles geralmente são considerados livres para mover-se quando termicamente ativados, podendo também ser vistos como o salto entre vacâncias através de uma barreira de potencial, com uma igual energia de ativação. Assim, se as cargas são elétrons ou vacâncias, é mais apropriado se visualizar como inicialmente imobilizadas nas armadilhas locais, para a qual o aquecimento os libera para bandas de energias na qual eles podem mover-se livremente para os eletrodos.
- b) Se os portadores eletrônicos são presos a um único nível de energia, a corrente do TSC poderá mostrar um pico, indicando que os portadores ocupam um único nível de energia, porém, normalmente observa-se que os portadores eletrônicos ocupam mais do que um nível de energia, apresentando a corrente de TSC com mais de um pico, com diferentes níveis de energia, o que pode ser visto na Figura 3.3.

Para analisar a liberação de um portador de sua armadilha, normalmente usa-se o modelo da altura da banda, desenvolvido para sólidos cristalinos. A maioria dos polímeros é amorfa ou com uma parte cristalina, e o alto grau ocupacional e composicional desses materiais resultam em estados de energia proibidos. Esses estados são armadilhas que diferem entre si em

número e profundidade. A redução da desordem pode reduzir a profundidade e diminuir a altura das barreiras de energia.

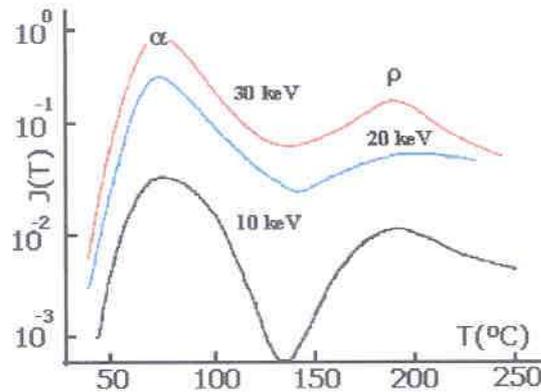


Figura 3.3. Termograma da corrente de TSC do Teflon - PET, bombardeado com elétrons de diferentes energias [29].

Mott et all [7] propuseram um modelo com base no princípio de bandas de condução em materiais amorfos, para a mobilidade dos portadores, o que pode ser visto na Figura 3.4.

Os elétrons só podem mover-se com valores de energia acima da energia crítica  $E_c$  em função da energia térmica. Os defeitos estruturais intrínsecos ao polímero, tais como ramificações, cadeias, entrelaçamentos, cadeias finais, grupos pendentes, entre outros, podem dar origem a novos estados de energia que poderão servir como armadilhas aos portadores de cargas. Após a liberação do portador de sua armadilha, em seu caminho ao eletrodo, ele pode novamente cair em outras armadilhas, combinado-se com uma carga de sinal oposto. A baixas temperaturas, a grande quantidade de sítios de armadilhas e desordem no material, permite aos portadores eletrônicos que se movam sob a ação do campo elétrico num salto através dos estados de energia, movimentando-se de forma livre através das bandas de energia. A ação do campo elétrico, aumenta a probabilidade de transição no sentido em que o campo atua, fazendo com que a probabilidade de transições no sentido

do campo seja maior que no sentido oposto ao campo. Materiais heterogêneos, constituídos de fases amorfas e cristalinas, possuem uma outra forma de aprisionamento em armadilhas. As cargas interfaciais são devidas à diferença de condutividade das fases, o que é chamado de Efeito Maxwell-Wagner como discutido na seção 2.2.

Os eletrodos [70] têm um importante papel em parte dos processos de neutralização das cargas que surgem da amostra durante o TSC, o qual não deve retardar a neutralização dessas cargas durante o experimento. O mesmo deve ocorrer com os eletrodos ôhmicos que, adicionalmente, podem injetar portadores de sinal oposto dentro da amostra carregada. Eletrodos, com efeito, bloqueador impedem a injeção de cargas neutralizando-as. Com eletrodos em bloco, a neutralização das cargas ocorre totalmente dentro do material. Se o eletrodo funciona como elétron-injetor ou elétron-bloqueador, teremos uma dependência com relação à sua função trabalho, ou seja, se esta é maior ou menor que a da amostra. Se for maior, teremos uma barreira Schottky formada. Essa barreira bloqueadora permite um estudo do TSC em semi-isoladores e semicondutores, nos quais a alta condução da amostra pode ser bloqueada pela inserção de uma camada altamente isolante, como, por exemplo, ar e teflon, entre a amostra e os eletrodos metálicos.

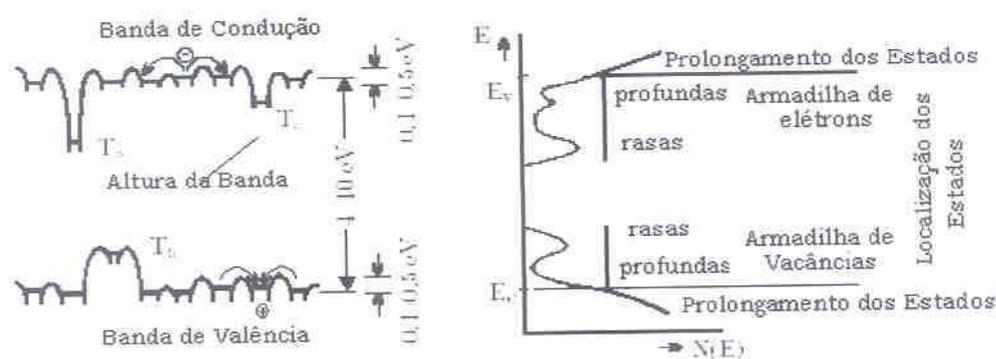


Figura 3.4: Do lado esquerdo: Modelo de bandas de energia para um polímero, onde  $T_c$  representa as armadilhas para elétrons, e  $T_h$  as armadilhas para as vacâncias. Do lado direito, está representada a densidade de estados para o polímero, onde a localização dos estados está marcada com as retas para os níveis de mobilidade com energias  $E_c$  e  $E_v$ .

### 3.3 - DESPOLARIZAÇÃO TÉRMICAMENTE ESTIMULADA

Considerando-se um material dielétrico onde os dipolos elétricos possuem um único tempo de relaxação, com  $N$  dipolos por unidade de volume, cada um deles com momento de dipolo  $p$ , os quais poderão ser orientados durante a aplicação do campo elétrico produzindo uma polarização final  $P_0 = N \cdot p \cdot \overline{\cos\theta}$ , sendo  $\theta$  o ângulo formado pelos dipolos e o campo elétrico aplicado.

O alinhamento dos dipolos forçado pela ação do campo elétrico neutraliza seus movimentos térmicos, porém alguns dipolos não se orientam. Assim, expressa-se essa orientação como sendo média  $\overline{\cos\theta} = \frac{p \cdot E}{3kT}$  [ 7 ].

Quando o material dielétrico é aquecido a uma taxa constante  $h$ , os dipolos elétricos inicialmente em média orientados passaram a desalinhar-se aleatoriamente, porém de forma proporcional ao número de dipolos ainda alinhados.

A despolarização do material dielétrico decaíra em acordo com a taxa da equação de Debye, onde somente considera-se os mecanismos que respondem lentamente à ação do campo. Assim, a equação 2.12 torna-se:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} + \alpha(T) \cdot P_i(t) = 0 \quad (3.21)$$

onde  $\alpha(T) = \frac{1}{\tau}$  é o inverso do tempo de relaxação ou frequência de relaxação, que assume-se ser a mesma para todos os dipolos. Assim, a densidade de corrente gerada durante o aquecimento será igual:

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \alpha(T) \cdot P(t) \quad (3.22)$$

Integrando esta equação obtém-se:

$$P(t) = P_0 \exp\left[-\int_0^t \alpha(T) dt\right] \quad (3.23)$$

mas a temperatura é elevada a uma taxa constante  $h = \frac{dt}{dT}$ , logo pode-se escrever a densidade de corrente liberada como uma função da temperatura:

$$J(T) = \alpha(T) P_0 \exp\left[-h \int_{T_0}^T \alpha(T) dT\right] \quad (3.24)$$

Durante o aquecimento,  $\alpha(T)$  aumenta fortemente, supondo que esse aumento segue a equação de Arrhenius:

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) \quad (3.25)$$

onde  $\alpha_0$  é a frequência de relaxação natural e  $A$  é a energia de ativação usada na desorientação dos dipolos,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura em kelvin. Essa energia de ativação pode ser vista como uma barreira de potencial, a qual o dipolo deve superar para ocupar sua posição antiga.

Ao analisar-se a equação 3.24 pode-se obter as seguintes informações [66, 71]:

- a) A equação 3.24 representa uma curva assimétrica, que terá o valor máximo de corrente ocorrendo para uma temperatura de:

$$T_m^2 = \frac{A}{h\alpha(T_{\max})k} \quad (3.26)$$

- b) Para valores de temperatura menores que a temperatura de pico (máxima), vem:

$$\ln J(T) \approx b - \frac{A}{kT} \quad (3.27)$$

- c) A área da banda vale:

$$\int_0^{\infty} J(t) dt = \frac{N_0 \alpha \varphi^2 E_0}{kT} \quad (3.28)$$

- d) Sendo constante ou não a taxa de aquecimento, vale sempre a relação:

$$\ln J(T) = \ln J_0 - \frac{A}{kT} \quad (3.29)$$

- e) Onde tem-se os máximos (picos), tem-se uma frequência  $\omega_{\max}$  na parte imaginária de  $\varepsilon''$ , que ocorrerá quando:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau(T)} \quad (3.30)$$

Observa-se que certos processos de relaxação, não são dependentes da temperatura absoluta  $T$ , porém sobre algum valor do resultado da diferença

entre o valor absoluto  $T$  e um valor diferente de zero  $T'$ . Nesses casos utiliza-se a equação de Vogel - Fulcher, que é a mais apropriada para tais situações:

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{A}{k(T - T')} \right] \quad (3.31)$$

A equação do tipo de Arrhenius é normalmente aplicada a materiais onde os processos de relaxação envolvem a rotação de pequenos grupos moleculares [33, 71], o que não é aplicável aos polímeros quando eles passam pela fase de transição vítrea, a qual envolve um rearranjo configuracional das partes da cadeia principal, que normalmente é visto como dependente do volume livre do material, onde as cadeias podem mover-se com maior facilidade. Nos processos de relaxação onde tem-se dependência com relação ao volume livre do material, costuma-se utilizar a equação empírica de Willians, Landel e Ferry (WLF):

$$\alpha(T) = \alpha_g \exp \left[ c_1 (T - T_g) / (c_2 + T - T_g) \right] \quad (3.32)$$

para  $T > T_g$ .

Outros modelos de funções de relaxação são sugeridos na bibliografia [33, 34, 35].

Na Figura 3.5, pode-se ver um típico resultado da corrente térmicamente estimulada para o PVDF.

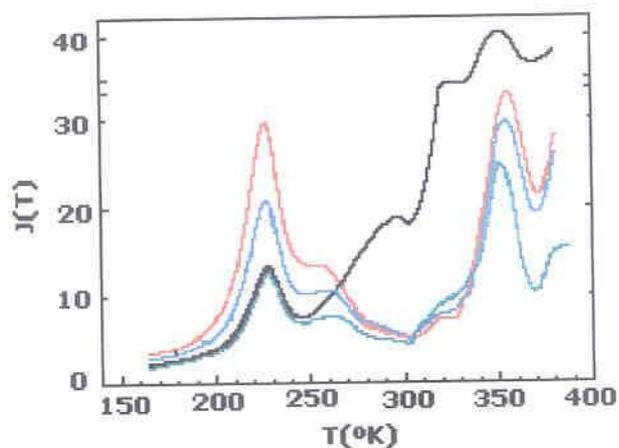


Figura 3.5. Termograma de TSC geral para o PVDF, com diferentes campos de polarização [11].

A energia de ativação, pode ser entendida através do seguinte modelo, baseado no gráfico da Figura 3.6[72]

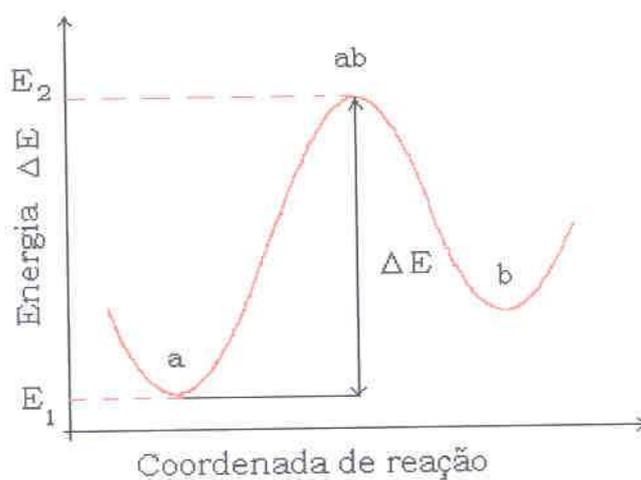


Figura 3.6. Diagrama da energia potencial, para um processo termicamente ativado

Por facilidade, neste modelo, tem-se dois possíveis estados moleculares **a** e **b**, separados por uma barreira de energia potencial de altura  $\Delta E$  e a variação da reação indica a mudança de estado **a** para o estado **b**, sendo que **a** e **b** representam duas possíveis orientações ( rotações ) de grupos de dipolos elétricos, ligando o grupo ao resto da molécula. A reação coordenada é uma função do ângulo de rotação em torno da ligação. Considere que  $E_i$  seja a energia do dipolo no nível **a**. Considerando que uma fração dos dipolos se encontra neste nível de energia, essa fração  $f_i$  será dada por:

$$f_i = \frac{n_i}{N_0} = \frac{\exp(-\frac{E_i}{kT})}{\sum_i \exp(-\frac{E_i}{kT})} \quad (3.33)$$

onde  $\sum_i \exp(-\frac{E_i}{kT})$  é a função partição. A equação 3.33 é válida quando os níveis de energia são discretos. Para o caso dos dipolos, supondo-se que a distribuição entre os níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$  seja contínua, sua função partição será:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\frac{E}{kT}) dE = kT \quad (3.34)$$

Se o dipolo tiver uma energia entre  $E_2$  e  $E_2 + dE$ , ele estará habilitado a saltar a barreira de potencial. A probabilidade do dipolo ter essa energia entre  $E$  e  $E + dE$  será:

$$f(E)dE = \frac{\exp(-\frac{E}{kT})dE}{\int_0^{\infty} \exp(-\frac{E}{kT})dE} \quad (3.35)$$

a probabilidade de ter uma energia entre  $E_2$  e  $\infty$  será:

$$f(E > E_2) = \frac{\int_{E_2}^{\infty} \exp(-\frac{E}{kT}) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-\frac{E}{kT}) dE} = \exp(-\frac{E_2}{kT}) \quad (3.36)$$

para as energias de  $E_1$  a  $\infty$

$$f(E > E_1) = \frac{\int_{E_1}^{\infty} \exp(-\frac{E}{kT}) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-\frac{E}{kT}) dE} = \exp(-\frac{E_1}{kT}) \quad (3.37)$$

a fração dos dipolos em estado excitado  $f^*$  será:

$$f^* = \frac{f(E > E_2)}{f(E > E_1)} = \exp(-\frac{\Delta E}{kT}) \quad (3.38)$$

onde  $\Delta E = E_2 - E_1$ , que corresponde exatamente à altura da barreira a ser transposta para que ocorra a transição. Levando-se em conta a variação da entropia e usando a energia livre de Helmholtz  $F = E - TS$  na equação 3.38, mostra-se que:

$$f^* = \exp[-\frac{(F_2 - F_1)}{kT}] = \exp[-\frac{\Delta F}{kT}] \quad (3.39)$$

$$f^* = \exp(\frac{\Delta S}{k}) \exp(\frac{\Delta E}{kT}) \quad (3.40)$$

Podemos obter a equação 3.40, considerando o processo como uma reação química, cuja taxa é dada por [73, 74]:

$$-\frac{dC_a}{dt} = k_a C_a \quad (3.41)$$

onde  $C_a$  representa a concentração de dipolos no estado a e  $k_a$  é uma constante de reação, a qual pode assumir diversas formas, como por exemplo:

- Arrhenius

$$k_a = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3.42)$$

- Eyring

$$k_a = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{K}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (3.43)$$

Na primeira ordem o tempo de relaxação será:

$$\tau = \frac{1}{k_a} \quad (3.44)$$

onde para Arrhenius teremos

$$\tau = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3.45)$$

e no caso de Eyring

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp(-\Delta S) \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (3.46)$$

onde  $\Delta S$  é a entropia de ativação e  $\Delta H$  a entalpia de ativação.

Portanto, concluindo em função dos fatos acima expostos, um aumento no valor da temperatura, pode aumentar a probabilidade de transição de um estado energeticamente menor para um estado energeticamente maior.

## CAPÍTULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 - DESCRIÇÃO DO CONJUNTO - EQUIPAMENTO

Uma das partes deste trabalho consistiu no desenvolvimento do equipamento de TSC, e a sua adaptação ao programa de aquisição de dados desenvolvida pelo Grupo de Polímeros Professor Bernhard Gross do IFSC - USP. Deve-se salientar a importância do desenvolvimento do equipamento, que não existia no Estado do Paraná, e que comercialmente atinge um custo relativamente alto. Este equipamento vem preencher uma lacuna nas análises térmicas desenvolvidas na UFPR e LACTEC. O equipamento também permite a análise dielétrica de materiais isolantes no domínio de temperatura com frequência constante ou frequência variável, sendo que para tal somente liga-se a ponte capacitiva, solartron ou o lock-in à câmara criogênica invés do eletrômetro. O equipamento tem capacidade de trabalhar na faixa de temperatura de  $-194^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , faixa de temperatura permitida pela termo resistência RTD PT-100 da Standard OMEGA<sup>®</sup>, na configuração montada. O sistema de resfriamento da amostra é manual, feito com a injeção de nitrogênio líquido no dedo frio, Figura 4.1, com pressão de nitrogênio comercial, permitindo uma taxa de resfriamento constante e controlada. A leitura da corrente elétrica é feita com o eletrômetro, que permite medidas da ordem de  $10^{-15}$  A. O controlador de temperatura faz a leitura em tempo real e, através de sua comunicação com o computador, controla o

aquecimento do sistema automaticamente em acordo com a taxa programada, permitindo várias taxas de aquecimento.

O aquecimento é feito por uma resistência elétrica de potência 100 W -127 V, totalmente blindada e aterrada. O sistema a vácuo usado, combinado com as propriedades da câmara de criogenia, permitiu atingir-se um vácuo de operação na ordem de  $10^{-7}$  torr.

### 4.1.1 - CÂMARA DE CRIOGENIA

A Figura 4.1, apresenta uma vista frontal da câmara de criogenia montada para o experimento de TSC.

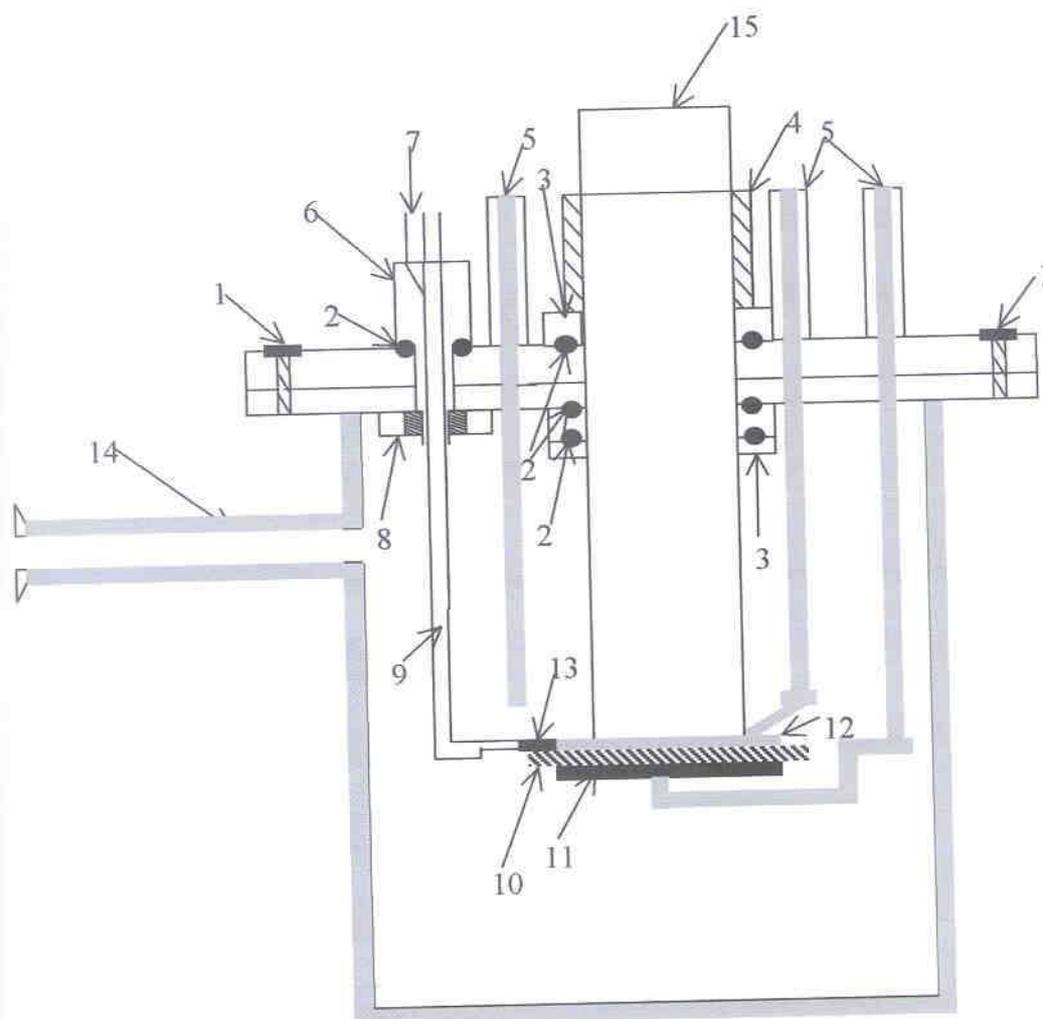


Figura 4.1. Vista em corte vertical da câmara criogênica, construída com aço 1020.

A Tabela 4.1 traz a especificação dos principais componentes da câmara criogênica

Tabela 4.1: Especificação dos componentes da câmara criogênica.

1 - Parafusos para fechamento da câmara.	8- Porca do suporte do termosensor
2 - Orings de vedação.	9 - Ligação do termosensor
3 - Anéis de teflon para vedação e isolamento térmico	10 - Amostra
4 - Porca de vedação do dedo frio	11 - Eletrodo porta amostra
5 - Contatos dos eletrodos	12 - Eletrodo porta amostra
6 - Suporte de vedação dos terminais do termosensor	13 - Termosensor RTD PT - 100
7 - Terminais do termosensor	14 - Saída do sistema para o vácuo
	15 - Dedo frio em aço inox

#### 4.1.2 - DIAGRAMA DE LIGAÇÃO

A Figura 4.2, mostra o diagrama de ligação dos equipamentos utilizados no experimento de TSC.

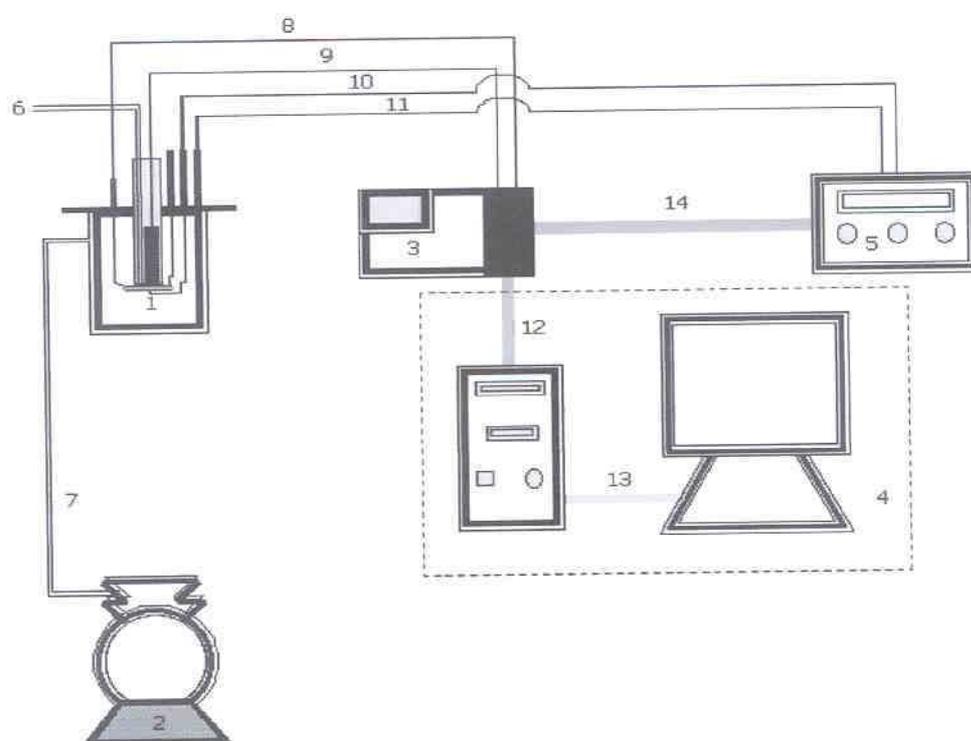


Figura 4.2. Diagrama de ligação do equipamento de TSC.

Na Tabela 4.2 são especificados os itens componentes do diagrama de ligação do equipamento de TSC.

Tabela 4.2: especificação dos itens componentes do diagrama de ligação do equipamento de TSC.

1 - Câmara de criogenia	10 - Comunicação eletrodos da câmara de criogenia ao eletrômetro.
2 - Sistema de vácuo	11- Comunicação eletrodos da câmara de criogenia ao eletrômetro.
3 - Controlador de temperatura	12- Comunicação computador - controlador de temperatura.
4 - Computador	13 - Comunicação computador - monitor
5 - Eletrômetro	14 - Comunicação controlador - eletrômetro
6 - Sistema para a purga de nitrogênio líquido	
7 - Conexão do sistema de vácuo com a câmara de criogenia.	
8 - Comunicação termo resistência controlador de temperatura.	
9 - Comunicação da resistência de aquecimento ao controlador de temperatura	

#### 4.1.3 – CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Nesta seção, são apresentadas as características dos equipamentos utilizados nas adaptações e confecção das amostras para o experimento de TSC. Os equipamentos são:

- 1 – Criostato: equipamento desenvolvido no Lactec em aço 1020.
- 2 – Eletrômetro de alta impedância: marca Keitley® modelo 617 Programmable Electrometer.
- 3 – Sistema de vácuo: marca Edwards®, composto por bomba de vácuo mecânica e difusora.
- 4 – Controlador de Temperatura: marca Gefran® modelo 3300, com interface GPIB.
- 5 – Computador Pentium I 100 MHz.
- 6 – Sistema Automatizado para Medidas de TSC em Plataforma GUI, desenvolvido pelo Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross – IFSC – USP.
- 7 – Metalizadora Marca Edwards® AUTO 306.
- 8 - Varivolt® 110V-110V.
- 9 – Resistência elétrica blindada com aterramento 127 V – 100 W.

#### 4.2 - AMOSTRAS ESTUDADAS

Com o objetivo de testar o equipamento desenvolvido e iniciar trabalhos de análise de TSC em polímeros, foram utilizadas amostras de LDPE fornecidas pela **UNION CARBIDE**. As amostras são de dois tipos, sendo o LDPE incolor (que serão denominadas doravante de LDPE incolor comercial) e o compósito LDPE com negro de fumo (que serão denominadas doravante de LDPE/NF comercial), em forma de filmes finos. Segundo o fabricante, os filmes foram processados por extrusão seguida de calandragem com dispersão do negro de fumo na matriz incolor da ordem de ~3%. A idade destas amostras é de aproximadamente cinco anos. O grau de cristalinidade obtido, usando-se a técnica de difratometria de raios-X [43] foi de 32% para o LDPE incolor comercial e de 31% para o compósito comercial. A espessura destas amostras é da ordem de 64  $\mu\text{m}$ .

Em medidas através da técnica de DSC realizadas por Wasilkoski [75], as temperaturas de fusão e transição vítrea destas amostras são respectivamente 110 °C e -77 °C.

Um segundo par de amostras de LDPE foi utilizado. Estas amostras são o LDPE poliolefinas MN379 processada por termoprensagem, contendo ~3% de negro de fumo (N 220) de procedência da **UNION CARBIDE**, que sofreu previamente tratamento superficial oxidativo [52]. As amostras foram fornecidas pelo Professor Adhemar Rúvolo Filho do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. Estas amostras serão denominadas de LDPE incolor matriz e LDPE/NFTS. O grau de cristalinidade das amostras usando-se a técnica de difratometria de raios-X (mesma técnica anteriormente utilizada para o par comercial), foi de 36% para o compósito LDPE/NFTS, e 41% para o LDPE incolor matriz. A espessura das amostras

LDPE incolor matriz e do compósito LDPE/NFTS da ordem de 140  $\mu\text{m}$  é de 160  $\mu\text{m}$  respectivamente. Pela técnica da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), constatamos que suas temperaturas de transição vítrea e fusão são respectivamente, - 78 °C e 112 °C.

#### 4.3 - CONFECCÃO DAS AMOSTRAS.

As amostras utilizadas nos experimentos de TSC, foram confeccionadas com as medidas 45 mm x 45 mm. Após a limpeza das mesmas com álcool isopropílico, tiveram depositadas sobre as duas superfícies eletrodos de alumínio, de espessura aproximada de 70  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 40 mm, Figura 4.3, através do processo de evaporação do alumínio em alto vácuo, utilizando-se a Metalizadora da Edwards®.

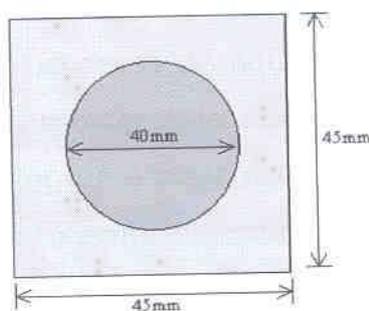


Figura 4.3. Desenho ilustrativo das amostras de LDPE metalizadas utilizadas no experimento de corrente termicamente estimulada.

A escolha dos eletrodos de alumínio segue o fato de que, tanto o alumínio quanto o ouro, que são os materiais mais utilizados para a metalização dos eletrodos, apresentam funções trabalho relativamente altas em relação a outros metais( Au = 5,1 eV a 5,5 eV ; Al = 4 eV a 4,4 eV). Metais com função

trabalho de baixo valor atuam como fortes injetores de cargas dentro do material analisado, influenciando sobre as medidas realizadas [70].

#### 4.4 - PRÉ - CONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS E DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

Todas as amostras depois de metalizadas passaram pelo procedimento de pré-condicionamento, que deve ser realizado quando se trabalha com polímeros devido ao seu efeito memória. Percebe-se que a primeira medida realizada (pré-condicionamento) não é repetitiva, havendo repetibilidade de medidas após o segundo experimento realizado com o material. Este pré-condicionamento consiste num pré-experimento de TSC, onde todos os passos para a medida da técnica são aplicados, ou seja, polariza-se a amostra a uma temperatura  $T_p$  durante 1h, a resfria-se a nitrogênio líquido, despolariza-se e inicia-se o processo de aquecimento, até a temperatura de polarização. Após esse processo ter sido realizado, a amostra é deixada em curto circuito, descarregando, até atingir uma corrente da ordem de  $10^{-14}$  A, para realizar-se o experimento propriamente dito.

Todas as amostras foram submetidas às mesmas condições experimentais, sendo estas:

- a) Pré-condicionamento;
- b) Polarização à temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ , valor utilizado por Mizutani e Ieda [76] com o objetivo de termos parâmetros de comparação;

- c) Polarização com campos elétricos de 11,6 MV/m, valor próximo ao utilizado por Mizutani e Ieda [76].
- d) Resfriadas próximo à temperatura de nitrogênio líquido, e despolarizadas até a ordem de corrente de  $10^{-14}$  A.
- e) Aquecimento com a mesma taxa  $h=10$  °C/min

O experimento realizado deve seguir os seguintes passos:

1 – A amostra é colocada entre os eletrodos da câmara, que a seguir é vedada.

2 – Os eletrodos são colocados em curto circuito por um tempo longo, com o objetivo de despolarizar a amostra. A seguir, polariza-se a amostra por um tempo de aproximadamente uma hora e então despolarizada. Este pré-condicionamento deve ser feito antes, para que não se perca tempo no experimento de TSC propriamente dito, pois a primeira medida realizada, sem pré-condicionamento, não é repetitiva.

3 – O sistema de vácuo é acionado, e deve-se aguardar até atingir-se. Um vácuo da ordem de  $10^{-7}$  torr.

4 – Submete-se a amostra a um campo elétrico durante uma hora, sendo que a sua temperatura deve estar acima de sua respectiva temperatura de transição vítrea, com o objetivo de polarizar todos os mecanismos que respondem a ação do campo elétrico na amostra.

5 – Sob a ação do campo aplicado, inicia-se o resfriamento da amostra, purgando nitrogênio líquido no dedo frio, através de um sistema que injeta o nitrogênio líquido no dedo frio, através da pressão de nitrogênio comercial.

Esse processo deve ser realizado de forma a obter uma taxa de resfriamento constante e lenta ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), até atingir a temperatura de  $-194^{\circ}\text{C}$ .

6 - Com a temperatura constante em  $-194^{\circ}\text{C}$ , a amostra é curto-circuitada, objetivando eliminar as correntes de absorção, até que a corrente de despolarização chegue na ordem de  $10^{-15}\text{ A}$ .

7 - Inicia-se o aquecimento linear da amostra a uma taxa constante, que pode variar desde  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ., sendo esta programada no software do TSC, que comanda o controlador. O aquecimento é feito por uma resistência elétrica blindada de potência elétrica 100W-127V, colocada manualmente dentro do dedo frio.

8 - À medida que os dipolos, cadeias principais, grupos laterais, segmentos da cadeia principal, deslocamento de lamelas, cargas espaciais ou qualquer mecanismo que altere o campo elétrico interno da amostra relaxarem, a alteração do campo provocará uma alteração da distribuição de cargas elétricas nos eletrodos da amostra, produzindo no circuito externo uma corrente elétrica proporcional à mudança do campo interno ocorrida no material.

9 - A alteração na corrente elétrica, provocada por algum mecanismo de relaxação, será detectada pelo eletrômetro, que passará essa informação ao software de aquisição de dados, que registrará os valores de corrente elétrica, temperatura e tempo.

10 - Atingindo a temperatura desejada, o sistema de aquisição de dados automaticamente é desligado interrompendo a aquisição de dados. Os dados são salvos num arquivo do computador.

- 11 – Faz-se o gráfico da corrente elétrica versus temperatura, e obtém-se o espectro do TSC.
- 12 – Identifica-se a temperatura dos picos obtidos, com o objetivo de isolá-los.
- 13 – Para isolar o pico, resfria-se ou aquece-se a amostra até a temperatura do pico, e aplica-se um campo elétrico, mantendo a temperatura constante, por um intervalo de tempo de no mínimo 10 min. Nos experimentos realizados, utilizou-se um tempo de polarização de 1h.
- 14 – Sob a ação do campo, a amostra é resfriada a  $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$  e reinicia-se todo o processo a partir do 6º passo.
- 15 – Repete-se este procedimento para todos os picos obtidos, com o objetivo de separá-los.

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 - EQUIPAMENTO E ADAPTAÇÕES

Como discutido anteriormente, o equipamento utilizado para o experimento de TSC foi desenvolvido com o objetivo de atender uma lacuna que havia nas técnicas de análises térmicas dentro da UFPR e LACTEC.

O equipamento para o TSC deve, segundo as bibliografias consultadas [33, 48, 77], apresentar as seguintes características:

- a) Operar em alto vácuo (  $\sim 10^{-6}$  a  $\sim 10^{-8}$  torr ) ou pressão de gases inertes ( $N_2$ , Ar , He), que é aproximadamente 1,2 atm;
- b) Oferecer baixa inércia térmica;
- c) Possuir blindagem eletromagnética;
- d) Medir correntes elétricas maiores que  $10^{-15}$  A;
- e) Ter um sistema de controle de temperatura que nos permita uma rampa linear de elevação de temperatura.
- f) Possuir excelente contato térmico e elétrico entre amostra e eletrodos.

Com relação aos itens acima descritos, o equipamento desenvolvido trabalha com vácuo da ordem de  $10^{-7}$  torr. O sistema de dedo frio desenvolvido apresenta baixa inércia térmica, havendo resposta quase imediata dos sensores de temperatura (RTD PT-100), tanto nos processos de aquecimento quanto de resfriamento. A blindagem elétrica do equipamento é

satisfatória, sendo melhorada com a utilização de papel alumínio aterrado para envolver os equipamentos e cabos não blindados. O papel alumínio deve ser substituído a medida que se percebe a presença de oxidação. Em situações simuladas de corrente de descarga, após duas horas de descarga das amostras, a corrente elétrica medida pelo eletrômetro, apresentava oscilação no último dígito do *display* do aparelho ( $10^{-15}$  A), oscilação esta prevista pelo manual do equipamento. Nos experimentos realizados, as correntes lidas se apresentavam em baixa temperatura na ordem de  $10^{-14}$  A, não sendo fortemente influenciadas pela oscilação do último dígito do equipamento.

O sistema de controle de temperatura apresentou bom desempenho, porém optou-se por substituir o sistema de aquecimento por um varivolt<sup>®</sup>, pois com o controlador de temperatura não estava se obtendo um aquecimento totalmente linear. Com o varivolt, este aquecimento em todas as medidas apresentou-se linear em relação às taxas de aquecimento programadas.

Quando o sistema se encontra com temperatura próxima à temperatura de nitrogênio líquido, ela é mantida até eliminar-se a corrente de absorção da amostra na ordem de  $10^{-14}$  A (tempo de descarga entre 40min a 1h para o polietileno estudado). Antes de iniciar-se o aquecimento da amostra, a parte externa do dedo frio é previamente aquecida para que todo o nitrogênio seja evaporado. Inicia o aquecimento, com registro de temperaturas e corrente elétrica.

Outro detalhe importante observado durante os experimentos, é não permitir a formação de gelo na parte externa do dedo frio, pois esta formação de gelo provoca liberação de cargas elétricas à medida que é fundido. Este problema foi contornado com a purga de ar quente sobre a parte externa do dedo frio.

A comunicação entre o eletrômetro e o controlador de temperatura é feita por uma placa GPIB, e o programa de aquisição de dados é o programa desenvolvido pelo grupo de polímeros do IFSC - USP. O programa utilizado sofreu algumas alterações. Modificou-se a faixa de leitura de temperaturas que antes era feita somente para temperaturas positivas, e com as alterações feitas, passou a ler temperaturas negativas (escala Celsius). Também foi alterado o programa para mudanças automáticas de fundo de escala para a corrente elétrica, que antes era feito de forma manual no programa, a cada mudança de fundo de escala do eletrômetro, assim a cada mudança de escala, automaticamente o programa muda de escala de leitura.

Um problema foi constatado na leitura de temperatura, com a resolução do leitor do controlador, pois este apresenta somente leituras inteiras. Portanto, o valor registrado pode estar num intervalo entre dois inteiros, quando a leitura real poderia ser de décimos de graus entre os inteiros no momento da aquisição dos dados. Este problema poderá ser resolvido futuramente, com a aquisição de um novo controlador de temperaturas, que apresente uma melhor resolução.

Outro problema constatado é a dificuldade de trabalhar-se com baixas taxas de aquecimento em determinadas regiões de temperatura. Em certas regiões (entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a menor taxa de aquecimento possível de operação foi de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Nessa região de temperatura, a taxa de aquecimento natural do sistema é a acima citada. Para se trabalhar com taxas menores, houve a necessidade da purga de nitrogênio sobre o dedo frio, o que provocava muitas vezes alterações decrescentes de temperatura durante o aquecimento. Em função desta dificuldade, optou-se por trabalhar com taxas de aquecimento mais altas. As taxas de aquecimento para o TSC influenciam sobre a resolução dos termogramas obtidos, sendo ideais taxas que variem entre  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , pois taxas de aquecimento mais

baixas, a resolução dos picos é melhor [33]. A solução deste problema exigirá um maior esforço sobre como compensá-lo, e será realizado futuramente.

## **5.2 - RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS.**

A análise dos resultados obtidos é mostrada na seqüência, onde se optou por segmentar as interpretações. É importante salientar, que é apresentado um termograma de TSC para cada uma das amostras, porém, os experimentos foram realizados com três conjuntos de cada amostra, sendo todas submetidas às mesmas condições experimentais. Devido à sua repetibilidade optou-se por apresentar apenas um resultado de cada amostra.

### **5.2.1 - ESTUDO DOS PICOS DE TEMPERATURA DOS TERMOGRAMAS DE TSC**

Observando os termogramas das Figuras de 5.1 a 5.4, podemos identificar os principais picos e onde ocorrem as relaxações. Estes picos e seus respectivos intervalos de temperatura são apresentados na Tabela 5.1.

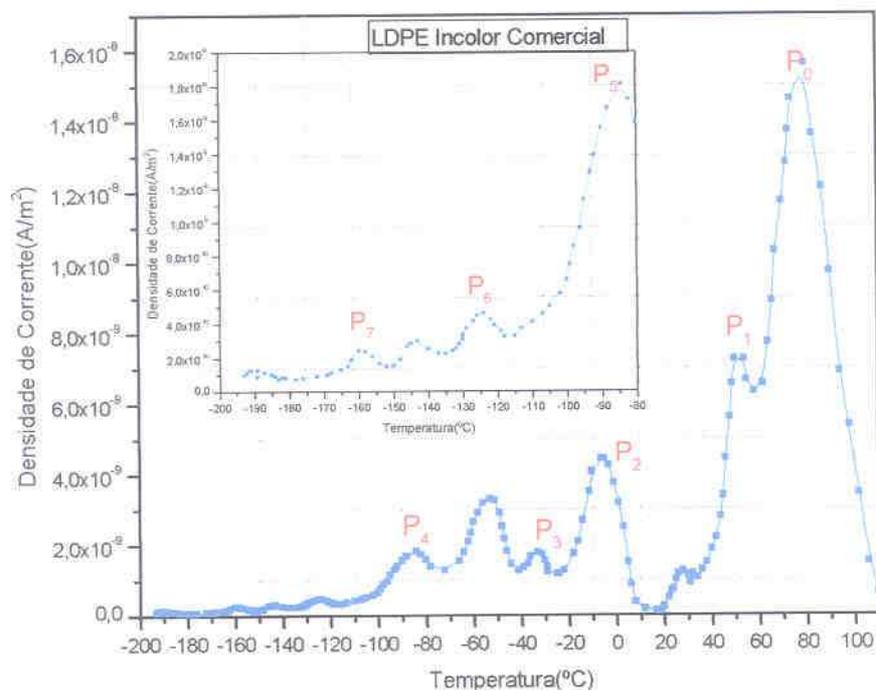


Figura 5.1. Termograma representando a densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada amostra LDPE Incolor Comercial, com  $t_p = 1h$ ,  $E = 11,6 \text{ MV/m}$  e  $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

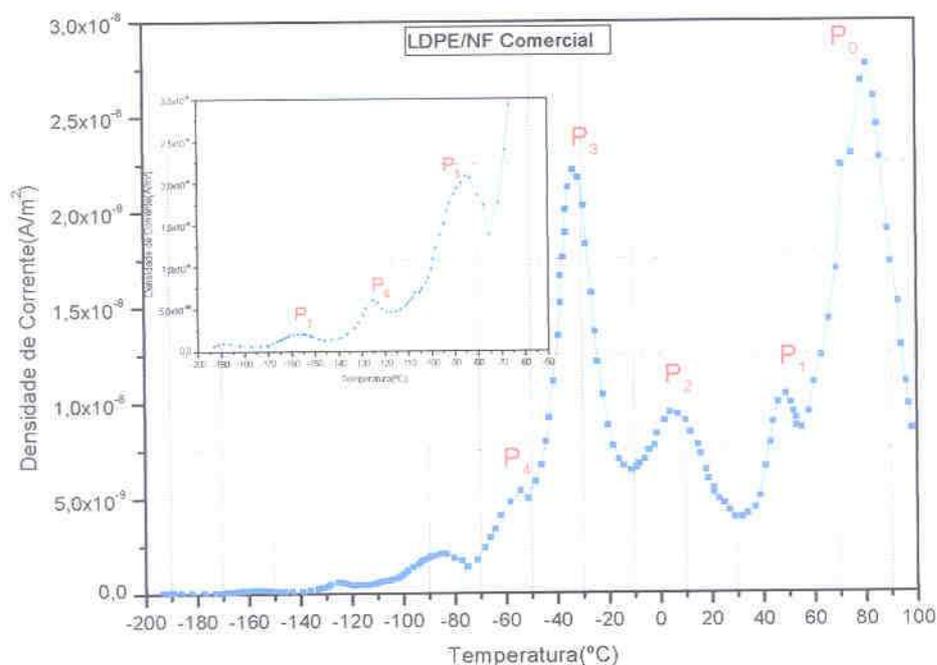


Figura 5.2. Termograma representando a densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada amostra LDPE com Negro de Fumo Comercial, com  $t_p = 1h$ ,  $E = 11,6 \text{ MV/m}$  e  $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

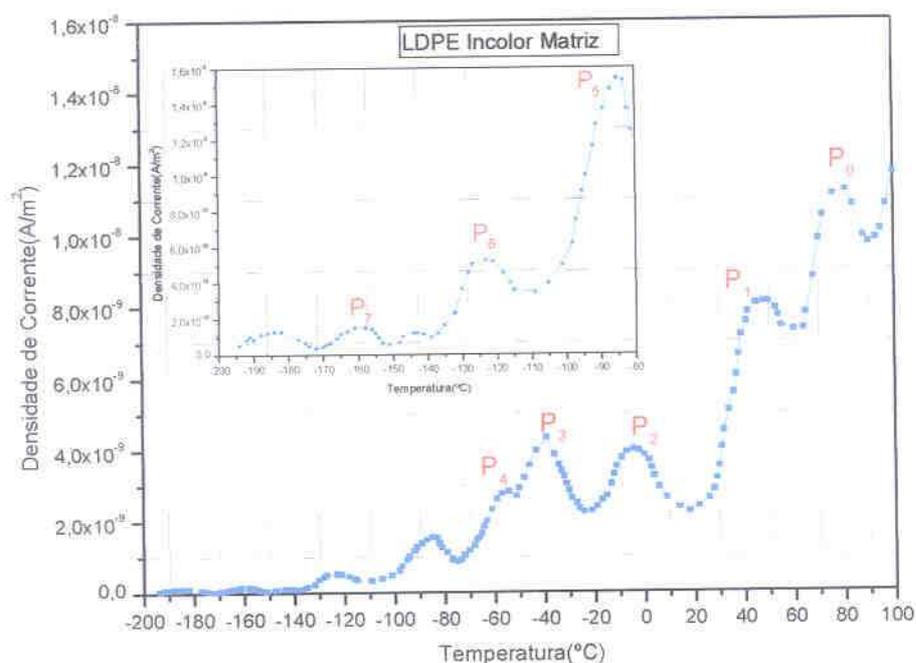


Figura 5.3. Termograma representando a densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada amostra LDPE Incolor Matriz, com  $t_p = 1h$ ,  $E = 11,6 \text{ MV/m}$  e  $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

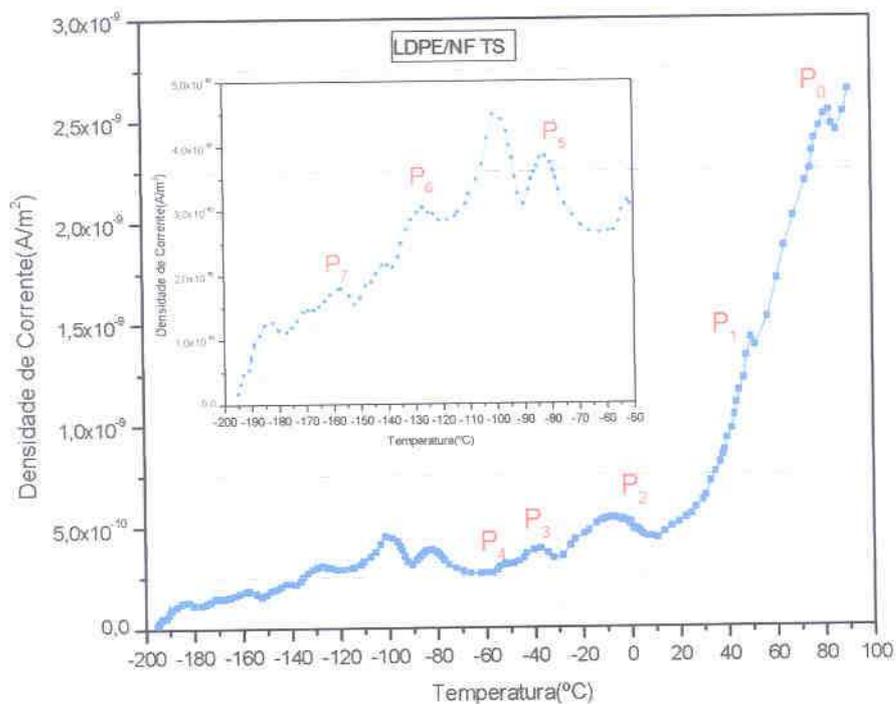


Figura 5.4. Termograma representando a densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada amostra LDPE com Negro de Fumo com Tratamento Superficial com  $t_p = 1h$ ,  $E = 11,6 \text{ MV/m}$  e  $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 5.1. Tabela representando os valores dos principais picos obtidos nos termogramas das amostras estudadas. Todos os valores da tabela estão representados na escala Celsius.

Amostra	LDPE Incolor Comercial	LDPE Incolor Matriz	LDPE NF Comercial	LDPE NF TS	Nome dos picos
-160 a -150	-158	-158	-155	-157	P <sub>7</sub>
-130 a -120	-124	-123	-125	-125	P <sub>6</sub>
-90 a - 80	-84	-84	-85	-82	P <sub>5</sub>
-60 a - 50	-53	-54	-54	-51	P <sub>4</sub>
-40 a - 30	-33	-33	-33	-37	P <sub>3</sub>
-10 a 10	-6	-4	7	-8	P <sub>2</sub>
40 a 60	50	48	49	50	P <sub>1</sub>
80 a 90	80	81	81	83	P <sub>0</sub>

Os principais picos mostrados pelo termograma do TSC, e apresentados na Tabela 5.1, denominados de P<sub>0</sub>, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub> e P<sub>7</sub>, podem ser atribuídos:

1 - P<sub>7</sub>, ocorre aproximadamente em -150 °C, segundo Laredo [49], representa uma resposta dielétrica à transição vítrea, sendo denominado de pré T<sub>g</sub>. Essa resposta tem sido atribuída à resposta dielétrica dos movimentos da região amorfa do material. Também se percebe que esta relaxação decresce com o aumento do grau de cristalinidade, reforçando a idéia de que esta resposta pode estar associada à região amorfa do material.

2 - O pico P<sub>6</sub> pode ser atribuído à primeira transição vítrea do material, estando na região de -120 °C. Laredo [49] retrata que este pico é atribuído à reorientação dos grupos polares laterais quando ocorrem os primeiros movimentos cooperativos ao longo da cadeia principal. Ward et al [78]

retratam que esta relaxação é altamente dependente do grau de cristalinidade do material, sendo pouco intensa a sua resposta à medida que a cristalinidade aumenta, sendo atribuída a pequenos movimentos conformacionais na fase amorfa, devido ao pouco volume livre do material nessa faixa de temperatura. Para Laredo [49], este pico estaria representando uma transição vítreo-borrachosa do material, sendo uma resposta das regiões amorfas do mesmo. Kwang Suck Suh [79] comenta que essa transição é composta por vários picos, com movimentos da cadeia principal com três a quatro segmentos através do movimento de virabrequim, na fase amorfa, também podendo ter sua origem ligada a defeitos na fase cristalina do material.

3 -  $P_5$  que ocorre na região de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , pode ser atribuído à transição vítrea propriamente dita. Essa transição estaria associada aos movimentos segmentais da cadeia que ocorrem nas regiões de interface, associadas com as cristalitas. Os picos que ocorrem abaixo da  $T_g$ , segundo Laredo [49] e Das Gupta [8] envolvem rotações simultâneas em torno de um a sete ligações, realizando um movimento de virabrequim. Esses movimentos seguramente requerem energias de ativação modestas, o que confirma os resultados obtidos, tabela 5.3. Segundo a revisão apresentada por Laredo [49], tanto os picos  $P_7$ ,  $P_6$ , como o  $P_5$ , são manifestações da transição vítrea. Segundo Kwang Suck Suh [79], a  $T_g$  pode ser associada a curtos movimentos segmentais, movimentos micro-brownianos das fases amorfas. Segundo Popli e Mandelkern [80] o pico  $P_2$  que ocorre próximo a  $0^\circ\text{C}$ , seria atribuído a movimentos segmentais dentro das regiões de interface. Segundo Laredo [49], também é atribuída à relaxação dipolar. Segundo Das Gupta [81] é devida ao movimento dos grupos laterais, sendo uma característica da região amorfa do material. Segundo McCrum [82] pode ser atribuída ao movimento de ramificações. Segundo Laredo [49], os picos  $P_4$  e  $P_3$  fornecem indicativos de que ambos fazem parte do processo de relaxação que culmina em  $P_2$ .

Segundo Stachursky e Ward [83], a relaxação mecânica atribuída a este pico é fortemente dependente do grau de ramificação do polímero, sendo atribuída ao movimento difusional dos segmentos das cadeias amorfas que possuem pontos de ramificação. Os pontos de ramificação aumentam consideravelmente o volume livre do material, facilitando os deslocamentos dos segmentos da cadeia.

4 -  $P_1$  e  $P_0$ , que ocorre na região de 50 °C e 80 °C, fazem parte de uma ampla transição na região de alta temperatura. O pico  $P_1$  poderia ser atribuído ao movimento de cadeias na região amorfa entre lamelas na região interesferulítica e o pico  $P_0$ , poderia ser atribuído ao movimento inteiro das cadeias na região intraesferulítica [82]. Tanaka et al [84] associam essa relaxação ao movimento interlamelar no contorno de grão, ou um deslizamento no contorno de grão segundo MacCrum [82]. Segundo Laredo [49] e Kwang Suck Suh [79], além dos mecanismos acima, já existem indícios que pode estar associada a espessura das cristalitas. O pico  $P_1$  estaria segundo Tanaka et al [84], associado aos movimentos intracristalinos e a resposta dielétrica pode ser atribuída a cargas espaciais ou íons injetados no material pelos eletrodos, durante o processo de polarização. Segundo Mizutani [85], a resposta dielétrica por volta de 50 °C é atribuída às cargas elétricas espaciais injetadas pelos eletrodos, como também pode sofrer uma contribuição de efeitos oxidativos do LDPE. Segundo Das-Gupta [81], pode ser atribuída ao movimento de cargas elétricas liberadas das suas armadilhas, anteriormente injetadas pelos eletrodos, movimento de homocargas injetadas pelos eletrodos, ou íons distribuídos não uniformemente, e ao movimento de heterocargas e reorientação dipolar. O pico  $P_0$  pode ser atribuído ao efeito de polarização nas interfaces amorfas cristalinas (Efeito Maxwell – Wagner). Sawa et al [81] relatam que os picos  $P_1$  e  $P_0$  na região de 80 °C pode ser atribuído à liberação de cargas da região cristalina - amorfa, injetadas pelos eletrodos durante a polarização.

Em trabalho realizado com análise dinâmico- mecânica (DMA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) sobre os materiais comerciais aqui discutidos, Wasilkoski [75] obteve os seguintes resultados através da técnica de DMA e DSC.

Para a região de  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  obteve o mecanismo de relaxação associado ao pico  $P_6$ , para a região de  $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$  obteve o mecanismo associado a relaxação do pico  $P_5$ , em aproximadamente  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  obteve o mecanismo de relaxação atribuído ao pico  $P_2$ . A aproximadamente  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  obteve o pico de relaxação  $P_1$ .

Em trabalho realizado por Mizutani [87], envolvendo um experimento com a amostra de LDPE bombardeada por raios-X, percebeu-se a presença de todos os picos nas regiões por nós observada. O experimento visava verificar os mecanismos elétricos responsáveis pelos picos. Constatou-se em função da técnica, que esses picos eram devidos a portadores de cargas presos em armadilhas nas bandas de valência ou condução. Assim, os picos  $P_7$ ,  $P_6$  e  $P_5$ , atribuídos a respostas mecânicas e dielétricas da transição vítrea do material, estariam também associados ao aprisionamento ou liberação de portadores de cargas. O pico  $P_2$ , estaria associado ao aprisionamento de portadores de cargas na região amorfa do material juntamente com os mecanismos anteriormente descritos. O pico  $P_1$  estaria associado ao aprisionamento de portadores de cargas nos contornos das regiões cristalinas e amorfas, e o pico  $P_0$  ao aprisionamento de portadores de cargas na região cristalina. Esses sítios de aprisionamento de portadores de cargas poderiam ser atribuídos a defeitos, como cavidades locais formadas próximas às cadeias moleculares, ou grupos de carbonilas presentes em função da oxidação do mesmo. Assim, pode-se concluir que os picos obtidos surgem em função de portadores de cargas presos em armadilhas, da reorientação dipolar e processos de relaxação mecânica, pois os movimentos de ordem mecânica, podem alterar a distribuição de dipolos elétricos, como sugere Das-Gupta [81]. Para as amostras que possuem negro de fumo, pode-

se dizer que mais uma componente colabora com a despolarização na região de alta temperatura. Como os agregados de negro de fumo possuem condutividade elétrica e permissividade elétrica diferentes da matriz, teremos caracterizado o efeito Maxwell-Wagner nesta interface, aumentando a intensidade da corrente de despolarização na região de alta temperatura, isto pode ser percebido nos termogramas das Figuras 5.6 e 5.7 onde tem-se a comparação entre o LDPE/NF com suas matrizes. Segundo Kwang Suck Suh [79], os picos que surgem entre  $-70^{\circ}\text{C}$  e  $10^{\circ}\text{C}$  tratam-se de manifestações de um amplo pico de relaxação, que dependem fortemente do grau de ramificação das cadeias, sendo associada ao movimento da cadeia principal e dos pontos de ramificações. Grupos  $\text{C} = \text{O}$  podem também contribuir para este pico. Assim os picos  $P_4$  e  $P_3$  podem ser tratados como manifestações primárias da transição indicada pelo pico  $P_2$ .

A Tabela 5.2 a seguir, apresenta um resumo, das principais características discutidas.

Tabela 5.2. Resumo das principais características observadas nos termogramas das figuras 5.1 a 5.4.

Pico	Possíveis causas mecânicas	Observação	Referencia
P <sub>7</sub>	Movimentos atribuídos a região amorfa do material, com origem nas zonas interfaciais, sendo associado ao grau de cristalinidade do material. Atribuído a manifestações ligadas a transição vítrea, bem como a portadores de cargas elétricas presos a armadilhas, em bandas de valência ou condução. Tem sido denominada de sub- $\gamma$ .	Todos os três picos fazem parte de uma ampla transição, que culmina na transição vítrea do material	[49], [87]
P <sub>6</sub>	Reorientação de grupos polares laterais em função dos primeiros movimentos cooperativos da cadeia principal, pequenos movimentos conformacionais na fase amorfa. Movimentos segmentais (3 a 4 ligações) da cadeia principal (movimento de virabrequim). Pode ser atribuída a defeitos da fase cristalina do material, bem como a portadores de cargas elétricas presos a armadilhas, em bandas de valência ou condução. Tem sido denominada de transição $\gamma$ .		[49, 78, 79] [87]
P <sub>5</sub>	Curtos movimentos segmentais da cadeia principal em regiões de interface, associadas às cristalitas, rotação envolvendo de 1 a 7 ligações (virabrequim). Movimentos micro-brownianos das fases amorfas. Também tem sido atribuída bem a portadores de cargas elétricas presos a armadilhas, em bandas de valência ou condução. Tem sido atribuída à transição vítrea.		[8] [49] [79] [87]
P <sub>4</sub>	É associado ao movimento da cadeia principal e de seus pontos de ramificação. A presença de grupos C=O, também contribui para o movimento, bem como a portadores de cargas elétricas presos a armadilhas, em bandas de valência ou condução.	Todos os três picos fazem parte de uma ampla transição, que culmina na transição $\beta$ do material	[79] [87]
P <sub>3</sub>	É associado ao movimento da cadeia principal e de seus pontos de ramificação. A presença de grupos C=O, também contribuem para o movimento, bem como a portadores de cargas elétricas presos a armadilhas, em bandas de valência ou condução.		[79] [87]
P <sub>2</sub>	Movimentos segmentais nas regiões de interface, sendo uma relaxação dipolar de grupos laterais, Movimentos segmentais das cadeias amorfas do material e movimento das ramificações, sendo altamente dependente do grau de ramificação. Normalmente tem sido denominada de transição $\beta$ .		[49] [80-83] [87]
P <sub>1</sub>	Movimentos de cadeias na região amorfa do material (região interesferulítica). Fundamentalmente ocorre devido ao movimento de portadores de cargas, bem como reorientação dipolar.	Os dois picos fazem parte de uma ampla transição, na região de alta temperatura	[49] [70] [79] [81 - 87]
P <sub>0</sub>	Movimentos inteiros das cadeias na região intraesferulítica, no contorno de grãos. Pode ser atribuído ao efeito da despolarização interfacial, liberação de portadores de cargas presos a armadilhas.		[49] [70] [79] [81 - 87]

### 5.2.2 - ESTUDO COMPARATIVO DAS AMOSTRAS COMERCIAIS

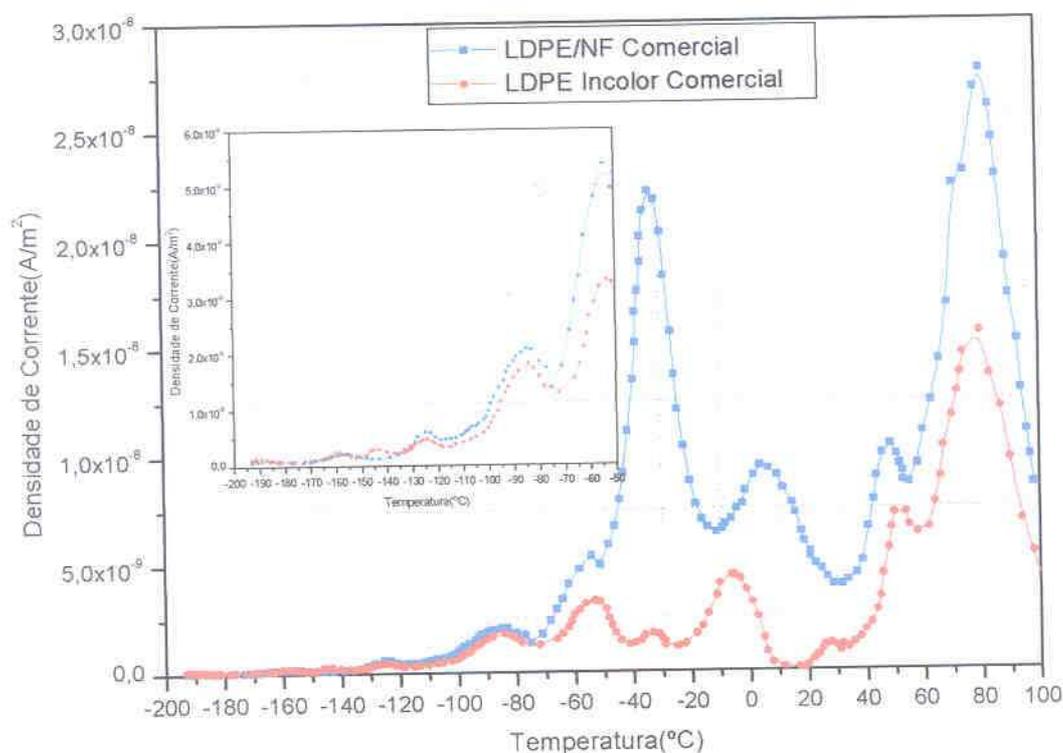


Figura 5.5. Comparação entre as densidades de corrente termicamente estimuladas das amostras comerciais com  $t_p = 1h$ ,  $E = 11,6 \text{ MV/m}$  e  $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

No termograma da Figura 5.5, nota-se que os principais picos de relaxação, ocorrem basicamente nas mesmas regiões de temperatura. A grande diferença entre as densidades de corrente de despolarização pode ser atribuída à adição do negro de fumo, pois o LDPE usado na confecção das duas amostras é o mesmo. Nota-se que a diferença mais acentuada ocorre acima da transição vítrea. Este fenômeno poderia estar associado ao aumento do volume livre da fase amorfa, que permitiria uma maior liberdade para a desorientação dos grupos polares presentes nos agregados do negro de fumo. Este fato levaria a uma maior quantidade de dipolos relaxando em

um menor intervalo de tempo, provocando uma intensidade de corrente de despolarização mais acentuada, como observado, podendo também estar associado com liberação de portadores de carga. Outro possível fator seria um menor livre caminho médio para o processo de condução entre os agregados de negro de fumo presentes. Com relação à cristalinidade dos materiais, esta aparentemente não teria papel importante, pois os dois materiais apresentam basicamente o mesmo grau de cristalinidade.

### 5.2.3 - ESTUDO COMPARATIVO DAS AMOSTRAS LDPE INCOLOR MATRIZ E LDPE COM NEGRO DE FUMO TRATADO SUPERFICIALMENTE.

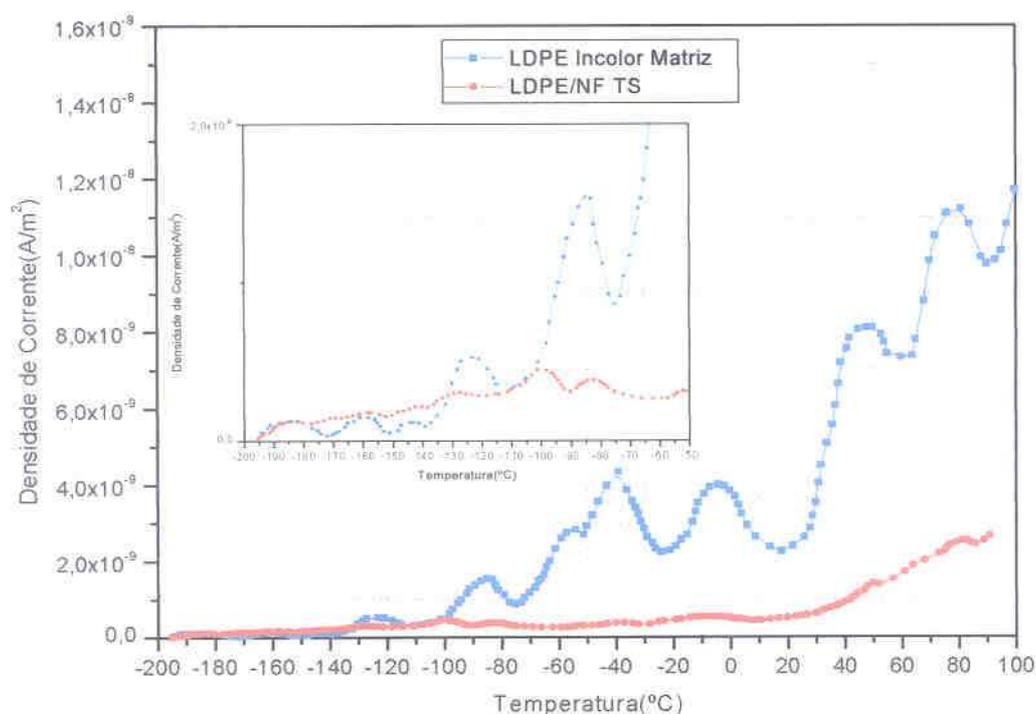


Figura 5.6. Comparação entre as densidades de corrente termicamente estimuladas das amostras LDPE Incolor Matriz e LDPE com Negro de Fumo Tratado Superficialmente com  $t_p = 1h$ ,  $E = 11,6 \text{ MV/m}$  e  $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O gráfico da Figura 5.6 mostra que o negro de fumo com tratamento superficial oxidativo reduz a intensidade da corrente de despolarização, quando comparado à sua matriz. Essa redução somente pode ser justificada pela presença do negro de fumo, que de alguma forma reduz a intensidade dos mecanismos que relaxam. Pode-se extrapolar dizendo que isto ocorre em função de uma melhor distribuição e dispersão do negro de fumo, como pode ser visto no MEV realizado sobre as amostras estudadas, na Figura 5.7.

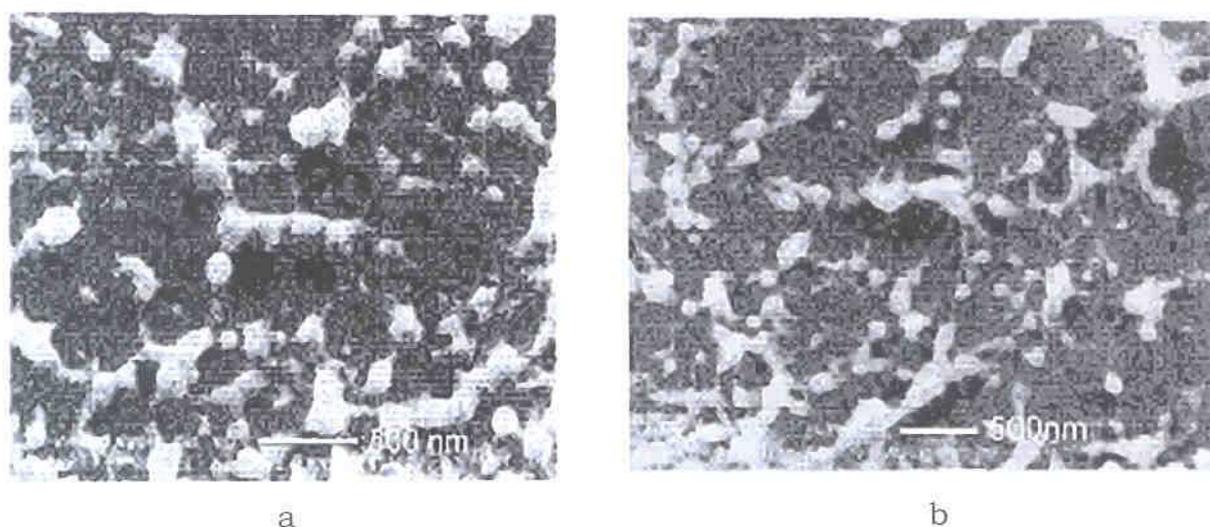


Figura 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em (a) Compósito LDPE com Negro de Fumo Comercial ( tamanho médio 210nm). Em (b) Compósito LDPE com Negro de Fumo Tratado Superficialmente ( tamanho médio 100nm ) [52]

A granulometria das partículas de negro de fumo após o tratamento superficial sofrem um acentuado decréscimo, aumentando a área superficial das partículas o que melhora o contato destas com a fase amorfa. Estes elementos são responsáveis pela melhor dispersão e distribuição do negro de fumo, na fase amorfa. A melhor dispersão e distribuição do negro de fumo, causa um melhor empacotamento da fase amorfa, reduzindo a contribuição dos mecanismos de relaxação mecânica (mobilidade), diminuindo o número

de armadilhas para portadores de cargas (menor grau de defeitos interfaciais). A redução do grau de cristalinidade do compósito em relação à sua matriz tem uma compensação. A melhor distribuição e dispersão do negro de fumo com tratamento superficial implica numa melhor homogeneização ( redução de imperfeições e defeitos) e distribuição dos cristais formados [61], o que implicaria numa menor quantidade de armadilhas para portadores de cargas, como também aumentaria o livre caminho médio nos processos de condução entre os agregados. Na região de baixa temperatura, até aproximadamente a  $T_g$ , percebe-se que o compósito apresenta em média, uma densidade de corrente ligeiramente superior à sua matriz, podendo ser este fato atribuído à condução entre os agregados e à armadilhas atribuídas às imperfeições agregado-amorfo.

#### **5.2.4 - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS AMOSTRAS DE LDPE INCOLOR**

Na Figura 5.8, o termograma comparativo entre os LDPE sem negro de fumo mostra uma pequena diferença, podendo esta ser atribuída ao grau de cristalinidade dos materiais. O material comercial apresenta um grau de cristalinidade inferior ao material comercial usado como matriz. Pode-se notar que o material com menor grau de cristalinidade, apresenta maiores respostas de corrente elétrica na região de baixa temperatura, pois nessa região prevalecem os mecanismos que relaxam de forma dependente do grau de cristalinidade, como já discutido. Na região de alta temperatura, como aparecem as respostas também ligadas a fase cristalina do material,

percebe-se que o LDPE matriz responde com maior intensidade de densidade de corrente de despolarização, que pode ser visto, comparando as áreas sob a curva dos dois termogramas na região discutida.

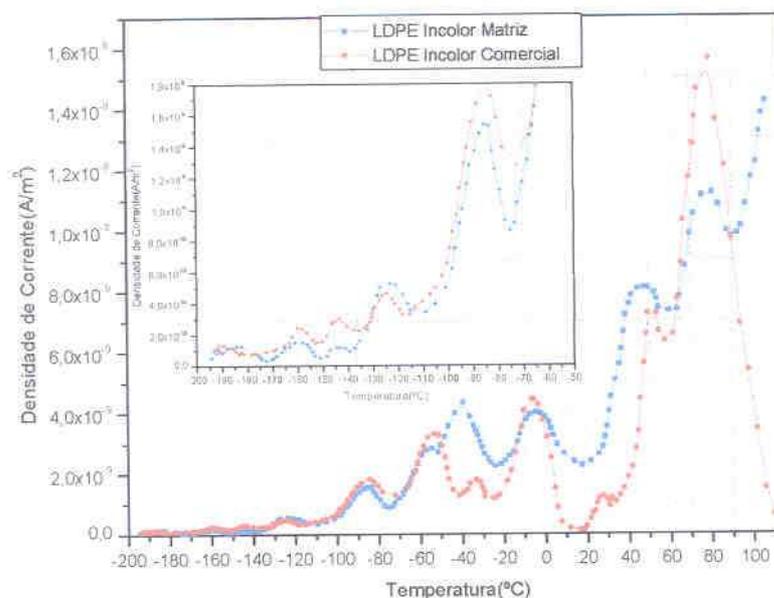


Figura 5.8. Comparação entre as densidades de corrente termicamente estimuladas das amostras de LDPE Incolor com  $t_p = 1h$ ,  $E = 11,6 \text{ MV/m}$  e  $T_p = 50 \text{ °C}$ .

### 5.2.5 - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS MATERIAIS COMPÓSITOS DE LDPE/NF

O cálculo da energia de ativação dos principais picos obtidos nos termogramas de TSC, tabela 5.1, foi realizado sobre os valores dos picos isolados.

A tentativa de isolar os picos obtidos a partir do termograma geral, consiste em polarizar a amostra na temperatura do pico. Para tal resfria-se ou aquece-se a amostra até a temperatura desejada, mantendo esta constante durante a polarização, por um tempo de 30 min sob um campo de 11,6 MV/m., com as amostras na seqüência sendo resfriadas até a temperatura de  $-194^{\circ}\text{C}$ , a seguir despolarizadas e depois aquecidas a uma taxa constante. A partir dos picos isolados, utilizou-se o método de cálculo sugerido por Qing-quan Lei et al [88]. Este mesmo método foi utilizado para calcular os valores da energia de ativação em halogenetos [89]. Neste trabalho Robert. R utilizou o método da elevação inicial da corrente elétrica. Neste método, toma-se a corrente elétrica desde o início da subida do pico até a corrente máxima do pico, e linearizam-se os valores de corrente obtendo uma reta. O coeficiente angular da reta é proporcional a energia de ativação, da qual tira-se também o tempo de relaxação (equações 3.27 e 3.25) Os resultados obtidos pelos dois métodos são totalmente coerentes, assim, optou-se por utilizar o método sugerido [88], pois é extremamente prático e rápido para obtermos uma estimativa dos valores de energia de ativação e tempos de relaxação. O método e o modelo matemático usado nos cálculos, é apresentado no apêndice I. Para os principais picos obtidos, os resultados de energia de ativação e tempos de relaxação são apresentados na tabela 5.3.

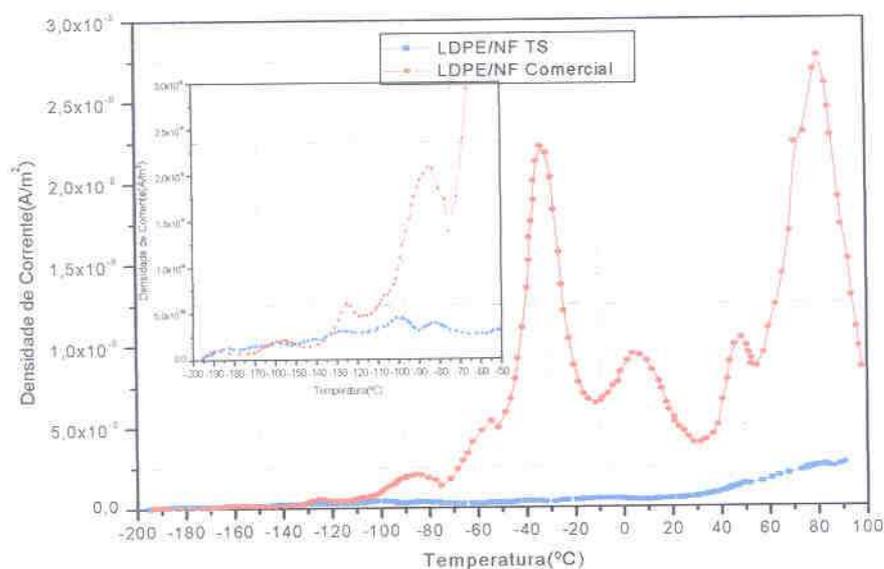


Figura 5.9. Comparação entre as densidades de corrente termicamente estimuladas das amostras com Negro de Fumo com  $t_p = 1h$ ,  $E = 11,6 \text{ MV/m}$  e  $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 5.3. Resultados das energias de ativação e tempos de relaxação obtidos para as amostras de LDPE/NF Comercial e com Tratamento Superficial Oxidativo.

Temperatura Média(°K)	LDPE NF Comercial		LDPE NF TS	
	Energia de Ativação(eV)	Tempo de Relaxação(s)	Energia de Ativação(eV)	Tempo de Relaxação(s)
117	0,10	7,73E-03	0,11	1,42E-03
148	0,16	3,50E-04	0,17	1,33E-04
190	0,17	5,17E-03	0,19	1,42E-03
221	0,33	4,98E-06	0,31	8,02E-06
238	0,37	2,68E-06	0,35	9,00E-06
273	0,45	1,23E-06	0,40	1,01E-05
323	0,90	1,22E-12	0,87	1,02E-12
355	1,02	3,03E-12	0,98	2,56E-12

Uma estimativa com a teoria de propagação de erros sobre os cálculos da energia de ativação e tempo de relaxação foi realizada. O resultado obtido para o erro padrão propagado foi da ordem de 0,1%. Os valores das energias de ativação obtidos são semelhantes aos valores retratados pela bibliografia [81, 87].

Para as amostras dos compósitos com negro de fumo tratado superficialmente e comercial, o gráfico da Figura 5.8 apresenta o resultado obtido. Gráficos das distribuições da energia de ativação e de tempos de relaxação, em função da temperatura para os compósitos com negro de fumo, estão representados nas Figuras 5.10 e 5.11 respectivamente.

Percebe-se nos gráficos das Figuras 5.10 e 5.11, que a distribuição das energias de ativação em função da temperatura para os dois compósitos segue uma mesma tendência. Essa tendência se assemelha muito à representada por Stephen H. Carr [6] para poly(bisphenol A Carbonato), obtida por Aoki em 1976.

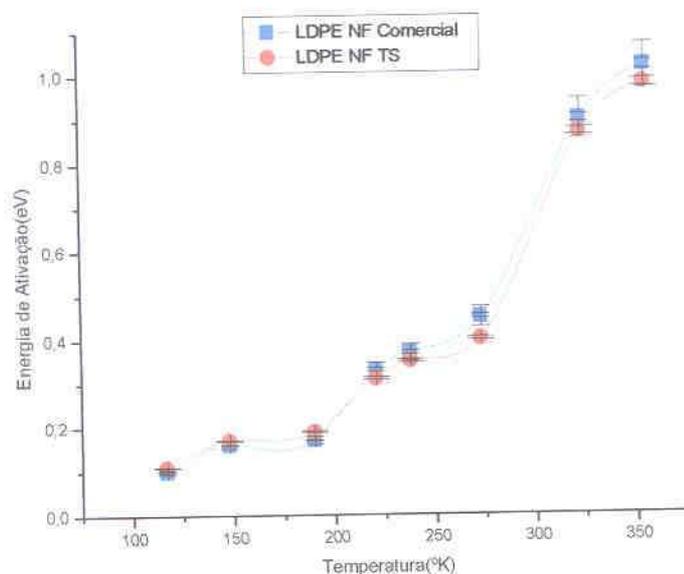


Figura 5. 10. Gráfico de correlação entre das energias de ativação para os compósitos com negro de fumo.

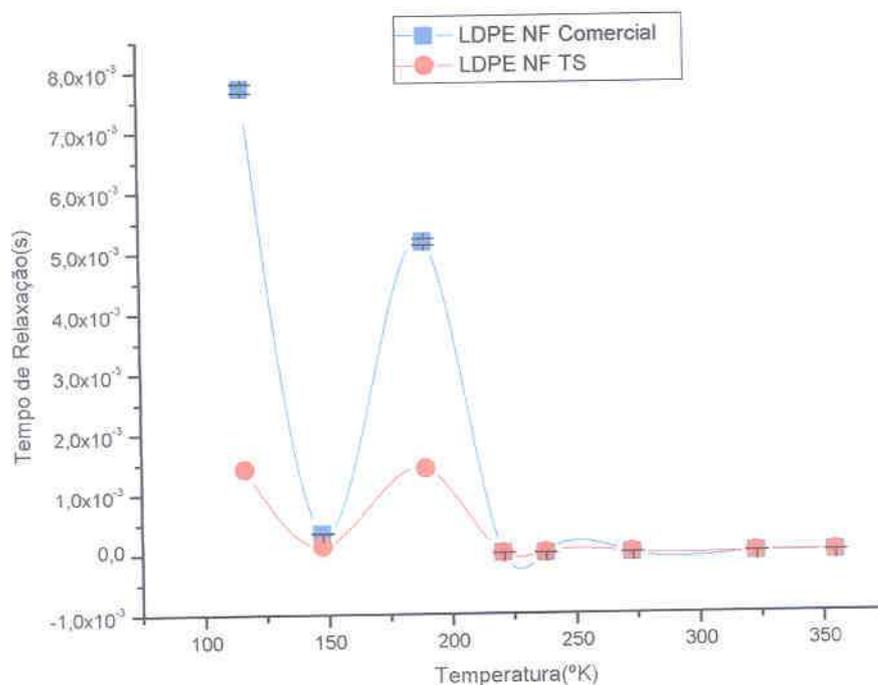


Figura 5.11. Gráfico de correlação entre os tempos de relaxação para os principais picos obtidos para os compósitos com negro de fumo.

Percebe-se que na região de temperaturas abaixo da  $T_g$ , as energias de ativação apresentam-se aproximadamente iguais, onde tem-se movimentos moleculares limitados pelo pouco volume livre do material, e prováveis respostas da liberação de portadores de carga presos a armadilhas que são térmicamente ativados por baixos valores de energias térmicas, como discutido anteriormente. Na região da transição vítrea do material, nota-se um aumento na energia de ativação. Nessa região ocorre um aumento de volume livre do material, permitindo a cooperatividade de vários movimentos, ocorrendo uma reorganização molecular em longa escala, e simultaneamente, um provável rompimento dos canais de condução entre os agregados de negro de fumo. Este rompimento entre os canais de condução,

pode ser interpretado como um aumento na profundidade das barreiras de potencial, exigindo uma maior energia de ativação para que ocorra a liberação dos portadores de carga. Na região de alta temperatura, novamente verifica-se um salto nos valores das energias de ativação. Isto provavelmente se deve aos fenômenos de polarização interfacial amorfa-cristalina e amorfa - agregado negro de fumo, associado aos movimentos moleculares típicos desta faixa de temperatura, além da liberação de portadores de carga antes presos a armadilhas e relaxações dipolares.

O gráfico representado na Figura 5.10 mostra três regiões distintas de energias de ativação: a região até a transição vítrea, a região entre a transição vítrea e a normalmente denominada  $\beta$  ( Pico  $P_2$  ) e a região de alta temperatura, acima do pico  $P_2$ . Esta observação é interessante, pois parece reforçar as sugestões de vários autores, anteriormente discutidas, que os picos que surgem abaixo da  $T_g$ , estão todos associados à  $T_g$  propriamente dita, bem como os picos que surgem entre a  $T_g$  e a transição  $\beta$  ( Pico  $P_2$  ) fazem parte da transição  $\beta$ , o mesmo ocorrendo para os picos  $\alpha$  e  $\alpha'$  na região de alta temperatura, fato esse observado através da análise da amostra por DMA, como discutido por Wasilkoski [75].

A existência de vários tempos de relaxação muito próximos, fazendo parte das amplas transições, pode ser considerado como um indicativo da existência de mecanismos de transição que são ligeiramente alterados pela mudança de sua vizinhança, ou seja, uma interação entre o sistema que está transicionando e suas moléculas vizinhas.

Nos gráficos das Figura 5.11 e 5.12, percebe-se uma mesma tendência para o tempo de relaxação dos dois compósitos estudados. Esta tendência pode ser um indicativo de que os mecanismos que relaxam nos compósitos são semelhantes.

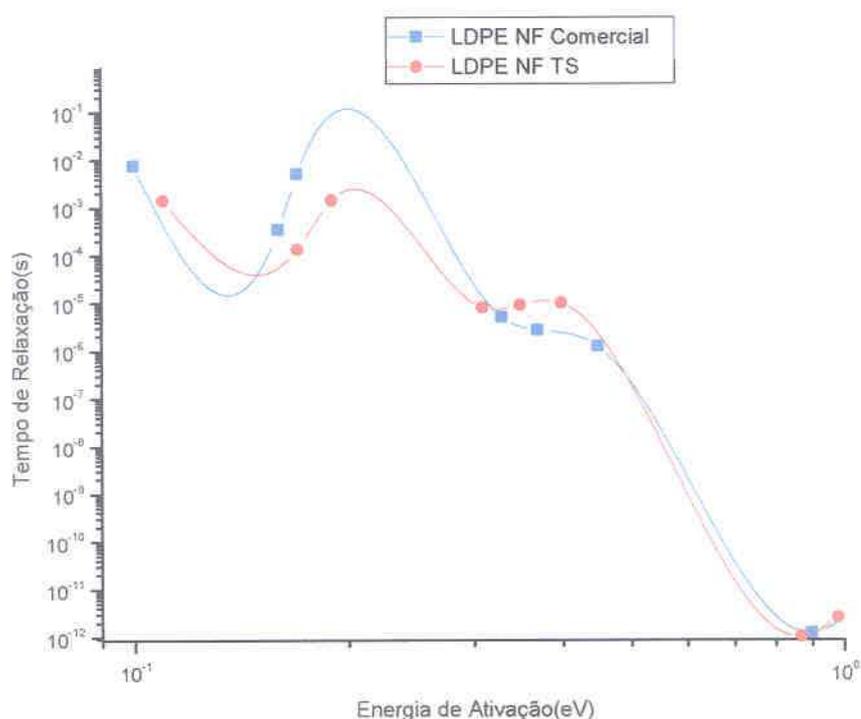


Figura 5.12. Gráfico de correlação do tempo de relaxação em função da energia de ativação para os principais picos obtidos para os compósitos com negro de fumo.

Como discutido anteriormente, as energias de ativação e tempos de relaxação são determinados em função da temperatura máxima do pico, assim pode-se estimar este mecanismo estudado. Neste trabalho, percebeu-se a dificuldade de isolar-se experimentalmente os picos identificados através do termograma geral. A cada pico que buscava-se isolar, percebia-se o desdobramento em outros picos. O fato observado vem confirmar o exposto anteriormente, de que numa mesma região de transição os muitos picos encontrados em temperaturas não características, fazem parte de um amplo pico de transição. Várias técnicas para a separação dos picos vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos, objetivando caracterizar com uma maior perfeição os mecanismos que compõem uma relaxação complexa como ocorre com os polímeros.

Com relação aos resultados obtidos, percebe-se que para a faixa até a transição vítrea do material, a resposta obtida refere-se possivelmente à relaxação vinda de cargas espaciais ( $f \approx 100\text{Hz}$ ). Na região associada aos mecanismos da relaxação  $\beta$  ( $f \approx 10^6\text{ Hz}$ ), tem-se indicativos da predominância da relaxação dipolar. Para a região de alta temperatura a frequência obtida é da ordem de ( $f \approx 10^{12}\text{ Hz}$ ) predominando mecanismos de relaxação iônica.

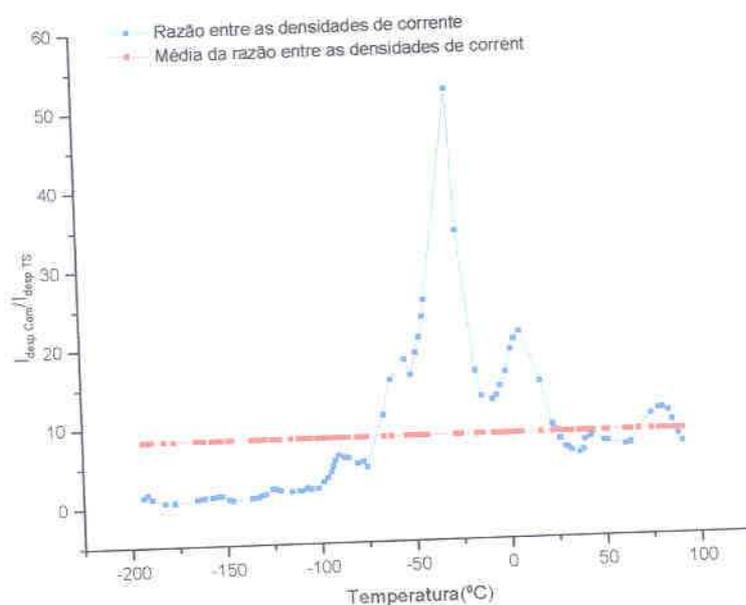


Figura 5.13. Gráfico representando a razão entre as densidades de corrente de despolarização termicamente estimuladas dos compósitos.

Observando-se o gráfico da Figura 5.9 que compara os compósitos com negro de fumo, percebemos uma razão média entre as correntes de despolarização é de uma ordem de grandeza. O gráfico da Figura 5.13, mostra que esta razão tem um valor máximo na região próxima a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , atingindo um pico aproximadamente 55 vezes mais intenso para o compósito comercial.

Comparando-se a matriz incolor com o compósito com negro de fumo tratado superficialmente, Figura 5.7, esta razão é da ordem média de 5 vezes maior para a matriz, com um pico ocorrendo por volta de  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  aumentando de 11 vezes em relação ao compósito com negro de fumo tratado superficialmente, que é visualizado no gráfico da Figura 5.14. Nessa região prevalecem os mecanismos associados à relaxação dipolar demonstrando, portanto ser menos intensa a resposta do material com o negro de fumo tratado superficialmente, pois este possui uma quantidade de grupos polares menor em função do tratamento superficial sofrido. Também a blindagem promovida pelo tratamento superficial no negro de fumo, provavelmente reduz os mecanismos que respondem ao serem termicamente estimulados (liberação dos portadores de cargas), considerando-se os agregados como sítios de armadilhas. Fenômeno semelhante ocorre na região de alta temperatura (em média 10 vezes menor), mostrando que o negro de fumo tratado superficialmente apresenta uma condutividade elétrica menor, nesta região como discutido por Menezes [52]. Esta é uma característica desejável em materiais dielétricos usados para isolamento. A diferença entre os materiais com negro de fumo pode ser explicada como uma função do tratamento superficial do negro de fumo.

Outra componente importante, na região de alta temperatura, é a injeção de cargas espaciais pelos eletrodos durante o processo de polarização [81]. No caso do LDPE com negro de fumo comercial, poderia-se dizer que os agregados dispersos pela matriz podem se comportar como armadilhas para as cargas elétricas injetadas. Iniciando-se o processo de aquecimento na região de alta temperatura, as cargas presas em armadilhas na matriz e distribuições de cargas interfaciais (agregado - fase amorfa, fase cristalina - amorfa) e nos agregados são liberadas, respondendo com uma corrente elétrica no circuito externo.

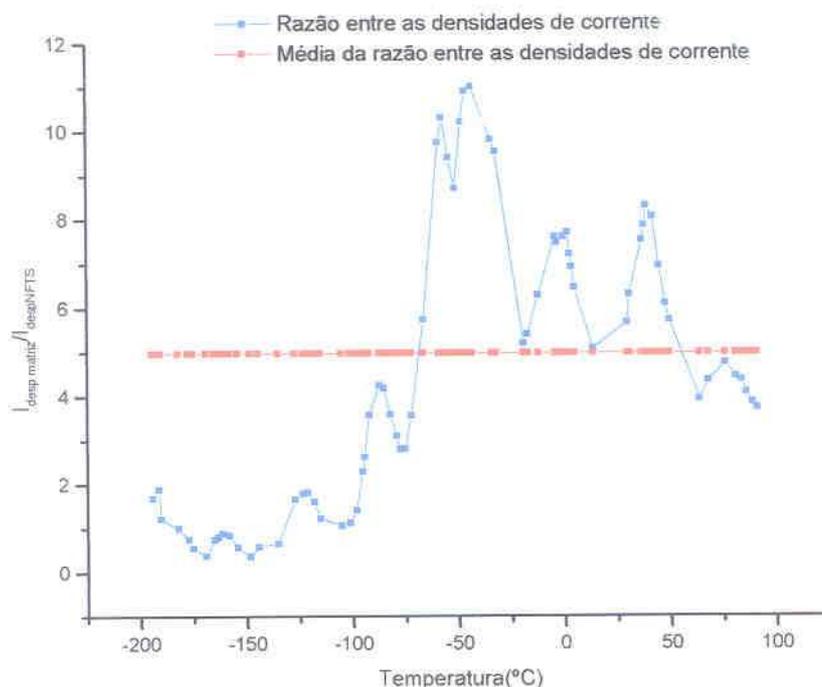


Figura 5.14. Gráfico representando a razão entre as densidades de corrente de despolarização termicamente estimuladas da matriz incolor e do compósito com negro de fumo tratado superficialmente.

Outra componente pode ser associada à condução no material, que é a condução entre agregados por efeito de tunelamento, que poderia ser facilitado pela energia térmica fornecida ao sistema.

No caso do negro de fumo tratado superficialmente, o tratamento superficial cria uma forma de “blindagem elétrica” nos agregados, reduzindo os processos de condução entre estes, e o número de grupos polares nos agregados. A melhor distribuição e dispersão dos agregados cria uma situação onde o livre caminho médio para a condução aumenta, diminuindo a intensidade da corrente de despolarização. Em função da melhor distribuição e dispersão dos agregados de negro de fumo, uma considerável redução na formação de armadilhas para portadores de cargas ocorre,

reduzindo a condutividade elétrica do material em até duas ordens de grandeza, como discutido por Menezes [52].

Pode-se extrapolar, dizendo que a intensidade de corrente de despolarização está associada aos vários mecanismos anteriormente discutidos, e que não é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material. Isto está fortemente justificado nos termogramas obtidos, e nas medidas do grau de cristalinidade das amostras. Nos termogramas das Figuras 5.6, 5.8, 5.9 e 5.10 onde são mostradas comparações entre as intensidades de corrente de despolarização, percebe-se que no caso dos materiais comerciais, onde o grau de cristalinidade é aproximadamente o mesmo, tem-se uma intensidade de corrente de despolarização superior para o material com negro de fumo, podendo essa diferença ser atribuída somente à presença do negro de fumo, como já discutido. No caso das amostras matriz incolor e o seu compósito com negro de fumo tratado superficialmente, a matriz (incolor), que possui maior grau de cristalinidade, tem maior densidade de corrente de despolarização.

## CONCLUSÕES

O desenvolvimento do equipamento para realizar medidas de Corrente Termicamente Estimulada apresentou desempenho satisfatório, no entanto há necessidade de realizar-se algumas alterações referentes ao controle automatizado da temperatura, bem como ampliar as faixas de taxas de aquecimento, principalmente aquelas abaixo de 5 °C/min. O sistema possui excelente desempenho em alto vácuo, trabalhando durante todo o experimento com vácuo da ordem de  $10^{-7}$  torr, abrangendo uma faixa de temperatura de -194 °C a 200 °C.

No estudo referente à comparação do comportamento do compósito LDPE com negro de fumo comercial e negro de fumo tratado superficialmente através da técnica do TSC, verificou-se que o comportamento do material comercial apresenta maior intensidade de corrente de despolarização termicamente estimulada, podendo ser atribuída à sua granulometria, a qual prejudica uma melhor dispersão e distribuição do agregado na matriz incolor, bem como aparenta aumentar consideravelmente o número de armadilhas para portadores de cargas.

Para o caso do compósito com o negro de fumo tratado superficialmente, verifica-se que a melhor granulometria implica numa melhor dispersão e distribuição dos agregados na matriz incolor, o que resulta numa homogenização no tamanho dos cristais e sua melhor distribuição na matriz. A melhor dispersão dos agregados diminui consideravelmente o número de armadilhas para portadores de carga, e aumenta o livre caminho médio no processo de condução, como também possivelmente reduz a possibilidade de movimentos das cadeias. Esta última observação deve ser estudada futuramente, alterando-se os percentuais de negro de fumo na matriz.

Possivelmente, estes fenômenos são responsáveis pela redução da intensidade de corrente elétrica termicamente estimulada do material.

Outro fator importante, referente a melhor dispersão e distribuição dos agregados, é a menor mobilidade das cadeias da fase amorfa, reduzindo os efeitos da relaxação mecânica.

O grau de cristalinidade das amostras, não afetou consideravelmente a intensidade das correntes de despolarização. As conseqüências desta observação requerem mais estudos, o que será realizado futuramente.

Podê-se constatar que durante as tentativas de isolar-se experimentalmente os picos, houve dificuldade de consegui-los com os materiais estudados. Este fato é retratado amplamente na bibliografia, que sugere várias técnicas, as quais futuramente serão aplicadas. Destes experimentos pode-se concluir, que realmente existem vários mecanismos que compõem os amplos picos de relaxação, e que são fortemente dependentes da temperatura em que a polarização é realizada, e da taxa de aquecimento. Pode-se intensificar o surgimento de alguns mecanismos, bem como inibir a resposta de outros, porém é muito clara a resposta do material em regiões características. Destas observações, pode-se concluir que os vários tempos de relaxação próximos, podem ser um indicativo da existência de mecanismos de transição alterados pela interação com seus vizinhos, que sofrem mudanças. Esta observação é coerente com medidas obtidas para o LDPE através do DMA.

Atualmente existem trabalhos no sentido de desvendar-se os mecanismos que compõem os principais picos, através de métodos numéricos, tal como o método de Monte Carlo. Estes métodos permitem a desconvolução de um pico em quantos picos se desejar, desde que estejam naturalmente dentro de um pico conhecido. Dos experimentos realizados, constatou-se que realmente existem vários mecanismos compondo estes picos, porém é extremamente difícil dizer quantos e quais são.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- 1 - Aperfeiçoamento do sistema de controle automático para as rampas de aquecimento;
- 2 - Adaptação de um sistema automático de purga de nitrogênio líquido;
- 3 - Aperfeiçoamento do sistema de dedo frio, para que possa-se ter possibilidade de outras taxas de aquecimento;
- 4 - Trabalhos com outros polímeros, tais como elastômeros (borracha natural);
- 5 - Estudos aprofundados sobre os métodos numéricos e modelos para análise dos termogramas de TSC;
- 6 - Verificar a influência do grau de cristalinidade dos materiais, sobre a intensidade de corrente de despolarização termicamente estimulada;
- 7 - Estudos referentes ao comportamento da relaxação das cadeias poliméricas, variando-se a concentração do negro de fumo na matriz

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Frei, H. and Groetzinger, G. **The Electrical Energy Released in Melting Waxes**. Physik Z, v. 37, p. 720 – 724, 1936.
- [2] Sessler, Gerhard M. **Electrets: Recent Developments**. Journal of Electrostatics., v.51-52, p.137-145, 2001.
- [3] Gross, B. **Electret Research ; Stages in Its Development**. IEEE Trans. Elect. Insul., v. EI-21(3), p. 249 - 269, 1986.
- [4] Bucci, C and Fieschi, R. **Ionic Thermoconductivity Method for the Investigation of Polarization in Insulator**. Physical Review Letters, v.12 p. 16 – 19, 1964.
- [5] Ferreira Leal, G.F. **Comparison of Thermally Stimulated Currents from Temperature-Dependent and Temperature-Independent Activation Energy Distributions**. Journal of Electrostatics, v. 50, p. 159-167, 2001
- [6] Stephen H. Carr. **Electrical Properties of Polymers**. Chapter 05, p. 215 – 240, Academic Press Inc, 1982.
- [7] **Electrets; Topics in Applied Physics**. Sprienger-Verlag, Second Edition, v. 33, 1987.
- [8] D.K.Das-Gupta. **Molecular processes in polymer electrets**. Journal of Electrostatics, v. 51-52, p. 159-166, 2001.

- [9] Gross.B. **The Electret**. *Endevouar*, v. 30, p. 115, 1971
- [10] Witold Brostow and Nandika A. D'Souza. **Experimental Determination of Phase Transitions using Thermally Stimulated Depolarization**. Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Toronto, 1997.
- [11] V.Hronsky and J. Murín. **Thermally Stimulated Depolarization and Mechanical Relaxation Study of Glass Transition in Polyvinylidene Fluoride**. *Acta Physica Slovaca*, v. 52 , n 02, p. 91-100 , 2002.
- [12] A. Boersma, J. van Turnhout and M. Wübbenhorst. **Dielectric Characterization of a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesteramide**. *Macromolecules*, v. 31, p. 7453-7460, 1998.
- [13] Gopi M. Venkatesh, Maria E. Barnett, Charles Owusu-Fordjour and Marc Galop . **Detection of Low Levels of the Amorphous Phase in Cristalline Pharmaceutical Materials by Thermally Stimulated Currents Spectrometry**. *Pharmaceutical Research*, v. 18, n. 01, 2001.
- [14] Eugen R. Neagu, Jose N. Marat-Mendes, Rodica M. Neagu and Dilip K. Das-Gupta. **Non-isothermal and Isothermal discharging currents in PET at Elevated Temperatures** . *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 4 , 1999.
- [15] E. Rysiakiewicz Pasek. **Studies of Water Absorbed in porous glasses by thermally stimulated current method**. *Journal of Electrostatics*, v. 51-52, p. 173-179, 2001.

- [16] A.S. Vatalis, A.Kanapitsas, C.G.Delides and P. Pissis. **Relaxation Phenomena and Morphology in Polymer Blends Based on Polyurethanes Investigated by Various Thermal Analysis Techniques.** *Thermochemica Acta* v. 372, p. 33-38 , 2001.
- [17] Nery Suarez, Stephen Brocchini and Joachim Kohn . **Study of Relaxation Mechanisms in Structurally Related Biomaterials by Thermally Stimulated Depolarization Currents .** *Polymer*, v. 42, p. 8671-8680 , 2001.
- [18] L.Goitiandia and A. Alegria. **Physical Aging of poly(vinyl acetate). A Thermally Stimulated Depolarization Current Investigation.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 287, p. 237-241, 2001.
- [19] Aurora Nogales and Bryan B. Sauer. **Cooperative Motions in PVC Studied by Thermally Stimulated Currents : Comparision with A.C. Dielectric Derivative Analysis.** *Journal Polymer Science Part B. Polymer Physics*, v. 37, p. 913-918 , 1998.
- [20] Marc Galop. **Food Characterization by Thermally Stimulated Current.** *Thermold Instruments for Thermal Analysis* , paper 003. Data de acesso 02/12/2001.
- [21] J.F. Mano and S. Lanceros-Mendez. **Simple versus Cooperative Relaxations in Complex Correlated Systems .** *Journal of Applied Physics.*, v. 89, n. 3 , 2001.

- [22] Yan-Zhen Wei and S. Sridhar. **A New graphical Representation for Dielectric Data.** Journal Chemical Physical, v. 99 ,n. 4, p. 3119-3124, 1993.
- [23] Norman L. Allinger, Michael P. Cava, Don C. De Jongh, Carl R. Johnson, Norman L. Stevens. **Organic Chemistry.** Worth Publishers, Inc, New York, 1976
- [24] Hall, Christopher. **Polymers Materials.** Macmillan Education, 2.ed.London, 1989.
- [25] William D. Callister, Jr. **Materials Science and Engeneering. On Introdition.** John Wiley&Sons, Inc Third Edition, 1994.
- [26] Mark E. Tuttle. **A Brief Introduction to Polymeric Materials.** Data de acesso 03/03/2002.
- [27] [www.iupac.org/publications/books/pbook/PurpleBook-C4](http://www.iupac.org/publications/books/pbook/PurpleBook-C4). Data de acesso 03/03/2002.
- [28]<http://abalone.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/struct/struct.htm> Data de acesso 23/04/2002.
- [29] Turner Alfrey and Edward F. Gurnee. **Polímeros Orgânicos.** Editora da USP,1971
- [30] Benard Lotz . **Phase Transitions and Structure of Crystalline Polymers.** [www.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/LotzC\(c\).pdf](http://www.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/LotzC(c).pdf) Data de acesso 23/04/2002.

- [31] Khoury & Passaglia. **Treatise on Solid State Chemistry**. Hannay Ed, Plenum, New York, v. 03, Chapter 06, 1976.
- [32] Sahori B. Yamaki, Andréa G. Pedroso e Teresa D. Z. Atvars. **O Estado Vítreo Dentro da Perspectiva do Curso de Graduação em Química (Físico - Química)**. *Química Nova*, Vol. 25, n. 2, 330-334, 2002.
- [33] J.van Turnhout. **Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets - A Study on Non isothermal Dielectric Relaxation Phenomena**. Printed By Krips Repro B.V, Meppel, 1972.
- [34] C.J. Dias. **Determination of a Distribution of Relaxation Frequencies Based on Experimental Relaxational Data**. *Physical Review B*, v. 53, n. 21, p. 14212 - 14222, 1996.
- [35] J.Menegotto, Ph.Demont and C. Lacabanne. **Secondary Dielectric  $\beta$ -Relaxation in Amorphous poly(ethylene terephthalate): Combined Thermally Stimulated and Isothermal Depolarization Current Investigations**. *Polymer*, v.42, p. 4375 - 4383, 2001.
- [36] D.K.Das-Gupta. **Polyethylene Structure, Morphology, Molecular Motion and Dielectric Behaviour**. *IEEE* May/June 1994, v. 10, n. 03.
- [37] Z.H.Stadurski and I.M.Ward.  **$\beta$  Relaxation in Polyethylene and Their Anisotropy**. *Journal Polymer Science Part A-2*, v. 06, p. 1817 - 1883, 1968.
- [38] R. Polpli, M. Glotin and L. Mandelkern. **Dynamical Mechanical Studies of  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation of Polyethylene**. *Journal Polymer Science*, v. 22, p. 407 - 448, 1984.

- [39] J.M.Gomez Fatou. **Ciencia Y Tecnologia de los Materiales Plasticos.** Revista de Plásticos Modernos, Volumen II, Madrid, 1990.
- [40] Anthony Barlow. **The Chemistry of Polyethylene Insulation.** IEEE Electrical Insulation Magazine Jan/Feb, v. 07, n. 01, p 08 – 19, 1991.
- [41] University of Nottingham School of Mechanical, Materials, Manufacturing&Management. **Polymer Engineering.** Review of Polymer Structure p 01 a 07, Data de acesso 23/03/2002.
- [42] Sperling, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science.** John Wiley & Sons, 2.ed New York, 1992.
- [43] Dilip K. Das-Gupta. **Dielectric and Related Molecular Processes in Polymers.** IEEE v. 08, n. 1 , February 2001.
- [44] Callister,Jr.,W.D. **Materials Science and Engineering.** John Wiley and Sons, 2 ed, New York, 1996.
- [45] Williams,D.J. **Polymer Science and Engineering.** Prentice-Hall ,New Jersey, 1971.
- [46] Schultz,J. **Polmer Materials Science.** Prentice-Hall, New Jersey, 1974.
- [47] Dorel Feldman and Alla Barbalata. **Synthetic Polymers, Technology, properties, applications.** Published by Chapman & Hall, Fisrt Edition, , London , 1986.

- [48] E. Laredo, A. Bello, M.C.Hernandez, M. Grimau y A. J. Muller. **Movimientos Moleculares a la Escala del Nanometro em Materiales Poliméricos**. [www.materia.coppe.ufrj.br/artigos/artigo10034/](http://www.materia.coppe.ufrj.br/artigos/artigo10034/) p. 01-09. Data de acesso 05/12/2001.
- [49] E.Laredo, N.Suarez, A. Bello, and L.Marquez. **The Glass Transition in Linear Low Density Polyethylene Determined by Thermally Stimulated Depolarization Currents** . Journal of Polymer Science, Part B, polymer Physics, v. 34, p.641-648, 1996
- [50] **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. 2<sup>nd</sup> Edition. 1997. Data de acesso 17/03/2002.
- [51] [www.columbianchemicals.com.br](http://www.columbianchemicals.com.br). Data de acesso 17/03/2002.
- [52] Menezes Aparecido Junior. **Estudo de efeito do tratamento superficial do negro de fumo no transporte iônico, nas propriedades mecânicas e térmicas e na condutividade elétrica volumétrica de materiais poliméricos compósitos base de polietileno de baixa densidade novos e envelhecidos**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Federal São Carlos, março de 2002.
- [53] Carbon Black. <http://enterprise.is.tcu.edu/~zerda/carbon.htm>. Data de acesso 17/03/2002.
- [54] J.M.Peña, N.S.Allen, M. Edge, C.M. Liauw and B.Valange. **Studies of Sinergism between Carbon Black and Stabilisiers in LDPE Photodegradation**. Polymer Degradation and Stability, v. 72, p.259-270, 2001.

- [55] R.J.Ramos. **Conductivity of Carbon Black – PE Composites as a Function of Temperature and UV Ageing.** IEEE Transactions and Dielectrics and Electrical Insulation, v. 07, n. 06, December 2000.
- [56] B. Xi and G. Chen. **Influence of Polymer Matrix on the PTC Properties of Carbon Black Composites.** IEEE 2001, 7<sup>th</sup> ICSD Eindhoven Netherlands, June 25 – 29, 2001.
- [57] C.Brosseau, F.Boulic, P.Quéfflec and A.Berounal. **Dielectric and Structural Properties of Polymer Carbon Black Composites.** IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, San Fransisco EUA October 20 – 23, 1996.
- [58] B.Xi and G.Chen. **The Mechanism of Electrical Conduction in PE/CB Composites.** IEEE Proceedings of 6<sup>th</sup> International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, June 21 – 26 2000 Xi'an Jiaotong University Xi'an China.
- [59] C.Brosseau, F.Boulic and A.Berounal. **Dielectric and Microestucture Properties of Polymer Carbon Black Composites.** IEEE Conference Record of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Montreal, Quebec, Canada, June 16-19, 1996.
- [60] S.S.Hamza. **The role of Carbon Black on the Elastic behaviour of EPDM/LDPE Blend.** Materials Lettters ,v. 30, p.152-155 , 1997.
- [61] Barlow A. **The Chemistry of Polyethylene Insulation.** IEEE Electrical Insulation Magazine, v.. 7 ,Nº 1, January/February, p. 9-19, 1991.

- [62] I. Balberg. **A Comprehensive Picture of the Electrical Phenomena in Carbon Black – Polymers Composites**. Carbon, v. 40, p. 139-143, 2002.
- [63] Maxwell, J.C. **A Treatise on Electricity and Magnetism**. 3 ed., New York, Dover, 1981.
- [64] Bartnikas, R. **Dielectrics and Insulators**. The Electrical Engineering Handbook, Edited by Richard C. Dorf Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
- [65] Roland Coelho. **Physics of Dielectrics for the Engineer-Fundamental Studies in Engineering 1**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1979.
- [66] Chen C. Ku and Raimond Liepins. **Electrical Properties of Polymers – Chemical Principles**. Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1987.
- [67] Derek D. Hass. **Dielectric Sensing of Ceramic Particle Suspensions**. M.S. Thesis, University of Virginia, 1996.
- [68] **Notas de aula da disciplina de Física de Dielétricos**, ministrada pelo Professor Dr. René Robert. Período 08/2001 a 12/2001.
- [69] F. Gutmann and L.E. Lyons. **Organic Semiconductors**. Wiley and Sons, New York – 1967.
- [70] E. Ieda, G. Cai, Y. Suzuoki and T. Mizutani. **Effects of Interfaces in Polymeric Insulating Composites**. Memoires of the Faculty of Engineering, Nagoya University, v. 38, n. 02, p.137 - 182, November 1986.

- [71] Donald A. Seanor. **Electrical Properties of Polymers**. Academic Press, Orlando Fla, 1982.
- [72] R.A.Swalier, **Thermodynamics of Solid**. John Willey & Sons Inc. New York, 1962, p 39 – 44.
- [73] A.R.Blythe, **Electrical properties of Polymers**, Cambridge University Press, Cambridge, 1980 p 44 – 47
- [74] E.N.Yeremin. **The Foundations of Chemical Kinetics**. Mir Publishers, Moscow, 1979, p 215-242.
- [75] Cleuza Maria Wasilkoski. **Caracterização do Polietileno de Baixa Densidade Através da Técnica de Análise Dinâmico – Mecânica e Comparação com a Análise por Impedância Dielétrica**. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2002.
- [76] T.Mizutani, T Tsukahara and M. Ieda. **The Effects of Oxidation on the Electrical Conduction of Polyethylene**. Journal Physics D: Appl. Phys, v. 13, p. 1673 - 1679, 1980.
- [77] Nicolao Jannuzzi . **Aplicacoes da Técnica de ITC a Problemas da Física de Sólidos**. Tese de Doutorado apresentada a escola de Engenharia de São Carlos , São Paulo, 1968.
- [78] Ward,I.M and Hadley,D.W. **Mechanical Properties of Solid Polymers**. John Wiley&Sons Ltd, England, 1993.
- [79] Kwang Suck Suh. **What is TSC**. IEEE, v. 08, n 06, p. 13 – 20, 1982

- [80] Popli.R, Glotin.M and Mandelkern.L. **Dynamical Mechanical Studies of  $\alpha$  and  $\beta$  Relaxations of Polyethylenes**. Journal of Polymers Science, Utah, John Wiley&Sons,v. 22 p. 407 - 448 , 1984.
- [81] D.K.das- Gupta and J.S.Duffy. **Thermal Current Transients in Polyethylene**. Journal of Electrostatics, v 14, p. 99-109 , 1983.
- [82] MacCrum, N.G, Read.B.E and Willians.G. **Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solid**. John Wiley&Sons Ltd, New York , 1967.
- [83] Stachurski.Z and H. Ward.  **$\beta$  Relaxations in Polyethylenes and their Anisotropy**. Journal of Polymer Science, v. 6, p. 1817 - 1833 , 1968.
- [84] Tanaka.A, Chang.E.P, Delf.B, Kimura.I and Stein.R.S. **Rheo-optical Studies of the Nature of the  $\alpha$ Mechanical Loss Mechanism of Polyethylene** Journal of Polymers Science, Polymers Physics v. 11 p. 1891-1939, 1973.
- [85] T. Mizutani, T.Tsukahara and M.Ieda. **Thermally Stimulated Currents in Oxidized Low Density Polyethylene**. Japanese journal of Applied Physics. V. 19, p. 2095-2098, 1980.
- [86] G.Sawa, M.Kawade,D.Lee and M.Ieda. **Thermally Stimulated Current from Polyethylene in High Temperatura Region**. Japanese Journal of Applied Physics ,v. 13, p. 1547-1553, 1974.
- [87] T. Mizutani, Y. Susuoki, and M.Ieda. **Thermally Stimulated Currents in polyethylene and ethylene-vinyl-acetate copolymers**. Journal of Applied Physics, v. 48,n. 6, p. 2408 - 2413, 1977.

[88] Qing. Q.L, Xuan.W and Yong.F. **A New method of auto-separating thermally stimulated current** .Journal Appl. Physics, v. 72 n. 9, p. 4254-4257 , November 1992.

[89] Rene Robert. **Relaxação Dielétrica em Halogenetos Alcalinos Dopados com Impurezas Divalentes** .Tese de Mestrado apresentada a Escola de Engenharia de São Carlos, USP - São Carlos, 1969.

## APÊNDICE I

### MODELO MATEMÁTICO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E TEMPO DE RELAXAÇÃO

O modelo matemático abaixo apresentado foi desenvolvido por Qing-quan Lei et al [ 88 ]

Supondo que a corrente termicamente estimulada possa ser escrita pela seguinte equação:

$$I = C' \exp \left[ - \left( \frac{A}{kT} \right) - D \int_{T_0}^{T} \exp \left( - \frac{A}{kT'} \right) dT' \right] \quad (\text{AI.1})$$

sendo  $C' = \frac{P_0 S}{\tau_0}$  e  $D = \frac{1}{h\tau_0}$

onde T é a temperatura absoluta, k a constante de Boltzmann e A a energia de ativação do mecanismo que relaxa. C' e D, são coeficientes independentes de T e A, porém dependem do modelo utilizado para a análise do TSC.

Substituindo  $T_p$  e  $I_p$ , que são respectivamente a temperatura e corrente do pico, e dois outros pontos próximos do lado esquerdo do pico  $T_i$  e  $I_i$ , tem-se substituindo em AI.1, tomando o logaritmo das duas expressões e subtraindo-as vem:

$$\ln \left( \frac{I_p}{I_i} \right) + \frac{A}{k} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_i} \right) = -D \int_{T_i}^{T_p} \exp \left( - \frac{A}{kT} \right) dT \quad (\text{AI.2})$$

Substituindo na equação AI.2  $x_p = \frac{A}{kT_p}$ ,  $x_i = \frac{A}{kT_i}$  e  $a_1 = \ln \frac{T_p}{T_i}$  tem-se:

$$\int_{T_i}^{T_p} \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) dT = \left(-\frac{A}{k}\right) \int_{x_i}^{x_p} \frac{1}{x^2} e^{-x} dx = \frac{A}{k} \left\{ \left( \frac{e^{-x_p}}{x_p} - \frac{e^{-x_i}}{x_i} \right) + \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx - \int_{x_p}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \right\} \quad (\text{AI.3})$$

Escrevendo a integral da equação AI.3 como uma série assintótica, tem-se:

$$-A_i(-u) = \int_u^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du = \frac{e^{-u}}{u} \left[ 1 - \frac{1}{u} + \frac{2!}{u^2} - \frac{3!}{u^3} + \dots \right] \quad (\text{AI.4})$$

Usando a condição de máximo do pico de TSC

$$\frac{A}{kT_p^2} = D \exp\left(-\frac{A}{kT_p}\right) \quad (\text{AI.5})$$

e fazendo a substituição, tem-se:

$$C = \frac{A}{k} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_p} \right) = x_i - x_p \quad (\text{AI.6})$$

Assim a equação AI.2, após as simplificações torna-se:

$$C = a_1 + \sum_{n=0}^{\infty} (1 - a_2^{n-2} e^{-C}) \frac{(n+1)!}{C^n} a_3^n (-1)^n \quad (\text{AI.7})$$

onde  $a_2 \equiv \frac{T_i}{T_p}$ ,  $a_3 \equiv \frac{T_p - T_i}{T_i}$

Usando a última equação, numericamente determina-se o valor de C. Assim pode-se estimar a energia de ativação pela equação:

$$A = C \frac{kT_p T_i}{T_p - T_i} \quad (\text{AI.8})$$

Para estimar-se o tempo de relaxação supondo que esta seja dipolar, usa-se a condição de máximo do TSC, da qual resulta após alguma manipulação matemática:

$$\tau_0 = \frac{kT_p^2 e^{\frac{A}{kT_p}}}{hA} \quad (\text{AI.9})$$

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)