

DAISY DE MELO GOMES

Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e
mecânica na Borracha Natural

CURITIBA, 2008

DAISY DE MELO GOMES

Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na Borracha Natural

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de mestre. Programa de Pós - Graduação em Engenharia - PIPE, área de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Renê Robert

Co-Orientador: Dr. Edemir Luiz Kowalski

CURITIBA, 2008

Dedico este trabalho ao meu pai, José Luiz, que me ensinou a sonhar e à minha mãe, Marilda, que me ensinou a lutar para que os sonhos se realizassem.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Renê Robert, pelos ensinamentos e confiança.

Ao Dr. Edemir Luiz kowalski, por todo suporte técnico e científico e por sua amizade.

À UFPR e LACTEC por tornarem possível este trabalho de mestrado.

À Rio Grandense Energia – RGE.

Às colegas Marilda Munaro e Joseane Gulmine, pelas discussões dos resultados e sugestões.

À banca de qualificação, Vitoldo Swinka Filho e Leni Campos Akcelrud pelas importantes contribuições a este trabalho.

Ao meu colega Artur, sempre disposto a ajudar, mesmo que fosse às 5 horas da tarde.

À minha amiga Tatiane, que mesmo longe está sempre presente.

Às minhas amigas Cristiane, Rosemeri e Juliana, por me emprestarem os seus ouvidos sempre que precisei.

Àqueles muitos amigos, que de longe ou perto me apoiaram sempre.

Aos colegas Renata, Karolina, Aoki, Fábio, Schaefer, Patrício, Stier, Sussumu, Sombrio, Valmor, Rafael, Marcelo (Zuzu), Nilson (Polaco), Pasqualin, Carlos Eduardo (Cadu), Celso, Paulo (Touchê), Arinus, Gamboa, Juliano e muitos outros do LACTEC, porque talvez tenha me falhado a memória.

Ao meu amigo Sérgio (Serginho), pelas palavras amigas.

Ao Sérgio (Sergião) por me ajudar com o nitrogênio.

Ao Douglas pelas medidas de FTIR.

Aos amigos da Sala dos Bolsistas, Celina, André, Ângelo, Adelino, Augusto e Daniele.

Ao meu namorado, Rodrigo, por entender a minha ausência e o meu comportamento em momentos difíceis.

À minha família, por perdoarem a minha ausência nos feriados e por me amarem sempre.

*Mesmo que pareça ser
difícil, é possível
trabalhar sorrindo!*

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 A BORRACHA NATURAL – ASPECTOS GERAIS.....	3
2.1.1 HISTÓRICO.....	3
2.1.2 SOBRE A BORRACHA NATURAL.....	4
2.1.3 APLICAÇÃO DA BORRACHA NATURAL NO SETOR ELÉTRICO	10
2.2 POLARIZAÇÃO EM DIELÉTRICOS	12
2.2.1 MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO EM DIELÉTRICOS	15
2.3 RESPOSTA DIELÉTRICA.....	21
2.3.1 RESPOSTA DIELÉTRICA VARIÁVEL NO TEMPO.....	21
2.3.2 RESPOSTA DIELÉTRICA VARIÁVEL COM A FREQUÊNCIA.....	25
2.4 DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA.....	28
2.4.1 DEPENDÊNCIA DA POLARIZAÇÃO COM A TEMPERATURA SEGUNDO O MODELO DE DEBYE	28
2.4.2 CORRENTE (DE DESPOLARIZAÇÃO) TERMICAMENTE ESTIMULADA – TSC OU TSDC	31
2.5 ENVELHECIMENTO DE MATERIAIS DIELÉTRICOS.....	36
2.5.1 ENVELHECIMENTO TÉRMICO	36
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.1 FORMULAÇÃO DA BORRACHA NATURAL.....	39
3.1.1 PLASTIFICAÇÃO	39
3.1.2 ADIÇÃO DE TMQ	39

3.1.3	ADIÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO E ACIDO ESTEÁRICO	39
3.1.4	ADIÇÃO DO STRUKTOL WB 212.....	40
3.1.5	ADIÇÃO DE NEGRO DE CARBONO N-762	40
3.1.6	ADIÇÃO DE ACELERADORES.....	40
3.1.7	CURA DA BORRACHA NATURAL.....	41
3.1.8	HOMOGENEIZAÇÃO	42
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
3.3	ENVELHECIMENTO DAS AMOSTRAS	43
3.4	EQUIPAMENTOS DE MEDIDAS	44
3.4.1	CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA	44
3.4.2	ANALISADOR DINÂMICO-MECÂNICO	44
3.4.3	DURÔMETRO.....	45
3.4.4	CÂMARA DE CRIOGENIA	46
3.4.5	EQUIPAMENTO DE VÁCUO.....	46
3.4.6	FONTE DE TENSÃO	48
3.4.7	SISTEMA DE AQUECIMENTO	48
3.4.8	MEDIDOR DE TEMPERATURA.....	49
3.4.9	ELETRÔMETRO	50
3.4.10	ANALISADOR DE IMPEDÂNCIA.....	50
3.5	TÉCNICAS DE MEDIDAS	51
3.5.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	51
3.5.2	DUREZA SHORE A.....	51
3.5.3	ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA.....	52
3.5.4	CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA - TSC.....	52
3.5.5	ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – DSC	54
4.2	DUREZA SHORE A.....	55
4.3	ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA.....	57
4.4	CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA – TSC	67
4.4.1	TSC A BAIXAS TEMPERATURAS	67
4.4.2	TSC A ALTAS TEMPERATURAS	73

4.5 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA.....	78
5 CONCLUSÕES	87
6 PROPOSTAS FUTURAS	89
7 REFERÊNCIAS	90

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Obtenção do látex. Em (a) cortes superficiais na seringueira (b) látex sendo extraído.....	4
Figura 2 – Mero da cadeia polimérica da borracha natural: unidade repetitiva do poli(1,4 <i>cis</i> isopreno).	5
Figura 3 – Comparação entre as formas isoméricas <i>cis</i> , que é o caso da borracha natural produzida pela <i>Hevea brasilienses</i> e <i>trans</i> , a guta percha, produzida pelo <i>Palaquium</i>	5
Figura 4 – Possível estrutura supramolecular da borracha natural não vulcanizada. Em torno de 5% a 7% das terminações de cadeias possuem proteínas e lipídios, responsáveis pelo entrecruzamento natural das cadeias moleculares. Cerca de 93% a 95% das cadeias não possuem estes grupos terminais.....	6
Figura 5 – Possíveis tipos de combinação de entrecruzamento da borracha natural com enxofre.....	7
Figura 6 – Peróxido de Dibenzoila.	8
Figura 7 – Peróxido de Dicumila.	8
Figura 8 – Interação de solventes com estruturas: (a) termoplástica (cadeias lineares) e (b) termorrígida (reticulados), caso da borracha natural.....	9
Figura 9 – Exemplos de equipamentos de proteção utilizados na manutenção em redes energizadas: (a) luvas, (b) manta e (c) mangas.	10
Figura 10 – Trabalhadores em manutenção de redes de linha viva.....	11
Figura 11 – Representação do momento de dipolo elétrico.	12
Figura 12 – Representação do capacitor de placas planas e paralelas.	15
Figura 13 – Ilustração dos mecanismos de polarização.....	16
Figura 14 – Ilustração: em <i>a</i> , heterocargas, em <i>b</i> , homocargas.	20
Figura 15 – Representação da faixa de freqüências (Hz) de polarizabilidade.	20
Figura 16 – Variação da polarização quando é aplicado ao material um campo elétrico em forma de função degrau.....	23
Figura 17 – Espectro de TSC medido em Poli(metacrilato de metila) – PMMA.	34
Figura 18 – Mecanismos de reticulação e degradação oxidativa de cadeias poliméricas.	37
Figura 19 – Termo-prensa hidráulica com controlador de temperatura.....	42
Figura 20 – Estufa Fanem com circulação mecânica modelo 320 SE.	43

Figura 21 – Calorímetro Diferencial de Varredura – DSC 204 F1, marca Netzsch. ..	44
Figura 22 – Analisador Dinâmico-Mecânico (DMA).....	45
Figura 23 – Durômetro Bareiss modelo HPE-A.....	45
Figura 24 – Câmara de criogenia utilizada para polarização e despolarização das amostras de Borracha Natural.....	46
Figura 25 – Bomba de vácuo mecânica.	47
Figura 26 – Bomba difusora de alto vácuo com refrigeração a ar forçada.	47
Figura 27 – Medidor de pressão acoplado as bombas mecânica e difusora.....	48
Figura 28 – Fonte de tensão DC HP 6521A.....	48
Figura 29 – Variador de potência Varivolt, tipo VM 115 com resistência elétrica blindada de 127V - 50W.....	49
Figura 30 – Medidor de temperatura Yokogawa.	49
Figura 31 – Eletrômetro Keitley modelo 617.	50
Figura 32 – Analisador de impedância, ganho e fase da marca Solartron, modelo 1260	51
Figura 33 – Medidas de DSC para as amostras A5E e A5P, não envelhecidas.	55
Figura 34 – Medidas de dureza para as amostras A5E e A5P, em função do envelhecimento térmico.	56
Figura 35 – Medidas de Tan δ e módulo de armazenamento E' em função da temperatura, para as amostras (a) A5E e (b) A5P, não envelhecidas, obtidas pela técnica de DMA.	58
Figura 36 – Medidas de Tan δ e módulo de armazenamento E' em função da temperatura, para as amostras (a) A5E e (b) A5P, envelhecidas termicamente por 360h (2 semanas), obtidas pela técnica de DMA.....	60
Figura 37 – Medidas de Tan δ e módulo de armazenamento E' em função da temperatura, para as amostras (a) A5E e (b) A5P, envelhecidas termicamente por 720h (1 mês), obtidos pela técnica de DMA.....	61
Figura 38 – Medidas de Tan δ e módulo de armazenamento E' em função da temperatura, para as amostras (a) A5E e (b) A5P, envelhecidas termicamente por 1080h (45 dias), obtidos pela técnica de DMA.....	62
Figura 39 – Medidas de módulo de armazenamento E' em função da temperatura, na frequência de 1Hz, para as amostras A5E e A5P novas e envelhecidas.....	63

Figura 40 – Medidas de $\tan \delta$ em função da temperatura, na frequência de 1Hz, para as amostras A5E e A5P novas e envelhecidas.	63
Figura 41 – Medidas de alongação Δs a 24°C, em função do tempo de envelhecimento das amostras A5E e A5P.	65
Figura 42 – Medidas de módulo de armazenamento E' a 24°C em função do tempo de envelhecimento para as amostras A5E e A5P.	65
Figura 43 – Dependência da energia de ativação do DMTA com o tempo de envelhecimento das amostras A5E e A5P.	66
Figura 44 – Espectro de TSC, em baixas temperaturas, para amostras A5E e A5P não envelhecidas.	68
Figura 45 – Espectro de TSC, em baixas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 360 horas (2 semanas).	69
Figura 46 – Espectro de TSC, em baixas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 720 horas (4 semanas).	70
Figura 47 – Espectro de TSC, em baixas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 1080 horas (6 semanas).....	71
Figura 48 – Dependência da energia de ativação do TSC a baixas temperaturas com o tempo de envelhecimento térmico das amostras A5E e A5P.	72
Figura 49 – Espectro de TSC, em altas temperaturas, para amostras A5E e A5P não envelhecidas.	74
Figura 50 – Espectro de TSC, em altas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 360 horas (2 semanas).	75
Figura 51 – Espectro de TSC, em altas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 720 horas (4 semanas).	75
Figura 52 – Espectro de TSC, em altas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 1080 horas (6 semanas).....	76
Figura 53 – Dependência da energia de ativação dos mecanismos de TSC a altas temperaturas com o tempo de envelhecimento térmico das amostras A5E e A5P...	78
Figura 54 – Espectro das perdas dielétricas em função da temperatura em diferentes frequências para as amostras (a) A5E e (b) A5P não envelhecidas.	79
Figura 55 – Espectro das perdas dielétricas em função de temperatura e diferentes frequências para as amostras (a) A5E e (b) A5P envelhecidas por 360 horas (2 semanas).....	81

Figura 56 – Espectro das perdas dielétricas em função de temperatura e diferentes frequências para as amostras (a) A5E e (b) A5P envelhecidas por 720 horas (4 semanas).....	82
Figura 57 – Espectro das perdas dielétricas em função de temperatura e diferentes frequências para as amostras (a) A5Ee (b) A5P envelhecidas por 1080 horas (6 semanas).....	83
Figura 58 – Dependência da energia de ativação dos mecanismos de relaxação dielétrica em campo elétrico AC, com o tempo de envelhecimento térmico das amostras A5E e A5P.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulação da borracha natural curada com enxofre.....	41
Tabela 2 – Formulação da borracha natural curada com peróxido de dicumila.	41
Tabela 3 – Envelhecimento da borracha natural curada com enxofre - A5E.	43
Tabela 4 – Envelhecimento da borracha natural curada com peróxido de dicumila - A5P.	43

LISTA DE SÍMBOLOS

\vec{E} - vetor campo elétrico;

q - carga elétrica;

\vec{d} - vetor posição da carga elétrica em um dipolo elétrico;

\vec{p} - vetor momento de dipolo;

α - polarizabilidade dependente da natureza das ligações químicas moleculares e atômicas;

Δv - volume unitário;

N - população de dipolos;

\vec{P} - vetor polarização elétrica;

\vec{D} - vetor densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico;

ϵ_0 - permissividade dielétrica no vácuo;

$\chi(E)$ - susceptibilidade dielétrica dependente do campo elétrico;

χ - susceptibilidade dielétrica do material;

ϵ_r - permissividade relativa ou constante dielétrica do material;

ϵ - permissividade absoluta do material;

t - tempo em segundos;

$P(t)$ - polarização elétrica dependente do tempo;

$P_i(t)$ - componente da polarização elétrica que responde instantaneamente ao campo elétrico, correspondente a orientações atômicas e eletrônicas;

$P_l(t)$ - componente da polarização elétrica de resposta lenta ao campo elétrico, devido a polarização de dipolos, deslocamento de cargas espaciais ou cargas interfaciais;

P_e - polarização eletrônica;

N_e - população de átomos;

α_e - polarizabilidade eletrônica;

E_l - campo elétrico local no dipolo;

P_a - polarização atômica;

N_a - população atômica;

α_a - polarizabilidade atômica;
 P_d - polarização dipolar;
 N_d - população de dipolos;
 α_d - polarizabilidade dipolar;
 k - constante de Boltzmann;
 T - temperatura dada em Kelvin;
 τ - tempo de relaxação;
 ϵ_1, ϵ_2 - permissividades relativas;
 σ_1, σ_2 - condutividades elétricas dos materiais;
 d_1, d_2 - espessuras dos materiais;
 $\vec{E}(t)$ - vetor campo elétrico dependente do tempo;
 $\vec{D}(t)$ - vetor densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico dependente do tempo;
 $E(t)$ - módulo do vetor campo elétrico;
 E_0 - campo elétrico de polarização da amostra, valor da função degrau do campo elétrico para $t > 0$;
 $S(t)$ - função degrau de Heaviside;
 Q - representa a carga total do capacitor;
 $f(t)$ - função resposta ao campo elétrico de polarização/despolarização do material com o tempo;
 $F(t - \tau)$ - função resposta ao degrau para a polarização;
 $f(t - \tau)$ - função resposta ao impulso para a polarização;
 $E(\tau)$ - campo elétrico de atraso;
 ∞ - infinito;
 ϵ_∞ - permissividade dielétrica em altas frequências;
 σ - condutividade elétrica pura que representa o movimento de cargas livres não envolvida na polarização;
 $J(t)$ - corrente elétrica total;
 R - resistência elétrica da amostra;

C_0 - capacitância geométrica do material;
 $U(t)$ - função degrau de tensão;
 U_0 - tensão de polarização da amostra, valor da função degrau de tensão para $t > 0$;
 $\delta(t)$ - função delta de Dirac;
 $i_d(t)$ - corrente de despolarização;
 C_∞ - capacitância a altas frequências;
 \mathfrak{F} - operador da transformada de Fourier;
 $D(\omega)$ - densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico dependente da frequência;
 ω - frequência angular;
 $\tilde{\chi}(\omega)$ - susceptibilidade dielétrica dependente da frequência;
 $\chi'(\omega)$ - componente real da susceptibilidade dielétrica dependente da frequência;
 $\chi''(\omega)$ - componente complexa da susceptibilidade dielétrica dependente da frequência;
 $\tilde{J}(\omega)$ - densidade de corrente elétrica dependente da frequência;
 $\tilde{E}(\omega)$ - campo elétrico alternado;
 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ - permissividade dielétrica efetiva dependente da frequência;
 $\epsilon'(\omega)$ - componente real da permissividade dielétrica dependente da frequência;
 $\epsilon''(\omega)$ - componente complexa da permissividade dielétrica dependente da frequência;
 V - tensão elétrica;
 V_0 - amplitude de tensão elétrica alternada;
 C - capacitância do material;
 A - área dos eletrodos;
 d - distância entre os eletrodos;
 $C(\omega)$ - capacitância dependente da frequência;
 $C'(\omega)$ - componente real da capacitância dependente da frequência;
 $C''(\omega)$ - componente complexa da capacitância dependente da frequência;
 $\tan \delta$ - perdas dielétricas;
 G - condutância do material, dada pelo inverso da resistência R ;

$\omega_r(T)$ - frequência de relaxação de dipolo como função da temperatura;
 P_0 - fator pré-exponencial da função polarização;
 τ - tempo de relaxação (reorientação) dos dipolos;
 $r = \frac{dT}{dt}$ - taxa constante de aquecimento do material dielétrico;
 h - inverso da taxa aquecimento;
 ω_0 - frequência de relaxação natural;
 E_a - energia de ativação necessária para a reorientação dos dipolos;
 ω_g - frequência de relaxação na temperatura de transição vítrea;
 c_1, c_2 - parâmetros determinados experimentalmente;
 T_g - temperatura de transição vítrea;
 $\sigma(T)$ - condutividade dependente da temperatura;
 $J_c(T)$ - densidade de corrente de condução em função da temperatura;
 E_p - valor do campo elétrico de polarização;
 t_p - tempo de polarização;
 T_p - temperatura de polarização;
 T_0 - temperatura bem mais baixa que T_p , na qual qualquer movimento iônico é impedido, ou seja, a polarização é “congelada”;
 $i(T)$ - corrente de despolarização em função da temperatura;
 i_0 - fator pré-exponencial de corrente elétrica alternada;
 $L(T)$ - função envelhecimento térmico dependente da temperatura;
 A, B - constantes determinadas experimentalmente;
 KCl - cloreto de potássio;
 α - modo de relaxação “primária”, pico de corrente mais intenso, localizado nas vizinhanças acima da transição vítrea;
 β, γ - relaxações “secundárias” de acordo com o decréscimo da temperatura;
 $f(T)$ - frequência de relaxação dos mecanismos dinâmico – mecânicos dependente da temperatura;
 f_0 - frequência natural de relaxação dos mecanismos dinâmico – mecânicos;

$\omega(T)$ - frequência de relaxação dos mecanismos de polarização sob campo elétrico alternado dependente da temperatura;

ω_0 - frequência natural de relaxação dos mecanismos de polarização sob campo elétrico alternado;

LISTA DE SIGLAS

A5E - Amostra de Borracha Natural curada com Enxofre;

A5E360 - Amostra de Borracha Natural curada com Enxofre, envelhecida por 360 horas;

A5E720 - Amostra de Borracha Natural curada com Enxofre, envelhecida por 720 horas;

A5E1080 - Amostra de Borracha Natural curada com Enxofre, envelhecida por 720 horas;

A5P - Amostra de Borracha Natural curada com Peróxido de Dicumila, envelhecida por 360 horas;

A5P360 - Amostra de Borracha Natural curada com Peróxido de Dicumila, envelhecida por 360 horas;

A5P720 - Amostra de Borracha Natural curada com Peróxido de Dicumila envelhecida por 720 horas;

A5P1080 - Amostra de Borracha Natural curada com Peróxido de Dicumila envelhecida por 1080 horas;

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;

AC - corrente elétrica alternada;

ASTM - American Society for Testing and Materials;

BN - Borracha Natural;

DC - corrente elétrica contínua;

DMTA – Análise Termo-Dinâmico-Mecânica;

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura;

EPM – etileno propileno;

EPDM – etileno propileno dieno;

eV - elétron-volt, unidade de medida de energia no sistema CGS (acrônimo para centímetro-grama-segundo);

IEC - International Electrotechnical Commission;

ITC - Termo-Conductividade Iônica;

kV - quilovolts, unidade de medida de tensão elétrica;

MBT - 2-Mercapto Benzotiazol;

NR - Natural Rubber;

PH - potencial de hidrogênio iônico, um índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio qualquer;

phr - partes por cem;

PMMA - Polimetil Metacrilato;

QDC – Quase DC;

SBR - styrene butadiene rubber;

SMR - Standard Malaysian Rubber;

TMQ - antioxidante 2,2,4 – trimetil-1,2-dihidroquinolina;

TMTD – dissulfeto de tetrametil tiuram;

TSC - Corrente Termicamente Estimulada;

TSDC - Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada;

UV – ultravioleta.

RESUMO

A borracha natural (BN) é amplamente utilizada para aplicações em isolamento elétrico. No setor elétrico, BN é usada principalmente na fabricação de equipamentos de segurança como luvas, mangas e lençóis isolantes e ferramentas aplicadas em serviços com a rede energizada. Este trabalho faz parte de uma pesquisa sobre propriedades elétricas e mecânicas da BN. Duas formulações foram estudadas, uma contendo enxofre como agente de vulcanização (cura) e a outra, peróxido de dicumila. As propriedades foram estudadas em função das formulações e do envelhecimento térmico das amostras. São apresentados resultados de Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC, Dureza Shore A, Análise Termo-Dinâmica-Mecânica – DMTA, espectroscopia de Corrente Termicamente Estimulada – TSC e Espectroscopia Dielétrica.

ABSTRACT

Natural Rubber (NR) is widely used in applications where electric insulation is required. In power systems utilities, NR is used mainly to manufacture live line security equipments - rubber insulating gloves, sleeves, matting and electric isolation tools. This work is part of a research about the electric and mechanicals properties of NR. Two compositions of NR have been studied, one contains sulfur as vulcanization (cure) agent, and, the other, dicumile peroxide. The properties have been studied as function of the chemical compositions and thermal aging. Results from Differential Scanning Calorimetry – DSC, hardness Shore, Dynamical Mechanical Thermal Analysis – DMTA, Thermal Stimulated Current Spectroscopy – TSC and Dielectric Spectroscopy are presented.

1 INTRODUÇÃO

A borracha natural, assim como vários polímeros, é altamente indicada para aplicações em isolamento elétrico. Polímeros não devem conter elétrons livres, responsáveis pela condução de eletricidade existente nos metais. A adição de cargas especiais condutoras (limalha de ferro, negro de carbono) pode tornar polímeros fracamente condutores, evitando acúmulo de eletricidade estática, que é perigoso em certas aplicações.

A aplicação da borracha natural no setor elétrico, consiste na fabricação de ferramentas para eletricitas como luvas, mangas e lençóis isolantes utilizadas em serviços com a rede energizada. A forma de armazenamento, o tempo de uso e a exposição ao meio ambiente provocam a degradação da borracha natural, alterando as suas propriedades isolantes, bem como suas propriedades mecânicas. Sendo assim, tais fatores podem colocar em risco a vida do trabalhador de linha viva. Se mal armazenado, por exemplo, o material pode sofrer degradação pela ação térmica, ozônio e radiação UV.

Para produzir ferramentas e equipamentos de boa qualidade é necessário para sua formulação conhecer características com relação à sua aplicação, processos de degradação e a compatibilidade desejada com outros equipamentos. Estudos sobre as propriedades elétricas e mecânicas e os efeitos causados pelo envelhecimento térmico são de grande importância para as aplicações da borracha natural.

Este trabalho tem como objetivo geral contribuir com o estudo sobre o comportamento dielétrico e dinâmico-mecânico da borracha natural, inserido no escopo do projeto de Desenvolvimento de Qualidade de Materiais e Equipamentos de Proteção Individual e Coletiva: mangas, mantas e luvas.

Como objetivos específicos propõe-se o estudo de duas diferentes formulações de borracha natural, no sentido de analisar:

- i) Processos de polarização em campo elétrico estático, responsáveis pela leitura de corrente de despolarização em função da temperatura, através de medidas de Corrente Termicamente Estimulada – TSC;
- ii) Processos de polarização em campo elétrico alternado responsáveis pelas perdas dielétricas em função de temperatura e frequência, por meio de medidas de Espectroscopia Dielétrica;

- iii)* Efeitos sobre a borracha natural quando envelhecida termicamente, bem como comparar estes efeitos sobre suas propriedades físicas: dielétrica e mecânica;
- iv)* Comparativos entre os mecanismos de relaxação dielétrica detectados pelas técnicas de TSC, Espectroscopia Dielétrica e relaxações mecânicas detectadas pela técnica de análise termo-dinâmico-mecânica – DMTA.

A seqüência do trabalho dá-se por uma revisão da literatura sobre a borracha natural – breve histórico, estrutura e aplicação, e a polarização em dielétricos, para o entendimento dos resultados em campo elétrico DC e AC; logo após se tem a descrição dos equipamentos e técnicas abordadas, e em seguida a discussão dos resultados, comparando propriedades dielétricas e mecânicas, acompanhada da conclusão do trabalho, expondo as principais mudanças observadas nas propriedades físicas dos materiais estudados em função da formulação química e envelhecimento térmico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A BORRACHA NATURAL – ASPECTOS GERAIS

2.1.1 HISTÓRICO

A borracha natural já havia sido descoberta por índios antes do descobrimento da América. Em 1525, Pietro d'Anghiera relatou ter visto índios mexicanos jogarem com bolas elásticas. Eles retiravam o látex das árvores de seringueiras e o secavam no calor de fogueiras [1].

Pierre Macquer, pela primeira vez, indicou o modo de fabricação de tubos flexíveis de borracha. A primeira fábrica de borracha no mundo foi estabelecida perto de Paris em 1803, e a primeira na Inglaterra por Thomas Hancock, em 1815, que tornou-se um dos maiores fabricantes de colchões e capas impermeáveis do Reino Unido [1,2].

A estrutura química da borracha vem sendo estudada desde 1826, quando Faraday determinou a fórmula empírica do isopreno, e este composto foi, em seguida, identificado como um dos componentes principais dos produtos de pirólise da borracha. Devido a este fato, em 1875, G. Bouchardt sugeriu que a borracha natural fosse um polímero do isopreno [3].

Após tentar desenvolver por longo tempo um processo para o melhoramento das qualidades da borracha (incorporação de ácido nítrico, por exemplo), em 1839 Goodyear descobriu “acidentalmente” a vulcanização que revolucionou a indústria da borracha [1]. A palavra vulcanização, sugerida por Willian Brockedown, vem de *vulcano* (deus do fogo). Goodyear, que usava o termo cura, descobriu o processo ao observar o produto obtido do aquecimento da borracha com pequena quantidade de enxofre.

Hancock, em 1842, de posse da borracha vulcanizada de Goodyear, procurou e encontrou o segredo da vulcanização, fazendo enorme fortuna [1]. Payen estudou as propriedades físicas da borracha, do mesmo modo que Graham, Wiesner e Gerard [1,3]. Finalmente, Bouchardt realizou a polimerização do isopreno, entre 1879 e 1882, obtendo produtos de propriedades semelhantes à borracha. Desde então a borracha passou a ocupar um lugar preponderante no mercado mundial [1].

A importância que ganhou a indústria da borracha e o papel decisivo que assumiu para a civilização moderna, despertou o interesse pela descoberta da sua composição química e síntese, e a necessidade de se obter o produto mais barato.

A Primeira Guerra Mundial foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borrachas sintéticas, ou elastômeros, no mundo [1,3]. Foi assim que surgiu a SBR, um copolímero de estireno e butadieno. O produto desenvolvido era facilmente vulcanizável e acabou se transformando no carro-chefe da indústria da borracha mundial, apesar de suas propriedades não corresponderem a todas as qualidades da borracha natural. Mas o custo e as características principais foram determinantes para que se tornasse concorrente imbatível [1,3].

2.1.2 SOBRE A BORRACHA NATURAL

O mais importante dos látices naturais é obtido da seringueira (*Hevea brasiliensis* da família *Euphorbiaceae*). Dela se extrai a borracha natural, um polímero isoprenóide – poli(1,4 *cis* isopreno) – com muitas aplicações tecnológicas [4]. Para sua extração, são feitos pequenos cortes superficiais no caule da árvore, através dos quais o látex é captado [5], conforme Figura 1. De cada árvore pode-se retirar entre 50 e 100 g de seiva por dia.

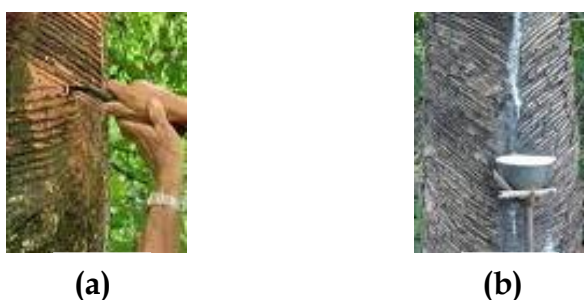


Figura 1 – Obtenção do látex. Em (a) cortes superficiais na seringueira (b) látex sendo extraído.

A composição do látex ocorre em média com 35% de hidrocarbonetos, destacando-se o 2-metil-butadieno -1,3- (C_5H_8) comercialmente conhecido como isopreno, o monômero da borracha, como mostrado na Figura 2. O látex é praticamente neutro, com pH 7,0 a 7, 2, mas quando exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas o pH cai para 5,0 e sofre coagulação espontânea, formando o poli(1,4 *cis* isopreno), representado por $(C_5H_8)_n$, onde n é o grau de polimerização. O

látex natural apresenta massa molecular média de 600.000 a 950.000 g/mol, além dos hidrocarbonetos e é constituído por outras substâncias tais como proteínas, lipídeos, aminoácidos e água, entre outros [6,7].

As unidades repetitivas (mero) do isopreno que constituem a borracha natural são ligadas através dos átomos de carbono (1 e 4) num arranjo cabeça-cauda [7], formando uma configuração *cis*, ou seja, os grupos laterais encontram-se todos no mesmo lado da cadeia. A regularidade micro-estrutural exerce importante papel sobre as propriedades da borracha natural, tais como elasticidade e deformação.

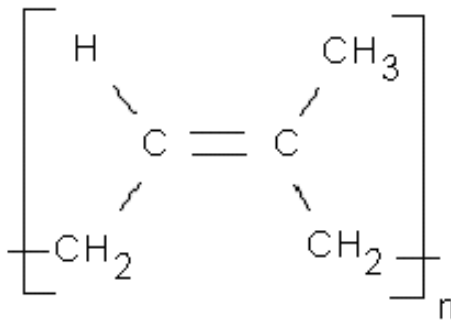


Figura 2 – Mero da cadeia polimérica da borracha natural: unidade repetitiva do poli(1,4 *cis* isopreno).

Uma outra configuração pode ser encontrada como isomeria *trans*, ou seja, os grupos laterais encontram-se alternados dos dois lados da cadeia resultando na forma isomérica do isopreno, o poli(1,4 *trans* isopreno) que é uma espécie plástica, a guta-percha. A guta-percha é uma substância vegetal obtida a partir do látex do Palaquium, árvore relacionada ao sapotizeiro, do qual se extrai a resina da goma de mascar [6,7].

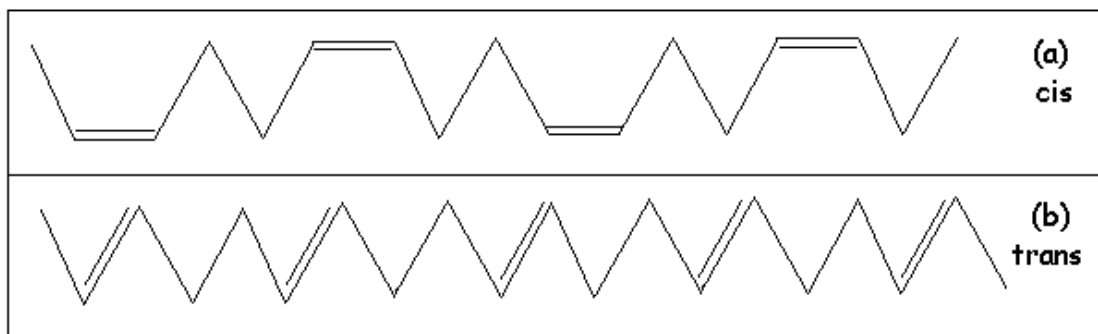


Figura 3 – Comparação entre as formas isoméricas *cis*, que é o caso da borracha natural produzida pela *Hevea brasilienses* e *trans*, a guta percha, produzida pelo Palaquium.

Estudos recentes [4,6] têm mostrado que a macromolécula da borracha natural é formada por uma cadeia com 2000 a 5000 unidades repetitivas, com isomeria *cis*, formando o poli(1,4 *cis* isopreno). Em suas terminações denominadas de α e ω , possuem lipídios e proteínas, respectivamente, como representado na Figura 4. Segundo Tanaka [6] os entrecruzamentos observados na borracha natural não formulada podem ser atribuídos às proteínas e aos lipídios.

A borracha natural obtida possui desvantagens como ser perecível e putrefável, por estar misturada a outras substâncias que não são borracha, e ser pegajosa e sensível à temperatura. Para obter-se uma borracha com melhores propriedades dentro da aplicação desejada, após a coagulação e secagem seguida do aquecimento, deve-se proceder a mistura, que consiste na adição de cargas, e aditivos e sua dispersão homogênea na matriz [8]. As principais cargas e aditivos empregadas são o enxofre [9], óxido de zinco [10], ácido esteárico [11], aceleradores orgânicos [11], anti-ozonantes e anti-oxidantes [11], agentes de fluxo [8], plastificantes[8], esponjantes e cargas minerais entre as quais destaca-se a mica e o negro de carbono [12,13,14].

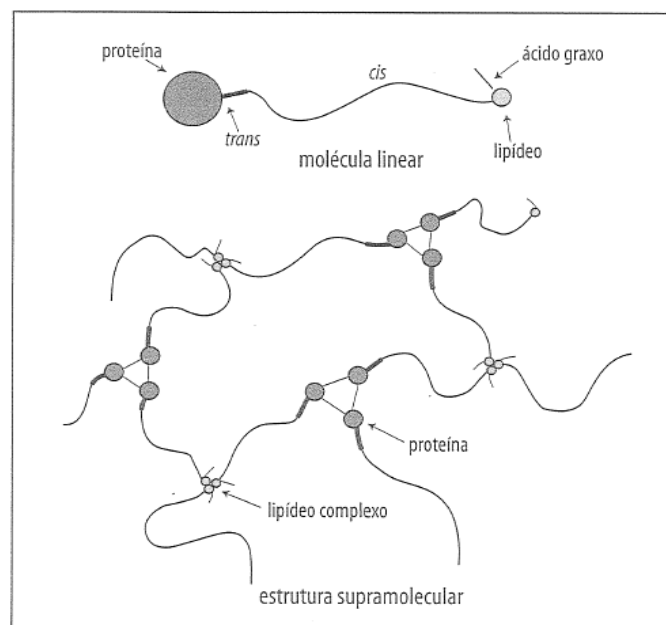


Figura 4 – Possível estrutura supramolecular da borracha natural não vulcanizada. Em torno de 5% a 7% das terminações de cadeias possuem proteínas e lipídios, responsáveis pelo entrecruzamento natural das cadeias moleculares. Cerca de 93% a 95% das cadeias não possuem estes grupos terminais. [6]

O processo de mistura é realizado por meio de misturador fechado (Bambury), onde variáveis como pressão, temperatura e tempo de mistura, bem como a ordem de adição das cargas e aditivos, influenciam sobre as propriedades finais do composto [8]. Após a mistura, segue-se a moldagem, onde por meio de moldes em processos contínuos quando através de extrusão, ou intermitente na termo-prensagem, dá-se a forma final ao material. Um processo bastante empregado principalmente na indústria de luvas é a dissolução do composto em solvente, onde a conformação passa a ser feita pela imersão dos moldes na solução de borracha, ou pela pintura [15].

A vulcanização é o processo final que confere ao produto as características projetadas, podendo fazer parte da moldagem como no caso da termo-prensagem. A estrutura do material obtido é semelhante à de uma resina com ligações cruzadas, com ressalva de que o entrecruzamento das moléculas é feito por adição de enxofre ou de peróxidos orgânicos à estrutura do material. Após a vulcanização a borracha obtida torna-se insolúvel [14].

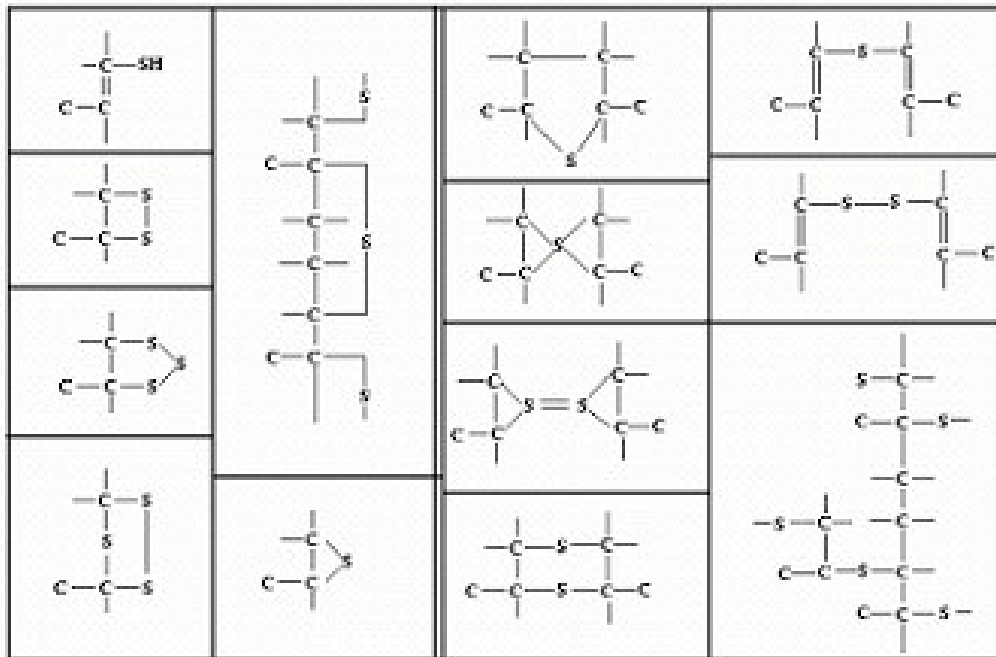


Figura 5 – Possíveis tipos de combinação de entrecruzamento da borracha natural com enxofre. [14]

O processo de vulcanização por enxofre entrecruza, de forma intramolecular ou intermolecular, as cadeias de poliisopreno por meio de pontes de enxofre que podem ser monossulfídicas, bisulfídicas ou polisulfídicas, podendo resultar em entrecruzamentos cíclicos, como pode ser visto na Figura 5. Também se descobriu

que a borracha pode ser vulcanizada (ou curada) por outros compostos que não o enxofre como olefinas, óxidos metálicos, aminas polifuncionais, peróxidos orgânicos, por radiação, entre outros [8].

A cura por peróxidos orgânicos, como agentes de reticulação foi relatada pela primeira vez por Ostromislenski em 1915. Neste estudo experimental o Peróxido de Dibenzoíla (Figura 6), que na época era usado no tratamento da farinha, foi usado na vulcanização da borracha natural. Este novo método tinha suas limitações, pois produzia vulcanizados com baixa resistência ao calor. No início dos anos 50, com o surgimento do Peróxido de Dicumila (Figura 7) e sua efetiva comercialização, iniciou-se sua utilização na reticulação da borracha de silicone e polímeros saturados do tipo EPM - etileno propileno ou EPDM – etileno propileno dieno, silicone e algumas poliolefinas (polietileno) [16].

Pelo processo de reticulação (*crosslinking*) é possível atribuir ao termoplástico as propriedades de um termofixo e ao elastômero propriedades elásticas [17]. A reticulação por peróxido de dicumila na borracha natural tem algumas vantagens sobre a técnica convencional de vulcanização por enxofre, como melhor resistência à deformação permanente, melhor resistência térmica, à oxidação e ao envelhecimento, entre outras [16].

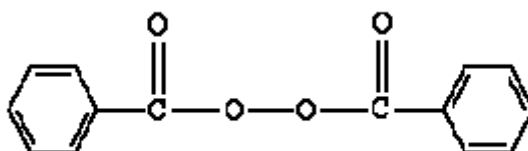


Figura 6 – Peróxido de Dibenzoíla.

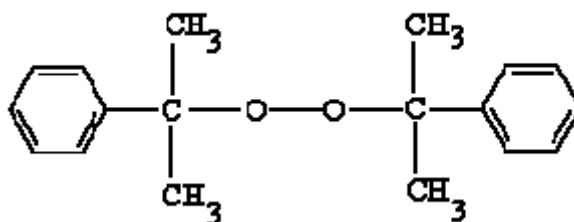


Figura 7 – Peróxido de Dicumila.

A borracha natural é um material termorrígido [17]. Os materiais termorrígidos, ao contrário dos termoplásticos, em geral, são aqueles que não amolecem com o aumento da temperatura e por isso, uma vez produzidos, não podem ser re-deformados ou re-processados, por causa das reações químicas que ocorrem durante seu processamento, já que no caso de polímeros termorrígidos, as ligações entre cadeias são ligações cruzadas, covalentes, de alta energia e não são passíveis de rompimento pela ação de solventes, que neste caso apenas provocam o inchamento da borracha como representado na Figura 8.

Assim, polímeros termorrígidos tornam-se insolúveis e infusíveis depois de moldados. Para esse tipo de polímero, uma elevação contínua da temperatura leva à degradação do material antes que qualquer alteração mais significativa nas propriedades mecânicas ocorra. Porém existem as borrachas termoplásticas, que consistem em partículas de borracha dispersas em matriz termoplástica, tendo a característica de flexibilidade com a possibilidade de moldagem e reciclagem [18].

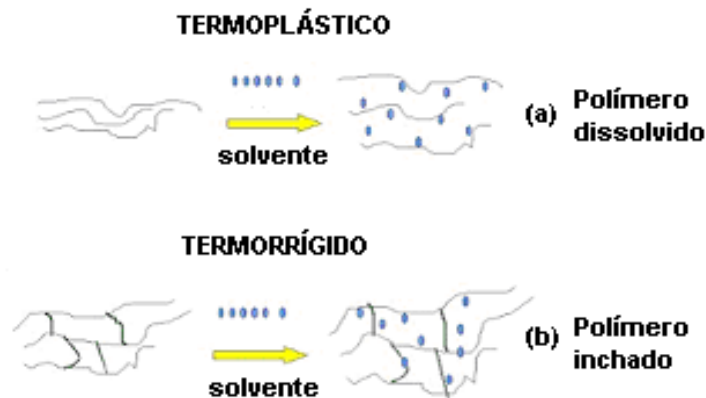


Figura 8 – Interação de solventes com estruturas: (a) termoplástica (cadeias lineares) e (b) termorrígida (reticulados), caso da borracha natural.

A estrutura da borracha natural vulcanizada, que a classifica como um polímero termorrígido (ver Figura 8), consiste em cadeias entrecruzadas, às quais sob ação de solvente podem apenas absorver as moléculas dos solventes promovendo o inchamento do material. Além disso, as ligações químicas covalentes são responsáveis pelas ligações cruzadas entre cadeias, as quais só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia que levam também ao rompimento das ligações constituintes das cadeias poliméricas. Assim sendo, percebe-se que o tipo de ligação entre cadeias, nesse caso, é responsável pelo comportamento característico dos termorrígidos de não serem re-processados através apenas da

ação conjunta de pressão e temperatura [17,18]. Já os materiais termoplásticos são caracterizados por possuir interações intermoleculares fracas (van der Waals) entre as cadeias que assim podem ser facilmente separadas pela ação de solventes (ver Figura 8) e rompidas com a introdução de energia. A capacidade das cadeias de fluir com a aplicação de temperatura garante a esses materiais a fusibilidade, facilitando a moldagem pelos processos de extrusão e injeção e re-processabilidade [15,17,18].

2.1.3 APLICAÇÃO DA BORRACHA NATURAL NO SETOR ELÉTRICO

No setor elétrico, as equipes de trabalhadores de linha viva atuam na manutenção preventiva dos principais alimentadores e ramais primários de média tensão da distribuição, que garantem o fornecimento de energia elétrica aos maiores centros industriais, comerciais e residenciais da área de distribuição de energia. Para garantir sua segurança, estes trabalhadores utilizam luvas, mangas, lençóis de isolamento e outras ferramentas [19,20,21] produzidas com borracha natural.

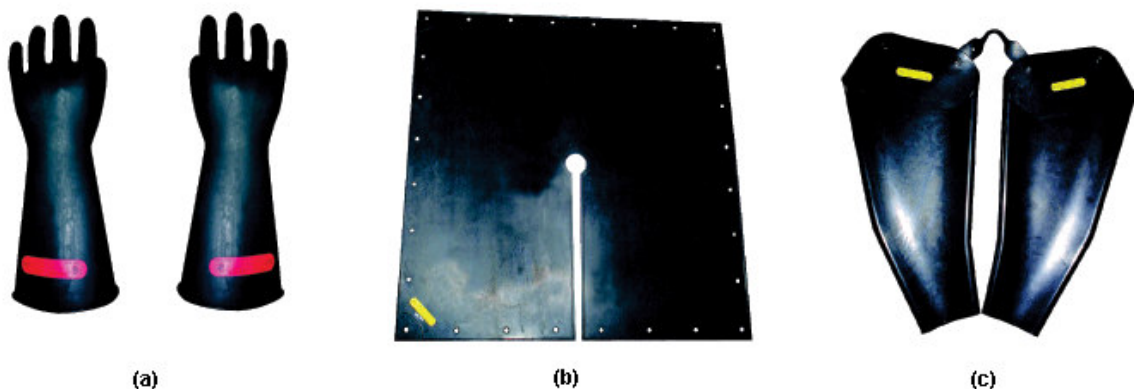


Figura 9 – Exemplos de equipamentos de proteção utilizados na manutenção em redes energizadas:
(a) luvas, (b) manta e (c) mangas.

As equipes de linha viva executam tarefas de manutenção preventiva com o sistema elétrico energizado, onde são feitas intervenções nas redes para as substituições de chaves fusíveis, pára-raios, isoladores, ferragens, entre outros componentes que estejam causando danos ou falhas na rede elétrica, evitando, portanto o incômodo dos desligamentos programados aos seus clientes.

Esta sistemática de manutenção preventiva com as redes energizadas, contribui com a qualidade e preservação do estado físico das redes, pois caso

contrário estes diversos componentes estariam sendo deteriorados ao longo do tempo e estariam provocando desligamentos não programados e de grande repercussão [22].

A utilização das ferramentas e equipamentos de segurança pelos eletricitistas, a forma de armazenamento e o tempo de uso e a exposição ao meio ambiente provocam a degradação e/ou envelhecimento do material, alterando as propriedades isolantes da ferramenta, bem como suas propriedades mecânicas. Sendo assim, tais fatores podem colocar em risco a vida do trabalhador de linha viva.



Figura 10 – Trabalhadores em manutenção de redes de linha viva.

Atualmente, a avaliação periódica das propriedades de isolamento destas ferramentas é realizada por meio de ensaios elétricos normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, e normas estrangeiras como American Society for Testing and Materials - ASTM e International Electrotechnical Commission – IEC. Os ensaios realizados aprovam ou não o material testado.

As condições de fabricação de um material isolante, a matéria-prima, velocidade de processamento, bem como sua formulação química, podem interferir

em suas propriedades dielétricas e mecânicas futuras. Portanto, conhecendo-se o processo de fabricação e sua constituição química, é possível estudar como estes parâmetros estão relacionados com as propriedades físicas do material.

Com relação ao ambiente no qual o material está submetido, deve-se compreender como fatores ambientais podem provocar a degradação do material.

2.2 POLARIZAÇÃO EM DIELETRICOS

Quando sujeito à ação de um campo elétrico, o material dielétrico poderá sofrer alterações em suas distribuições de cargas moleculares e atômicas. A ação do campo elétrico mudará suas posições de equilíbrio. Uma interpretação simplificada de polarização, mas satisfatória, pode ser obtida tratando um átomo ou molécula do meio dielétrico como duas regiões de cargas (positiva e negativa) superpostas, como exemplificado na Figura 11. Sob a aplicação do campo \vec{E} a carga positiva move-se na direção ao campo aplicado e a carga negativa move-se na direção oposta ao campo. Assim as cargas positivas e negativas de módulo q são separadas por uma distância \vec{d} . Este deslocamento pode ser representado pelo momento de dipolo elétrico \vec{p} [25].

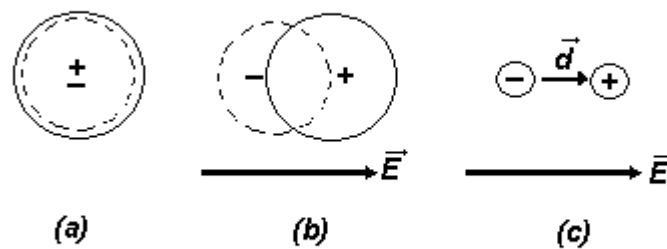


Figura 11 – Representação do momento de dipolo elétrico.

O momento de dipolo elétrico \vec{p} é dado por [23,24,25]:

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (1)$$

Sejam os momentos de dipolo elétrico \vec{p} proporcionais ao campo elétrico local:

$$\vec{p} = \alpha\vec{E} \quad (2)$$

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

Para a maioria dos meios, a região de superposição de cargas volta ao estado original quando o campo externo é removido. Como em uma mola, obedecendo a Lei de Hooke, o trabalho realizado para distender a mola, sem deformá-la é recuperado quando é permitido que a mola volte ao estado original. A energia gasta para separar as duas cargas no dipolo toma lugar de modo semelhante ao que ocorre na mola. Durante a separação de cargas o dipolo armazena energia no campo. Uma região Δv de um meio dielétrico polarizado irá conter N momentos de dipolo \vec{p} . O vetor polarização \vec{P} é definido com o momento de dipolo por unidade de volume, quando $\Delta v \rightarrow 0$:

$$\vec{P} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{N\vec{p}}{\Delta v} \quad (3)$$

Isto sugere um modelo de distribuição contínua e sem singularidades de momento de dipolo elétrico através do volume. Como resultado da polarização, o vetor densidade de fluxo elétrico \vec{D} no meio, é maior do que aquele produzido sob condições de vácuo para a mesma intensidade de campo elétrico \vec{E} . O vetor densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico \vec{D} representa as cargas positivas e negativas por unidade de área, que se encontram na superfície dos eletrodos, responsáveis pelo estabelecimento do vetor campo elétrico \vec{E} entre os eletrodos. Numa visão macroscópica, a polarização \vec{P} pode ser descrita como o aumento na densidade de fluxo elétrico, provocado pela polarizabilidade do meio [25]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo. Esta equação permite que \vec{E} e \vec{P} tenham direções diferentes, como certamente ocorre em alguns meios dielétricos.

A ação do campo elétrico sobre o material dielétrico pode originar dipolos induzidos ou orientação de dipolos elétricos permanentes. Certos materiais apresentam uma polarização elétrica mesmo sem a ação do campo elétrico. Tais materiais são chamados de eletretos e ferroelétricos [26]. Para campos elétricos estáticos, pode-se escrever o vetor polarização elétrica \vec{P} como uma grandeza proporcional ao vetor campo elétrico \vec{E} [24]. numa primeira aproximação para um material isotrópico homogêneo, ou seja, \vec{E} e \vec{P} são paralelos em cada ponto da estrutura dielétrica, esta relação geralmente é expressa por :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi(E) \cdot \vec{E} \quad (5)$$

onde $\chi(E)$ é a susceptibilidade dielétrica dependente do campo elétrico. Se o material dielétrico for linear, ou seja, se o vetor \vec{P} for linearmente proporcional ao campo \vec{E} , a equação (5) torna-se:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (6)$$

pois $\chi(E) = \chi = \text{constante}$, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo e χ a susceptibilidade dielétrica do material.

É mais comum o uso da permissividade relativa ou constante dielétrica do material, dada por:

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (7)$$

Sendo assim o vetor densidade de fluxo elétrico \vec{D} pode ser definido como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (8)$$

A permissividade relativa é a razão entre a permissividade absoluta do material e a permissividade no vácuo:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (9)$$

Ainda é possível escrever a polarização em função da permissividade relativa

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (10)$$

2.2.1 MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO EM DIELETRICOS

Considera-se um dielétrico em processo de carga entre dois eletrodos, como na Figura 12, com espessura muito menor que suas dimensões de área, com intuito de desprezar os efeitos de bordas. Assim aproxima-se que as grandezas físicas medidas que variam espacialmente, dependerão apenas do eixo normal à amostra.

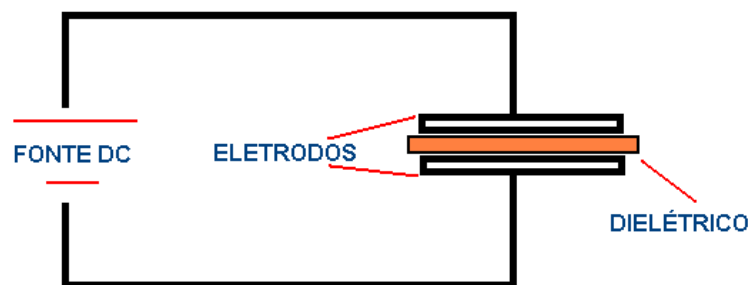


Figura 12 – Representação do capacitor de placas planas e paralelas.

Conhecer o comportamento da polarização elétrica, devido a uma dada distribuição de carga e suas variações em um material dielétrico, é de grande importância para conhecer suas propriedades dielétricas [27].

A polarização total que ocorre no material dielétrico pode ser dada pela soma dos vários mecanismos de polarização envolvidos:

$$P_t = \sum P_n \quad (11)$$

Onde n representa os mecanismos polarizáveis.

O movimento das partículas microscópicas possui tempos característicos. Se o campo elétrico aplicado é estático, a polarização após um certo tempo chegará a um novo valor de equilíbrio. Caso o campo elétrico varie com o tempo, a polarização não necessariamente ficará em equilíbrio com o campo elétrico, sofrendo um defasamento em relação ao campo elétrico. O intervalo de tempo necessário para que os mecanismos respondam ao campo elétrico aplicado é chamado de tempo de relaxação. Analiticamente pode-se escrever [28]:

$$P(t) = P_i(t) + P_l(t) \quad (12)$$

onde, $P_i(t)$ é a componente que responde instantaneamente a um campo elétrico $E(t)$, correspondente a orientações atômicas e eletrônicas, e $P_l(t)$ é a componente de resposta lenta, devido a polarização de dipolos, deslocamento de cargas espaciais ou cargas interfaciais.

A Figura 13 representa os principais mecanismos de polarização nos dielétricos [24].

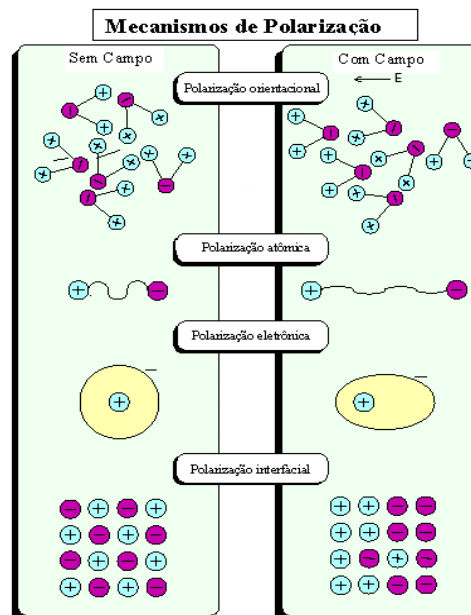


Figura 13 – Ilustração dos mecanismos de polarização.

Os mecanismos responsáveis pela polarização dos materiais dielétricos podem estar relacionados à orientação de dipolos permanentes [29], ou

deslocamentos de distribuições de cargas e até mesmo por descontinuidades de fase no material, como listado a seguir [30, 31,]:

2.2.1.1 POLARIZAÇÃO ELETRÔNICA P_e

A polarização eletrônica ocorre devido a um pequeno deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo num intervalo de tempo inferior a 10^{-15} s. O momento de dipolo pode ser obtido por:

$$p_e = N_e \alpha_e E_l \quad (13)$$

onde N_e é a população de átomos, α_e é a polarizabilidade eletrônica e E_l o campo elétrico local no dipolo. A polarização eletrônica compõe a polarização rápida.

2.2.1.2 POLARIZAÇÃO ATÔMICA P_a

A polarização atômica, também conhecida por Polarização Iônica ou Molecular, é o resultado de um deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula (átomos ou grupos de átomos carregados). Ocorre para intervalos de tempo da ordem de 10^{-13} s, sendo praticamente independente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido pela equação:

$$p_a = N_a \alpha_a E_l \quad (14)$$

onde N_a é a população atômica e α_a é a polarizabilidade atômica. A polarização atômica também compõe a polarização rápida.

2.2.1.3 POLARIZAÇÃO DIPOLAR P_d

A polarização dipolar, muito conhecida com Polarização Orientacional, é formada pela orientação dos dipolos permanentes na direção do campo aplicado,

devido a moléculas polares, presentes no dielétrico. Este fenômeno provoca uma dissipação de energia a qual dependerá da resposta dos dipolos em relação ao campo elétrico, a relaxação dielétrica. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6} s e que depende fortemente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido por:

$$p_d = N_d \alpha_d E_l \quad (15)$$

onde N_d é a população de dipolos, α_d é a polarizabilidade dipolar, dada por

$$\alpha_d = \frac{p^2}{3kT} \quad (16)$$

sendo p o momento dipolar da molécula, k a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin. A polarização orientacional faz parte da polarização lenta.

2.2.1.4 POLARIZAÇÃO INTERFACIAL

A polarização interfacial, também chamada de Efeito Maxwell-Wagner, ocorre nas discontinuidades de fases de materiais heterogêneos, materiais diferentes, vazios e impurezas. Em materiais heterogêneos podem ocorrer pequenas regiões condutoras dispersas no meio isolante. Nestas regiões os portadores, íons ou elétrons, estão livres para se moverem com a ação de um campo elétrico, acumulando-se nas superfícies de separação estrutural, originando momentos de dipolos, devidos às diferentes condutividades e permissividades das regiões [31]. Esta forma de polarização contribui para a polarização lenta. O tempo de relaxação (τ) para um modelo simples pode ser obtido por:

$$\tau = \frac{(d_1 \varepsilon_1 + d_2 \varepsilon_2)}{d_1 \sigma_1 + d_2 \sigma_2} \quad (17)$$

onde ε_1 e ε_2 são as permissividades relativas, σ_1 e σ_2 as condutividades e d_1 e d_2 as espessuras dos materiais 1 e 2 respectivamente.

Alguns dos mecanismos íntimos do fenômeno de polarização interfacial foram estudados, do ponto de vista microscópico, por Maxwell, Wagner, Sillars e Mac Donald [31]. Em caráter qualitativo é possível descrever a polarização interfacial da seguinte maneira [31]:

- a) A baixas frequências, as cargas interfaciais podem ser consideradas como estando quase em equilíbrio estático com o campo elétrico em cada instante. Desta forma, os momentos de dipolo acompanham o campo elétrico com uma dissipação de energia (relacionada ao atraso na resposta) desprezível.
- b) Em frequências consideravelmente elevadas, as separações de cargas acumuladas nas interfaces, por não acompanharem o campo instantaneamente, podem ser muito pequenas, e novamente se tem uma baixa dissipação de energia.
- c) Em frequências intermediárias, a diferença de fase entre os momentos de dipolos e o campo elétrico pode ser apreciável, e em consequência, a dissipação de energia não é mais desprezível, contribuindo para o que chamamos de perdas dielétricas do material. Este assunto é abordado neste mesmo capítulo, no item 2.3.

2.2.1.5 POLARIZAÇÃO POR CARGAS ESPACIAIS

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 dielétrico-eletrodo, havendo desta forma um acúmulo de carga nos eletrodos, distorção do campo elétrico e aumento de perdas e da permissividade relativa.

2.2.1.6 HOMOCARGAS E HETEROCARGAS

Surgem do movimento de cargas elétricas espaciais, sendo que a homocarga tem o mesmo sinal da carga do eletrodo e sua formação ocorre 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 elétrico no volume do dielétrico. A homocarga é gerada por campos elétricos

relativamente baixos. A heterocarga tem sinal oposto ao da carga do eletrodo, como pode ser visto na Figura 14. A heterocarga é gerada por campos elétricos intensos [24,26].

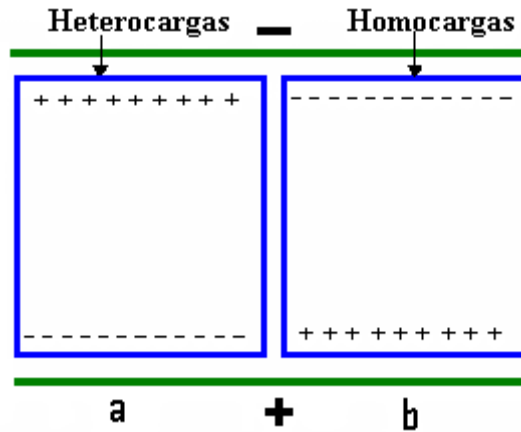


Figura 14 – Ilustração: em *a*, heterocargas, em *b*, homocargas. [24]

Se o campo elétrico variar muito rapidamente, os mecanismos que respondem de forma lenta deixarão de se movimentar, respondendo somente aqueles ligados à polarização instantânea. Nestes casos, torna-se mais conveniente a análise do comportamento dielétrico no domínio de frequência.

Na Figura 15 são mostradas as regiões de respostas da polarização em função da frequência.

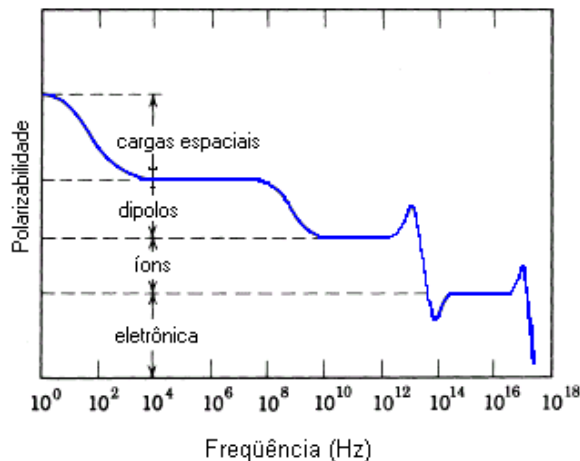


Figura 15 – Representação da faixa de frequências (Hz) de polarizabilidade. [24]

2.3 RESPOSTA DIELÉTRICA

Nos materiais dielétricos é possível observar os fenômenos de condução e indução elétrica, simultaneamente. Bartinikas [32] 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 de um dielétrico é extremamente baixo se comparado a um condutor. Normalmente em dielétricos a barreira de energia entre as bandas de valência e condução é da ordem de 4 eV a 8 eV, que é suficientemente grande para manter a maior parte dos elétrons presos numa banda de energia mais baixa. Assim quando um campo elétrico é aplicado num material dielétrico, poderá surgir uma condução muito pequena conhecida como perda dielétrica.

Este fenômeno pode ser causado por um número finito de elétrons livres em adição a outros portadores de carga livres, quando há contaminação por impurezas, ou acúmulo de cargas na interface de materiais diferentes ou fases. As perdas por orientação dipolar são comuns em moléculas polares sujeitas a campos alternados [24].

2.3.1 RESPOSTA DIELÉTRICA VARIÁVEL NO TEMPO

Em processo de carga, considerando primeiramente, um capacitor plano a vácuo, ter-se-á o vetor indução elétrica ou vetor densidade de fluxo elétrico \vec{D} , proporcional ao vetor campo elétrico \vec{E} . Se o campo elétrico possuir uma dependência temporal, poderá ser escrito como:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \cdot \vec{E}(t) \quad (18)$$

Como uma densidade de carga sobre os eletrodos será mantida, será gerada uma corrente elétrica entre estes, governada pela taxa $\frac{dQ}{dt}$, onde Q representa a carga total do capacitor.

Ao substituir-se o vácuo por um meio dielétrico isotrópico, homogêneo e linear o deslocamento elétrico é acrescido por uma polarização \vec{P} , logo a equação 18 poderá ser escrita como [24]:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \vec{E}(t) + \vec{P}(t) \quad (19)$$

Os vetores \vec{P} e \vec{D} são paralelos ao vetor \vec{E} , pois o material é isotrópico. Na prática percebe-se que a dependência temporal da polarização em relação ao campo elétrico pode não ser a mesma, em função do surgimento de diferentes processos de polarização. Conhecidos os diferentes mecanismos responsáveis pela polarização, existem diferentes tempos de atraso em relação ao campo elétrico aplicado.

A polarização do material dielétrico não acompanha de forma instantânea o campo elétrico, havendo a necessidade de um intervalo de tempo para que a polarização total atinja um valor de equilíbrio. A parcela que responde a este efeito é a correspondente à polarização lenta, para os mecanismos de polarização dipolar, cargas espaciais ou interfaciais nos dielétricos. Assim, segundo Debye [33] relatou em 1912, se o campo variar muito rapidamente, em frequências óticas, a resposta dielétrica será dominada pela polarização instantânea, composta por respostas atômicas e eletrônicas, e a polarização lenta poderá ser negligenciada [34].

Para os processos considerados instantâneos, quando o campo elétrico é variável, da equação (6), tem-se

$$P_i(t) = \varepsilon_0 \chi_i E(t) \quad (20)$$

onde χ_i é a susceptibilidade dielétrica para a polarização instantânea.

Se o interesse em estudar a polarização estiver no comportamento transitório, parte-se do princípio de um campo elétrico em forma de função degrau

$$E(t) = E_0 S(t-t') \quad (21)$$

onde $S(t-t')$ é a função degrau de Heaviside. A polarização varia como na Figura 16, ou seja a polarização não acompanha de maneira instantânea o campo elétrico.

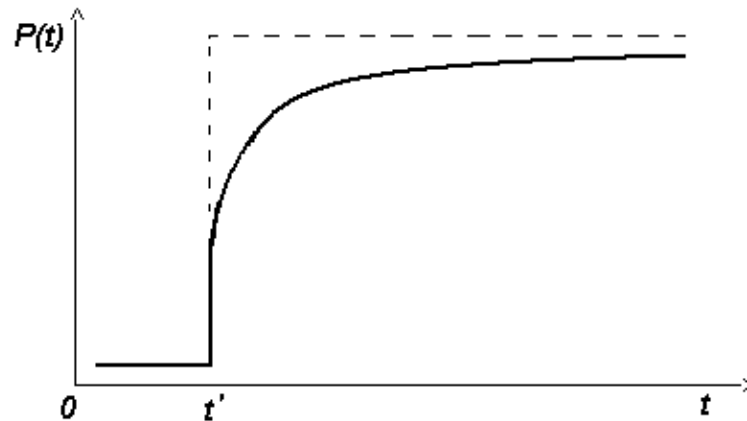


Figura 16 – Variação da polarização quando é aplicado ao material um campo elétrico em forma de função degrau. [35]

É necessário um intervalo de tempo para que $P(t)$ atinja um novo valor de equilíbrio, representado na Figura 16 com linha tracejada. A parcela correspondente à polarização lenta pode ser representada por [23,35]:

$$P_l(t) = \varepsilon_0 \chi_l E_0 [1 - F(t-t')] \quad (22)$$

onde χ_l é a susceptibilidade dielétrica para a polarização lenta e $F(t-t')$ é conhecida como a função resposta ao degrau para a polarização [**Erro! Indicador não definido.**].

Considerando-se que o campo elétrico varia de forma arbitrária ao longo do tempo, pode-se representá-lo por uma sucessão de impulsos, ou uma sucessão de funções degrau. Os princípios da superposição e da causalidade permitem que a componente para a polarização lenta seja escrita como a integral de convolução [23,24,34,**Erro! Indicador não definido.**]:

$$P_l(t) = \varepsilon_0 \chi_l \int_{-\infty}^t f(t-\tau) E(\tau) d\tau \quad (23)$$

onde $f(t-\tau)$ é a função resposta ao impulso para a polarização, chamada de função relaxação dielétrica. $E(\tau)$ é o campo elétrico dependente dos efeitos anteriores.

A equação (23) mostra que a polarização no instante atual t depende da superposição dos efeitos do campo elétrico em instantes anteriores τ .

A função $f(t)$ deve respeitar o princípio da causalidade e superposição, logo as seguintes condições:

$$\begin{cases} \lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = 0 \\ f(t) = 0 \quad \text{para } t < 0 \end{cases}$$

Após um intervalo de tempo muito grande sob a ação de um campo elétrico constante E_0 a polarização deve tender para o valor estacionário. Então, as condições aplicadas à equação (23), permitem escrever:

$$P_l(\infty) = \varepsilon_0 \chi_l E_0 \int_0^{\infty} f(t) dt = \varepsilon_0 \chi_l E_0 \quad (24)$$

Se for considerado o modelo de Debye para a resposta dielétrica no domínio do tempo, quando aplicado um campo estacionário, então

$$P_l = (\varepsilon_0 \chi_l E_0 / \tau) \int_0^{\infty} \exp(-t/\tau) dt = \varepsilon_0 \chi_l E_0 \quad (25)$$

onde τ , neste caso, é o tempo de resposta dos dipolos ao campo elétrico.

2.3.2 RESPOSTA DIELÉTRICA VARIÁVEL COM A FREQUÊNCIA

A condutividade pura σ é uma grandeza que representa o movimento de cargas livres e não é envolvida na polarização. Segundo Maxwell, o campo elétrico $E(t)$ gera uma densidade de corrente elétrica total $J(t)$, a qual é escrita como a soma da corrente de condução, considerando a condutividade pura e correntes de deslocamento no vácuo [24]. Logo,

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (26)$$

Aplicando-se a transformada de Fourier aos dois membros da equação (26) para densidade de corrente e fazendo uso da propriedade de que $\mathfrak{F}\left\{\frac{\partial D(t)}{\partial t}\right\} = i\omega D(\omega)$, obtém-se a resposta no domínio de frequência [34],

$$J(\omega) = \sigma E(\omega) + i\omega D(\omega) \quad (27)$$

considerando a equação (19), e fazendo a transformada de Fourier, para a polarização lenta [34],

$$J(\omega) = \sigma E(\omega) + i\omega[\varepsilon_0 E(\omega) + \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega)] \quad (28)$$

considerando-se que $\tilde{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ obtém-se, a equação:

$$\tilde{J}(\omega) = \{\sigma + i\omega\varepsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)]\} \tilde{E}(\omega) \quad (29)$$

ou

$$\tilde{J}(\omega) = \left[\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} + \chi''(\omega) + i(1 + \chi'(\omega)) \right] \varepsilon_0 \omega \tilde{E}(\omega) \quad (30)$$

A parte real da equação (30) fornece a componente da corrente de deslocamento que está em quadratura com o campo elétrico, não contribuindo, portanto, para o fator de perdas, e a parte imaginária da componente da corrente, que está em fase com o campo elétrico, contribuindo para o fator de perdas [34]. Por esta razão, a componente $\chi''(\omega)$ é tratada como perda dielétrica.

A resposta dielétrica no domínio da frequência pode ser escrita em termos da permissividade dielétrica $\varepsilon(\omega)$, que pode ser definida [34] pela expressão:

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) = \varepsilon_0[1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)]E(\omega) \quad (31)$$

A parte real da permissividade possui contribuições do vácuo, que é obrigatoriamente real, não podendo, portanto, contribuir para as perdas. A parte imaginária da permissividade é totalmente devida ao meio material, o qual pode ter vários mecanismos de polarização coexistindo [34]. A permissividade pode ser escrita como a soma das contribuições individuais dos mecanismos:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_0 \left\{ 1 + \sum_l \chi_l'(\omega) - i \sum_l \chi_l''(\omega) \right\} \equiv \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (32)$$

A maioria das medidas dielétricas (realizadas) é feita por meio de medidas de corrente elétrica seguindo, portanto, a equação (30) na qual aparece a contribuição DC no resultado. O instrumento de medida não pode diferenciar entre a resposta dielétrica efetiva e a verdadeira resposta dielétrica, a qual pode não ter a contribuição da condutividade elétrica DC e [34].

Escrevendo a equação (30) como:

$$\tilde{J}(\omega) = i\omega\tilde{\varepsilon}(\omega)\tilde{E}(\omega) \quad (33)$$

onde $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ denota a permissividade efetiva, a qual é medida pelo instrumento, tem-se:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \left[\varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega} \right] = \varepsilon_0 \left\{ 1 + \chi'(\omega) - i \left[\chi''(\omega) + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right] \right\} \quad (34)$$

O significado do último termo da equação (34), é que a condutividade DC aparentemente contribui para as medidas de perdas dielétricas realizadas em pontes ou outros instrumentos, com frequência variável [34]. Essa não é uma resposta dielétrica verdadeira, pois surge em função do instrumento não distinguir entre um verdadeiro processo dielétrico e um processo de transporte DC [34]

As medidas dielétricas são normalmente realizadas com amostras feitas em forma de capacitor plano de placas condutoras paralelas de área A e distância entre as placas d . A capacitância geométrica do dispositivo, desprezando-se o efeito de bordas e a presença do material dielétrico, será:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (35)$$

A capacitância do capacitor, considerando o material dielétrico entre as placas do capacitor, será:

$$C = \varepsilon_r C_0 \quad (36)$$

Supondo que entre as placas do capacitor seja aplicada uma tensão alternada da forma $V = V_0 e^{i\omega t}$, a capacitância será uma grandeza complexa, composta de uma parte real e uma parte imaginária, correspondentes diretamente às partes real e imaginária da permissividade complexa [34], logo:

$$C(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (37)$$

$$C(\omega) = \frac{\varepsilon_0 A}{d} [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] \quad (38)$$

$C'(\omega)$ é parte real da capacitância e $C''(\omega)$ representa a componente das perdas dielétricas. Define-se as perdas dielétricas ou $\tan \delta$ como:

$$\tan \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (39)$$

Na prática, a componente de perdas e a permissividade dielétrica do material são calculados por [34]:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad (40)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{G(\omega)}{\omega C_0} = \frac{1}{\omega R(\omega) C_0} \quad (41)$$

Onde G é a condutância elétrica e R é a resistência elétrica do material. Estas equações são utilizadas na interpretação dos resultados da técnica de Espectroscopia Dielétrica, utilizada em estudos de relaxações dielétricas em função da frequência do campo elétrico AC aplicado.

2.4 DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA

2.4.1 DEPENDÊNCIA DA POLARIZAÇÃO COM A TEMPERATURA SEGUNDO O MODELO DE DEBYE

As propriedades dielétricas dos materiais podem ser determinadas por medidas de corrente de polarização e despolarização elétrica através dos eletrodos, como mostrado na Figura 12. Os métodos térmicos usados para carga ou polarização consistem na aplicação de um campo elétrico estático ao dielétrico a uma temperatura elevada e o resfriamento subsequente enquanto o campo ainda é aplicado. Para polímeros a temperatura elevada escolhida está acima da temperatura de transição vítrea, mas abaixo do ponto de fusão. A aplicação de campo pode ser através de eletrodos externos (distantes ou encostados) ou

depositados (amostras com superfícies metalizadas). Basicamente, o fenômeno que ocorre na polarização térmica pode ser polarização interna com distribuição heterogênea de carga devido ao alinhamento (orientação) de dipolo ou separação de carga dentro do dielétrico (absorção dielétrica). Também podem ocorrer os processos de deposição de carga ou injeção de carga.

A importância relativa a esse fenômeno depende, dentre outros, da geometria do experimento, resistência à temperatura e campo durante o processo de carga, e da interface dielétrico - eletrodo [27].

O alinhamento de dipolo ocorre a temperaturas elevadas onde as moléculas ou cadeias moleculares estão suficientemente móveis. Sob resfriamento os dipolos alinhados são “congelados”, dando ao dielétrico uma polarização permanente. O alinhamento pode ser controlado pela equação de Debye relacionando a mudança na polarização à polarização lenta $P_l(t)$, ao campo elétrico $E(t)$, e à distribuição de freqüências de relaxação de dipolos $\omega_r(T)$. Assumindo primeiramente uma única freqüência $\omega_r(T)$, ou seja, a mesma para todos os dipolos, tem-se[24,27]:

$$\frac{dP_l(t)}{dt} + \omega_r(T)P_l(t) = 0 \quad (42)$$

onde $\omega_r(T) = \frac{1}{\tau(T)}$, em que τ é o tempo de relaxação, logo $\omega_r(T)$ é a freqüência de relaxação.

A densidade de corrente devido à polarização lenta será

$$J(t) = -\frac{dP_l(t)}{dt} = \omega_r(T)P_l(t) \quad (43)$$

Integrando-se a equação, obtém-se:

$$P(t) = P_0 \exp\left[-\int_0^t \omega_r(T)dt\right] \quad (44)$$

Onde P_0 é fator pré-exponencial.

Se a temperatura é elevada a uma taxa constante $r = \frac{dT}{dt}$, pode-se escrever a densidade de corrente como função da temperatura

$$J(T) = \omega_r(T)P_0 \exp\left[-h \int_{T_0}^T \omega_r(T) dT\right] \quad (45)$$

onde $h = \frac{1}{r} = \frac{dt}{dT}$.

Durante o aquecimento $\omega_r(T)$ aumenta fortemente com a temperatura, obedecendo a equação de Arrhenius

$$\omega_r(T) = \omega_0 \exp(-E_a / kT) \quad (46)$$

onde ω_0 é a frequência de relaxação natural, E_a é a energia de ativação necessária para a desorientação dos dipolos, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em kelvin. A energia de ativação pode ser interpretada como uma barreira de potencial que os dipolos devem superar para que ocorra o reajuste de sua direção anterior.

A equação (46) normalmente é aplicada a materiais onde os processos de relaxação envolvem a rotação de pequenos grupos moleculares, o que não é aplicável aos polímeros quando estes passam pela fase de transição vítrea, a qual envolve um rearranjo configuracional das cadeias principais, que depende do volume livre do material, onde estas cadeias podem mover-se com mais facilidade, a uma temperatura acima da T_g . Portanto nestes casos, a taxa de relaxação depende, também do volume livre na estrutura molecular do material.

$$\omega_r(T) = \omega_g \exp\left[c_1(T - T_g)(c_2 + T - T_g)^{-1}\right] \quad (47)$$

para $T > T_g$.

Onde ω_g é a frequência de relaxação na transição vítrea e c_1 e c_2 parâmetros determinados experimentalmente.

Existem outros modelos de funções para relaxação dielétrica sugeridos na bibliografia [23,27,28,36,37].

Para uma distribuição de frequências de relaxação, que pode ocorrer devido a uma distribuição de energias de ativação, ou uma distribuição de fatores pré-exponenciais ω_0 , essa dependência de $P(t)$ com temperatura e campo também é válida.

Dentro do volume do dielétrico ocorre também a polarização interna devido à separação de cargas. Esta é causada dentro do dielétrico por condução entre as interfaces, como domínios (efeito Maxwell-Wagner), ou sobre todo o volume do dielétrico. Por simplicidade, assumindo-se um dielétrico não polar, a variação de carga em uma interface arbitrária devido à aplicação de uma diferença de potencial V_0 é dada pela densidade de corrente de condução

$$J_c(T) = \sigma(T)E \quad (48)$$

onde $\sigma(T)$ é a condutividade. Este fenômeno é interpretado por Sessler [27], que ainda explica a ocorrência de deposição de carga e injeção de carga durante a polarização térmica. Porém, para uma primeira discussão, a atenção maior será dada à polarização devido ao alinhamento de dipolos.

2.4.2 CORRENTE (DE DESPOLARIZAÇÃO) TERMICAMENTE ESTIMULADA – TSC OU TSDC

Diferentemente de metais ou semicondutores comuns, isolantes podem reter cargas espaciais por longo período de tempo, em alguns casos por semanas ou anos. Os polímeros amorfos ou semicristalinos usados como isolantes em grande variedade de sistemas elétricos têm resistividades altas e são especialmente propícios a acumular carga [27]. A presença de cargas espaciais pode reduzir drasticamente a resistência à ruptura dielétrica do material. Para determinadas aplicações esta informação é muito importante. Por isso, deve-se caracterizar o material com cuidado de acordo com sua tendência em acumular cargas.

Corrente Termicamente Estimulada – TSC, (ou mais propriamente Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada – TSDC) é um método muito usado em medidas de concentrações de carga em dielétricos, superficiais ou de volume. Além disso, este método é ferramenta básica para identificação e avaliação de processos de reorientação de dipolos [38,39,40,41,42].

Muitos trabalhos publicados consistem em análise de medidas de TSC, no estudo de relaxações moleculares poliméricas, e muitas vezes comparadas com medidas mecânicas [39,40,43,44]. Porém, a utilização da técnica de TSC não é limitada, e, estende-se a várias aplicações em pesquisa bem como estudos de concentrações de impurezas, caracterização de fases de materiais, alimentos e grãos, efeitos de degradação e muitas outras.

Historicamente, a técnica de TSC foi primeiramente demonstrada em 1936 por Frei e Groetzinger [45], medindo-se a corrente de descarga de um dielétrico entre dois eletrodos conectados a um amperímetro em função da temperatura.

A primeira base teórica para o fenômeno de TSC foi proposta por Bucci e Fieschi [46], baseado em seus trabalhos anteriores sobre cristais iônicos. Desde meados da década de 1970, TSC tornou-se um método popular no estudo de armazenamento e liberação de cargas em semicondutores e isolantes [40]. Porém não há uma análise completa de TSC *quando por* armadilhas ou íons livres, devido à complexidade destes fenômenos. Todavia é possível obter informações importantes sobre estas cargas através de TSC, além de tempos de relaxação e polarização por cargas espaciais [47,48].

A aplicação da técnica em dielétricos também fornece informações sobre perdas dielétricas, permissividade dielétrica e mecanismos de relaxação não detectados por outras técnicas. É possível também fazer estudo complementar de outras técnicas de análises térmicas já existentes, para identificação de propriedades físicas como a condutividade térmica.

A espectroscopia de TSC, também chamada por Bucci [46] de ITC – *Ionic Thermal Conductivity*, consiste na obtenção de picos de relaxação de um determinado material, medindo-se um espectro da corrente que flui por eletrodos em função da temperatura.

Para obtenção do espectro, os seguintes passos são seguidos [40,43,40,46,47,49]:

- 1) A amostra é inserida entre dois eletrodos em forma de discos ou depositados sobre a amostra em forma de filmes, dependendo das condições experimentais; adquirindo a forma de um capacitor de placas paralelas;
- 2) Em seguida, a amostra é polarizada pela aplicação de um campo elétrico E_p , por um tempo t_p , a uma temperatura T_p ; a temperatura deverá ser escolhida de tal maneira que todos os dipolos considerados sejam orientados com o campo elétrico. Esse aspecto dependerá da estrutura do material estudado;
- 3) Com o campo elétrico aplicado, a amostra é resfriada até uma temperatura $T_o \ll T_p$, na qual todos os mecanismos polarizáveis sejam impedidos, ou seja, a polarização é “congelada”;
- 4) Ainda na temperatura T_o , o campo elétrico é removido e a amostra é colocada em curto circuito num tempo em torno de 3 minutos, para que sejam eliminadas as flutuações provocadas por correntes elétricas parasitas;
- 5) O sólido é subsequente aquecido a uma taxa constante r , e a corrente de descarga que passa pelo circuito externo é registrada por um eletrômetro em função da temperatura;
- 6) Obtém-se um espectro de $i(T)$ vs T , onde os picos de corrente estão relacionados às relaxações dos dipolos elétricos voltando ao equilíbrio.

A cada pico pode-se relacionar a energia de ativação devido à relaxação dielétrica, obtendo-se assim, informações sobre os tempos de relaxação e densidades de dipolos.

Os resultados tornam-se complexos quando obtidos grandes picos, evidenciando a polarização devido às cargas espaciais, que ocorrem na interface dielétrico–eletrodo, quando os portadores de cargas se movem em direção aos

eletrodos, não sendo neutralizados devido às imperfeições do contato dielétrico-eletrodo, havendo desta forma um acúmulo de carga superficial no dielétrico. Este fenômeno depende da função trabalho, que é a energia necessária para remover um elétron, do metal que compõe os eletrodos [40]. A complexidade do problema concentra-se na análise do surgimento destas cargas espaciais, que também podem ter origem em fatores dependentes da estrutura molecular das cadeias que compõem o material, bem como a presença de impurezas.

As primeiras evidências da relação intensidade de picos e carga espacial foram estudadas por Bucci [46], que analisou amostras de *KCl* puras e dopadas com impurezas. Como a quantidade de cargas espaciais depende da intensidade do campo elétrico aplicado, para maiores campos detectam-se maiores correntes.

Uma revisão geral dos comportamentos de diferentes materiais orgânicos e inorgânicos quando submetidos a TSC, foi feita por C. Lavergne et. al [50]. No caso de polímeros amorfos, as características dos espectros de TSC são divididas em abaixo e acima da temperatura de transição vítrea - T_g . Abaixo da T_g , os picos de TSC são geralmente devido à orientação de dipolos.

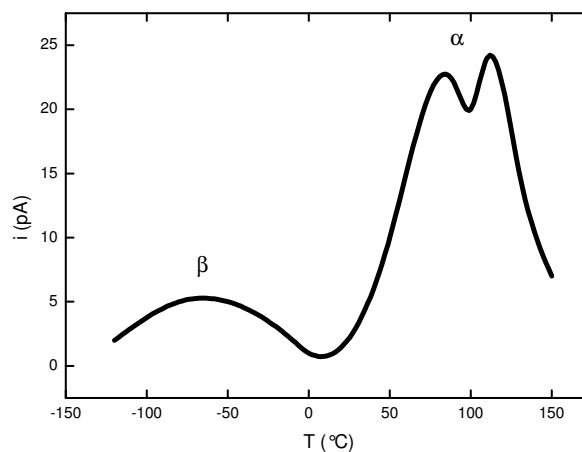


Figura 17 – Espectro de TSC medido em Poli(metacrilato de metila) – PMMA. [40]

No espectro de TSC para o PMMA (ver Figura 17), o modo de relaxação “primária”, que é o mais intenso, está localizado na região da transição vítrea, designado por α , como visto na Figura 17. As relaxações “secundárias” são chamadas de β , γ , ... de acordo com o decréscimo da temperatura. O modo α

envolve o movimento coletivo de segmentos de cadeias principais, enquanto β , γ , ... são devido a pequenos movimentos mais localizados.

Acima da T_g , todos os movimentos deslocalizados alongam a cadeia fazendo aparecer cargas espaciais [48]. A intensidade desse fenômeno depende dos parâmetros e condições experimentais e da estrutura do material analisado. Por esta razão, parte do espectro de TSC é particularmente difícil de investigar. Fica claro então, que a corrente medida em TSC está relacionada com os movimentos na estrutura atômica e molecular das cadeias da amostra, pois os movimentos moleculares são processos termicamente ativados. Daí a existência de muitos estudos comparativos com técnicas de análise mecânica.

O surgimento de portadores de carga termicamente ativados a temperaturas elevadas é uma consequência da dissociação de pares eletricamente neutros, o que resulta no aumento da condutividade elétrica do material. Os polímeros apresentam uma considerável condutividade elétrica acima da T_g , onde ocorre um aumento do volume livre do material e a mobilidade das cadeias é maior [48].

Seguindo o modelo de Debye para a relaxação dielétrica, os picos de corrente detectados nas medidas de TSC, podem ser expressos pela equação de Arrhenius

$$i(T) = i_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (49)$$

onde i_0 é o fator pré-exponencial de corrente, E_a é a energia de ativação necessária para a reorientação dos dipolos, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura dada em kelvin. De acordo com o modelo de Debye, é possível determinar a energia de ativação de mecanismos termicamente ativados, tomando somente a subida do pico de TSC, utilizando a equação linearizada

$$\ln i(T) = \ln i_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (50)$$

onde $\frac{E_a}{k}$ é o coeficiente angular.

2.5 ENVELHECIMENTO DE MATERIAIS DIELÉTRICOS

Materiais utilizados no isolamento elétrico estão sujeitos a esforços extremos dos mais diversos tipos, tais como esforço elétrico, mecânico, intempéries como o aquecimento, entre outros, que implica em processos de envelhecimento e/ou degradação do material, geralmente irreversíveis, comprometendo a sua aplicação.

Segundo a IEC [51], envelhecimento é definido como uma mudança irreversível das propriedades, comprometendo a utilização do material isolante. Os parâmetros considerados como fatores de envelhecimento segundo a IEC são a temperatura, esforço elétrico e mecânico e fatores ambientais. Se um sistema isolante está sujeito a qualquer um destes fatores ou ao sinergismo entre eles, certas mudanças em sua estrutura e suas propriedades irão ocorrer a uma certa taxa. Alguns modelos empíricos e outros experimentais tentam explicar estes mecanismos de envelhecimento e projetar um tempo de vida útil para o material isolante.

2.5.1 ENVELHECIMENTO TÉRMICO

O envelhecimento térmico, como o próprio nome sugere, ocorre quando o material está sujeito às mudanças nas propriedades elétricas, mecânicas ou químicas a ele associadas, devido a ação constante da temperatura, que pode ser moderada ou elevada. A taxa com que tais reações ocorrem segue a equação de Arrhenius. Neste processo, a taxa de envelhecimento é considerada igual à taxa com que a reação dominante no processo ocorre, sendo o tempo para a ruptura ($L(T)$) do material, inversamente proporcional a esta taxa. Assim, este modelo pode ser expresso por [24] :

$$L(T) = A \exp\left[\frac{B}{T}\right] \quad (51)$$

onde T é a temperatura dada em kelvin e A e B são constantes determinadas experimentalmente.

No que diz respeito aos materiais poliméricos utilizados no isolamento elétrico, o envelhecimento pode provocar mudanças tais como reticulação, despolimerização,

A borracha natural, por exemplo, por suas características estruturais é bastante sensível a degradação e por isso os aditivos incorporados a sua formulação podem apenas retardar os efeitos do envelhecimento, como no caso de antioxidantes e antiozonantes, mas não impedi-los. Além dos componentes necessários a uma formulação vulcanizável da borracha natural, cargas também são usadas principalmente para o barateamento e/ou aumento do desempenho mecânico do artefato final. Neste estudo, a formulação da borracha natural usada, contém negro de carbono como carga reforçadora, como poderá ser visto no item 4.1.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 FORMULAÇÃO DA BORRACHA NATURAL

A massa usada para a confecção das amostras foi feita em moinho padrão, pela Empresa Polirubber, seguindo o processo de mistura descrito a seguir:

3.1.1 PLASTIFICAÇÃO

Mastigação da borracha natural por 5 minutos na temperatura média de 50 °C e cilindros com abertura de 0,5 mm, rotação 25 x 34 rpm e fricção 1:1,4.

3.1.2 ADIÇÃO DE TMQ

O TMQ (2,2,4 – trimetil-1,2-dihidroquinolina) é um polímero pertencente ao grupo amínico de baixo peso molecular, solúvel em muitos solventes orgânicos como benzeno e acetona, e insolúvel em água. É utilizado como anti-oxidante químico na borracha natural, na prevenção contra a degradação térmica, reagindo com oxigênio antes que este afete a estrutura do material.

3.1.3 ADIÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO E ACIDO ESTEÁRICO

O óxido de zinco (ZnO) é usado como ativador dos aceleradores de reticulação e dispersante de calor. Junto com o ácido esteárico, também ativador, formam o estearato de zinco, tornando os íons de zinco solúveis pela formação do sal proveniente da reação química entre o ácido e o óxido. O ácido esteárico é retardador do processo de cura com peróxido, por isso é retirado da formulação.

3.1.4 ADIÇÃO DO STRUKTOL WB 212

O Struktol WB 212 é uma emulsão de alto peso molecular de ácidos graxos e ésteres e atua como auxiliar de processo, lubrificando a mistura internamente dando maior fluidez e reduzindo a viscosidade. Este agente reduz o tempo, energia e temperatura de mistura, baixa a demanda de peróxidos e facilita o desmolde.

3.1.5 ADIÇÃO DE NEGRO DE CARBONO N-762

O negro de carbono ou negro de fumo é uma carga mineral reforçante utilizada para aumentar o desempenho mecânico, sendo essencialmente constituído por carbono elementar sob forma de partículas aproximadamente esféricas, de diâmetro máximo inferior a $1\mu\text{m}$, aglutinadas em agregados que interagem com a estrutura da borracha natural, “aprisionando” suas moléculas. A combinação de carga e elastômero aprisionado determinam o reforço. Apesar dos efeitos entre carga e elastômero não serem totalmente conhecidos, acredita-se que o reforço ocorre devido a forças de interação desde Van der Waal's até ligações químicas [56].

3.1.6 ADIÇÃO DE ACELERADORES

Durante o processamento da BN, dependendo do agente de vulcanização pode ser necessário adicionar aceleradores, no caso da cura por enxofre são usados os aceleradores TMTD (Dissulfeto de tetrametil tiuran) e MBT (2-Mercaptobenzotiazol). Os aceleradores permitem obter a velocidade de vulcanização desejada. O TMTD é um acelerador não manchante. Pode ser empregado como acelerador primário e quando utilizado em composições com baixo enxofre ou sem, atua como agente de vulcanização dispensando o enxofre. O MBT é também um acelerador não manchante, com menor velocidade de vulcanização que o TMTD e

tem boa resistência à pré-vulcanização. É também utilizado como acelerador secundário.

3.1.7 CURA DA BORRACHA NATURAL

a) sistema de cura via enxofre e adição de aceleradores TMTD e MBT.

Tabela 1 – Formulação da borracha natural curada com enxofre.

Composto/Tipo de Cura	A5/Enxofre
borracha SMR-L	100 phr
anti-oxidante TMQ	2
óxido de zinco	5
ácido esteárico	1
Struktol WB-212	1
negro de carbono N-762	5
Flexpar 848	5
enxofre	1
aceleradores TMTD	1
aceleradores MBT	0,5

b) sistema de cura via peróxido de dicumila. Neste caso, retira-se o ácido esteárico da formulação, pois o mesmo pode retardar o processo de entrecruzamento das cadeias do polímero [16].

Tabela 2 – Formulação da borracha natural curada com peróxido de dicumila.

Composto/Tipo de Cura	A5/Peróxido de Dicumila
borracha SMR-L	100 phr
anti-oxidante TMQ	2
óxido de zinco	5
Struktol WB-212	1
negro de carbono N-762	5
Flexpar 848	5
peróxido de dicumila	5

3.1.8 HOMOGENEIZAÇÃO

A etapa de homogeneização da massa de borracha natural produzida é realizada por meio de 10 passagens da mistura pelo cilindro.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Filmes de borracha natural foram obtidos pelo processo de termo-prensagem, onde foram vulcanizados em termo-prensa hidráulica (ver Figura 19), sem marca, com capacidade de 60 toneladas métricas e com controlador de temperatura nas bases inferior e superior da prensa. As fôrmas usadas na conformação dos filmes foram fabricadas no LACTEC em chapas de aço inox. Ensaio reométricos realizados em trabalho anterior [24], segundo a norma ASTM D 2084-95 para determinação de tempo e temperatura de cura mostraram que a melhor temperatura e tempo de cura eram respectivamente 150 °C e 5 minutos. Desta maneira, foram confeccionados os filmes à temperatura de 150 °C, e durante 5 minutos sob força constante de intensidade 10 kN. Os filmes obtidos apresentaram espessura média de 0,7 mm, e 60x60 mm² de área. Foram obtidos filmes tanto para borracha natural vulcanizada via enxofre, quanto para borracha natural vulcanizada via peróxido.



Figura 19 – Termo-prensa hidráulica com controlador de temperatura.

3.3 ENVELHECIMENTO DAS AMOSTRAS

O envelhecimento térmico das amostras foi feito em estufa marca Fanem (Figura 20) com circulação mecânica modelo 320 SE à temperatura de 70°C. Os tempos de envelhecimento são mostrados nas Tabelas 3 e 4.



Figura 20 – Estufa Fanem com circulação mecânica modelo 320 SE.

Tabela 3 – Envelhecimento da borracha natural curada com enxofre - A5E.

Composto	Envelhecimento
A5E	Borracha curada com enxofre não envelhecida
A5E360	Borracha curada com enxofre envelhecida por 360 horas (2 semanas)
A5E720	Borracha curada com enxofre envelhecida por 720 horas (4 semanas)
A5E1080	Borracha curada com enxofre envelhecida por 1080 horas (6 semanas)

Tabela 4 – Envelhecimento da borracha natural curada com peróxido de dicumila - A5P.

Composto	Envelhecimento
A5P	Borracha curada com peróxido não envelhecida
A5P360	Borracha curada com peróxido envelhecida por 360 horas (2 semanas)
A5P720	Borracha curada com peróxido envelhecida por 720 horas (4 semanas)
A5P1080	Borracha curada com peróxido envelhecida por 1080 horas (6 semanas)

Foram obtidas três amostras para cada envelhecimento a fim de possibilitar a repetição das técnicas de medidas descritas no item 4.

3.4 EQUIPAMENTOS DE MEDIDAS

3.4.1 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA

O equipamento de calorimetria diferencial de varredura – DSC (Figura 21) utilizado para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de borracha natural foi o DSC 204 F1, da marca Netzsch.



Figura 21 – Calorímetro Diferencial de Varredura – DSC 204 F1, marca Netzsch.

3.4.2 ANALISADOR DINÂMICO-MECÂNICO

Para análise termo-dinâmico mecânica (DMTA) foi utilizado o Analisador Dinâmico-Mecânico (DMA) da marca Netzsch (Figura 22), modelo 242. O analisador aplica uma força mecânica variável no tempo e mede a resposta do material em termos do seu módulo, que é composto das contribuições elástica (módulo de armazenamento) e viscosa (módulo de perdas).



Figura 22 – Analisador Dinâmico-Mecânico (DMA).

3.4.3 DURÔMETRO

As medidas de dureza Shore A das amostras foram medidas pelo durômetro da marca Bareiss modelo HPE-A (Figura 23), utilizando carga de 1kgf.



Figura 23 – Durômetro Bareiss modelo HPE-A.

3.4.4 CÂMARA DE CRIOGENIA

A câmara de criogenia foi desenvolvida no LACTEC para experimentos termo estimulados e opera na faixa de temperatura de -198°C a 200°C (Figura 24). A temperatura do sistema pode ser modificada pelo aquecimento ou resfriamento através do “dedo-frio” da câmara. Dentro desta câmara é possível se obter a pressão mínima necessária para realizar experimentos de despolarização DC, ou também para leitura da resposta ao campo elétrico AC.



Figura 24 – Câmara de criogenia utilizada para polarização e despolarização das amostras de Borracha Natural.

3.4.5 EQUIPAMENTO DE VÁCUO

Para que se obtivesse o mínimo de pressão interferindo nas medidas dielétricas dentro da câmara de criogenia, foi utilizado um equipamento de vácuo composto por bomba de vácuo mecânica, acoplada a uma difusora de vácuo a óleo da marca Tettex, modelo 2972JC, como pode ser visto nas Figuras 25 e 26. A pressão mínima lida no medidor de pressão (Figura 27) foi da ordem de 10^{-5} Torr.



Figura 25 – Bomba de vácuo mecânica.



Figura 26 – Bomba difusora de alto vácuo com refrigeração a ar forçada.



Figura 27 – Medidor de pressão acoplado as bombas mecânica e difusora.

3.4.6 FONTE DE TENSÃO

Para medidas de corrente contínua, as amostras foram polarizadas por uma tensão de 500V aplicada pela fonte DC HP 6521 A, como mostrado na Figura 28.



Figura 28 – Fonte de tensão DC HP 6521A.

3.4.7 SISTEMA DE AQUECIMENTO

Para aquecimento da amostra dentro da câmara de criogenia, foi utilizado um variador de potência Varivolt, tipo VM 115, com resistência elétrica blindada de 127V - 50W.



Figura 29 – Variador de potência Varivolt, tipo VM 115 com resistência elétrica blindada de 127V - 50W.

3.4.8 MEDIDOR DE TEMPERATURA

Para monitoramento da taxa de variação da temperatura foi utilizado o medidor de temperatura marca Yokogawa, modelo 7563, com precisão de leitura 0,01 °C, ligado a uma termo-resistência RTD PT-100, dentro de um dos eletrodos.



Figura 30 – Medidor de temperatura Yokogawa.

3.4.9 ELETRÔMETRO

Para medida de corrente elétrica de despolarização termicamente ativada, foi utilizado um eletrômetro da marca Keitley, modelo 617 (Figura 31).



Figura 31 – Eletrômetro Keitley modelo 617.

3.4.10 ANALISADOR DE IMPEDÂNCIA

Para medidas de impedância foi utilizado o analisador de impedância, ganho e fase da marca Solartron, modelo 1260, conforme Figura 32. A obtenção de medidas por este equipamento consiste na aplicação de um campo AC e leitura da corrente resposta através da amostra.



Figura 32 – Analisador de impedância, ganho e fase da marca Solartron, modelo 1260 .

3.5 TÉCNICAS DE MEDIDAS

3.5.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As medidas de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas na faixa de temperatura de -100 a 0 °C, com taxa de variação de temperatura de 10 °C/min, e fluxo de 15 ml/min de nitrogênio. As medidas foram repetidas por três vezes.

3.5.2 DUREZA SHORE A

A técnica de medidas de dureza Shore A consiste na aplicação da força à superfície da amostra e leitura 5 segundos após a estabilização do indicador do aparelho, à temperatura ambiente. Este método determina a resistência do material à penetração de um tipo específico de indentador com uma força de 1kgf aplicada sobre a amostra por um determinado tempo. A dureza está inversamente relacionada à penetração e depende do módulo de elasticidade e do comportamento visco-elástico do material [56]. Os valores da dureza são obtidos em uma escala existente no durômetro que varia entre 0 e 100, sendo a dureza *SHORE A* uma das mais comuns. As medidas foram realizadas à temperatura de 24°C em 5 pontos

distintos das superfícies das amostras, para a determinação do valor médio de dureza. Cada uma das medidas foi repetida para três amostras.

3.5.3 ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA

Para as medidas de DMTA, as frequências utilizadas no modo de tração sobre o corpo de prova foram 1 Hz, 3,3 Hz e 5 Hz, operando na faixa de temperaturas de -130 °C a 110 °C, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min, sob atmosfera de fluxo de nitrogênio 50 ml/min. A análise de DMTA foi capaz de fornecer informações a respeito do comportamento visco-elástico dos materiais, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição do módulo de armazenamento E' e do módulo de perdas E'' . Dessa maneira foi possível medir a tangente delta ($\tan \delta$), ou a tangente de perdas, que é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Cada medida foi repetida três vezes para cada tipo de envelhecimento.

3.5.4 CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA - TSC

Primeiramente foi necessária a limpeza das superfícies, tanto dos eletrodos como da amostra. As impurezas das superfícies das amostras foram removidas com álcool isopropílico. Os eletrodos foram polidos com K-OI para remoção de óxidos, e limpos com acetona. Logo após a limpeza dos materiais, a amostra foi inserida entre os eletrodos localizados dentro da câmara de criogenia, ligados a fonte DC. Foram utilizados eletrodos de cobre, em forma de discos, com diâmetros de 45mm e 55mm, para os eletrodos terra e potencial, respectivamente. Logo após, a câmara foi fechada, para a obtenção de vácuo. Com a bomba de vácuo mecânica se obteve pressão na ordem de 10^{-2} Torr e, logo após com a difusora de vácuo aquecida, foi possível se obter uma pressão em torno de 10^{-5} Torr.

Com a câmara operando na faixa de pressão desejada, a amostra foi curto-circuitada, por 30 minutos e, logo após, aquecida à temperatura de 100°C, quando o campo elétrico degrau foi aplicado, com uma tensão de 500V DC. Com a amostra polarizada, a temperatura foi decrescida rapidamente até -196°C com a inserção de

nitrogênio líquido. Logo após, o campo foi removido, e a amostra novamente foi curto-circuitada, para que possíveis correntes superficiais fossem eliminadas. O eletrômetro foi conectado aos eletrodos para a leitura de corrente na amostra, e aumentando-se a temperatura a uma taxa de 5°C por minuto, por meio do Varivolt, com a inserção do resistor aquecido no dedo frio do sistema, foi possível realizar a leitura de corrente em função da temperatura. Os dados foram coletados através de um software desenvolvido no LACTEC, onde foi possível acompanhar a leitura de corrente e temperatura e plotar estes dados. Estes procedimentos foram repetidos para as duas formulações em diferentes níveis de envelhecimento térmico, repetindo-se três vezes a mesma técnica de medição para cada tempo de envelhecimento das amostras.

3.5.5 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA

As medidas de espectroscopia dielétrica foram obtidas através da aplicação de um campo alternado sobre a amostra, para temperaturas entre -100°C e 100°C, variando-se as frequências do campo entre 40Hz e 200kHz. Através da corrente resposta no capacitor formado pelos eletrodos e o material dielétrico, o equipamento de medida obteve a coleta dos valores de resistência e capacitância na amostra em função das frequências e temperaturas. Assim foi possível determinar os valores de perdas dielétricas no material em função destas duas variáveis e estudar as relaxações dielétricas no material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Medidas de propriedades dielétricas e mecânicas da borracha natural para as duas formulações, A5E (vulcanizada por enxofre) e A5P (vulcanizada por peróxido de dicumila), foram realizadas por meio das técnicas de DSC, Dureza Shore A, TSC e Espectroscopia Dielétrica. O estudo foi centralizado sob a hipótese de correlação entre as propriedades dielétricas e mecânicas, em que os movimentos de dipolos elétricos se reorientando possam estar relacionados aos movimentos de segmentos, ramificações e terminações de cadeias na estrutura da borracha natural, conseqüentes de uma reestruturação química nos materiais com ação de temperatura e freqüência.

Propõe-se uma discussão sobre a relação entre as mudanças nos valores de energias de ativação dos processos de relaxação dielétrica e mecânica em função da degradação da estrutura da borracha natural devido ao processo de envelhecimento térmico. Para cada técnica, foram comparados os resultados das duas formulações de borracha natural, A5E – borracha natural curada com enxofre, e A5P – borracha natural curada com peróxido de dicumila, para diferentes tempos de envelhecimento.

4.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – DSC

As medidas de calorimetria diferencial de varredura foram utilizadas na determinação da temperatura de transição vítrea T_g da borracha natural apenas para as duas formulações, A5E e A5P não envelhecidas, com a intenção de se obter um primeiro parâmetro da transição vítrea-borrachosa, que será mostrada em função do envelhecimento nas medidas de DMTA. Conhecer a T_g de ambos os materiais é de grande importância na interpretação dos resultados de medidas dielétricas e dinâmico-mecânicas a baixas temperaturas. A Figura 33 mostra a variação no fluxo de calor endotérmico com a temperatura.

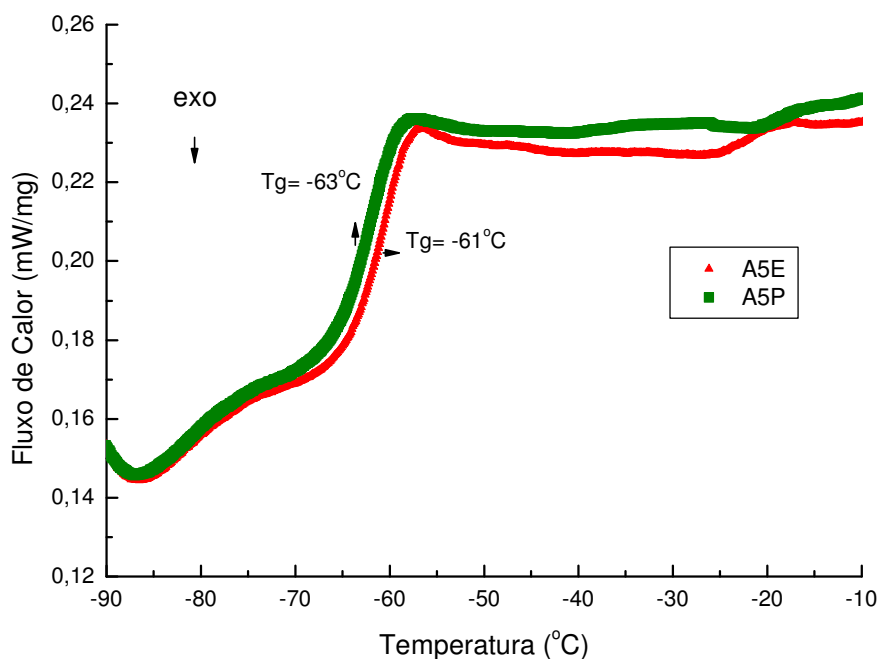


Figura 33 – Medidas de DSC para as amostras A5E e A5P, não envelhecidas.

De acordo com a Figura 33, observa-se que o valor T_g é muito próximo para ambas formulações, A5E e A5P, porém é mais baixo para a amostra de borracha natural curada com peróxido, $T_g = -63^\circ\text{C}$, se comparada borracha à curada com enxofre, $T_g = -61^\circ\text{C}$. Isto sugere que o movimento coletivo de segmentos de cadeias na transição vítrea pode ocorrer antes, ou com menos energia de ativação, para a amostra curada via peróxido, e ser menos facilitado pela cura com enxofre, possivelmente devido maior à densidade de entrecruzamentos somada ao excesso da quantidade de enxofre utilizada na cura, o que pode reduzir o volume livre na estrutura do material.

4.2 DUREZA SHORE A

Foram realizadas medidas de dureza, à temperatura de 24°C , para as duas composições de borracha natural estudadas, A5E e A5P, a fim de se observar a dependência desta propriedade com o grau de envelhecimento térmico e formulação.

Os resultados de dureza estão inseridos na proposta de relação das propriedades dielétricas e mecânicas da borracha natural. A Figura 34 mostra os valores de dureza em função do tempo de envelhecimento térmico.

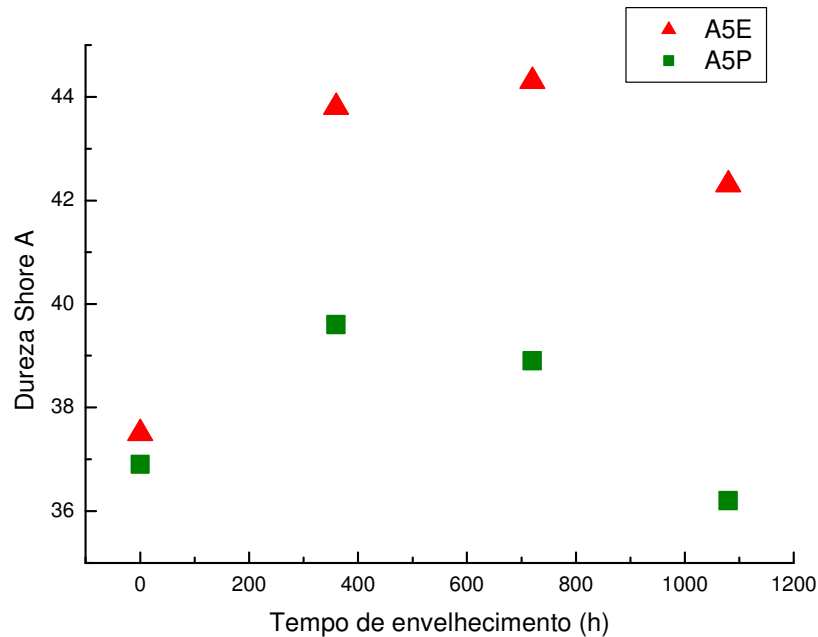


Figura 34 – Medidas de dureza para as amostras A5E e A5P, em função do envelhecimento térmico.

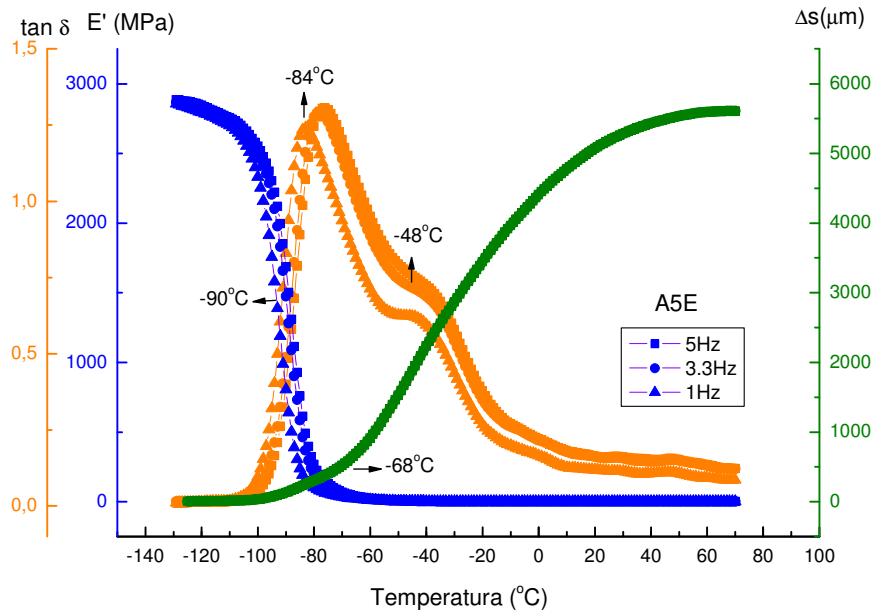
De acordo com a Figura 34 é possível verificar que os valores de dureza variam com o tempo de envelhecimento térmico para ambas as formulações de borracha natural estudadas. Para as amostras A5E e A5P não envelhecidas, os valores estão bem próximos, porém maior para A5E, e com o envelhecimento térmico, sofrem mudanças. Para 360h de envelhecimento, há um aumento significativo na dureza, maior para A5E se comparado à amostra A5P. Em seguida, para 720h, este valor continua aumentando para a borracha curada com enxofre, e começa a cair para a borracha curada com peróxido. Para 1080 h de envelhecimento, ambos os valores caem, possivelmente devido ao processo de degradação da borracha natural, onde predomina a reação de cisão das cadeias e conseqüente oxidação dos pontos de cisão.

Apesar da tendência ser próxima para o comportamento da dureza em relação ao envelhecimento, para as duas formulações, nota-se que com a ação deste, a formulação com enxofre sofre maior aumento da dureza. A primeira hipótese a ser estudada é se isto ocorre devido a um aumento na densidade de ligações cruzadas efetuadas com enxofre e no valor do módulo de armazenamento sendo facilitado pelo envelhecimento térmico, se comparada à cura com peróxido de dicumila, que indica ocorrer a uma taxa mais lenta. Esta hipótese pode ser estudada pelos resultados de DMTA. A dureza, apesar de ser uma medida estática, depende do comportamento elástico da borracha, detectado por medidas dinâmicas no DMTA.

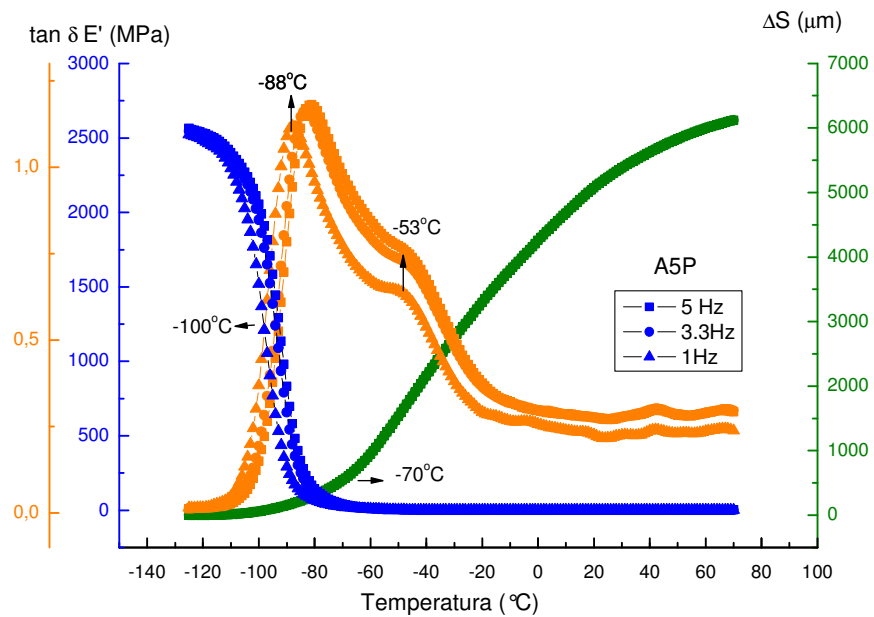
4.3 ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA

O comportamento dinâmico-mecânico da borracha natural nas duas formulações, A5E e A5P foi estudado através das medidas do módulo de armazenamento, da tangente de perdas, $\tan \delta$, e alongação em função da temperatura, para os tempos de envelhecimento mostrados nas tabelas 3 e 4.

Objetiva-se avaliar como os movimentos moleculares, de ramificações, segmentos ou terminações de cadeias na borracha natural estão relacionados com os picos de perdas detectados no DMTA e estimar a influência do envelhecimento térmico sobre estas propriedades.



(a)



(b)

Figura 35 – Medidas de $\tan \delta$ e módulo de armazenamento E' em função da temperatura, para as amostras (a) A5E e (b) A5P, não envelhecidas, obtidas pela técnica de DMA.

Para as amostras não envelhecidas, na Figura 35, observa-se um pico acentuado nos valores de $\tan \delta$, em -84°C para A5E, e -88°C para A5P. É possível

ver também a presença de um pico satélite em torno de -48°C e -53°C , para A5E e A5P, respectivamente.

A borracha natural, por ter uma estrutura amorfa [6,56], que pode ser detectada em difratometria de Raios-X [24] não apresenta picos de perdas referentes a movimentos de regiões cristalinas como, por exemplo, no caso das medidas de DMTA para o polietileno relatadas na literatura [57].

Ainda é possível detectar as temperaturas de mudança no coeficiente da curva de alongação (*onset*), que se encontram em torno de -68°C e -70°C , para A5E e A5P respectivamente. Estes valores de temperatura detectados pela mudança na alongação das amostras pode servir como parâmetro da transição vítrea da borracha natural, por ser o mais relatado pela literatura [52,54,55,56,60], e também detectado pela técnica de DSC.

Os resultados da técnica de DSC para as amostras não envelhecidas diferem quantitativamente dos valores de transição do DMTA, pelo fato de se tratarem de técnicas diferentes [59], implicando em sensibilidades, taxas de temperaturas e leitura de grandezas físicas diferentes. Porém a tendência qualitativa, mostra para ambas as técnicas, que a T_g ocorre em temperatura menor para a borracha curada com peróxido de dicumila. O que pode indicar que ocorre maior entrecruzamento na borracha vulcanizada por enxofre.

A Figura 36 mostra as medidas de DMTA para as amostras envelhecidas termicamente a 70°C por 360h (2 semanas). Observa-se na que as temperaturas de *onset* dinâmico-mecânicas tendem a aumentar ligeiramente para ambas as formulações, A5E e A5P, à princípio sem diferença significativa deste comportamento entre as duas, o que pode ser melhor visualizado nos valores de energia de ativação, ainda nesta seção.

A elevação nos valores de temperatura pode ser atribuído ao efeito de pós cura, que se trata do aumento no número de entrecruzamentos das cadeias, durante o envelhecimento térmico, relacionado ao processo de degradação da borracha natural, onde predomina a reação reticulação perante à degradação oxidativa.

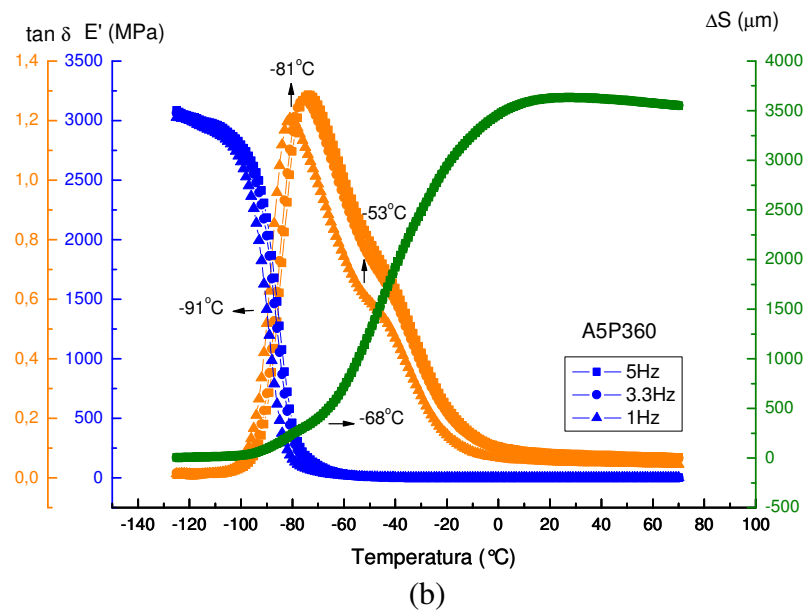
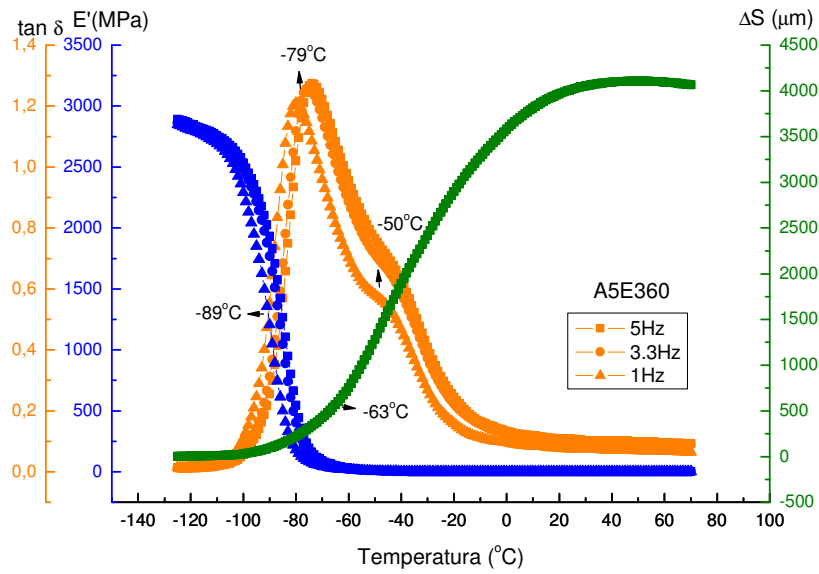


Figura 36 – Medidas de $\tan \delta$ e módulo de armazenamento E' em função da temperatura, para as amostras (a) A5E e (b) A5P, envelhecidas termicamente por 360h (2 semanas), obtidas pela técnica de DMA.

A Figura 37 mostra os resultados das medidas de DMTA para as amostras envelhecidas termicamente por 70°C por 720h (4 semanas).

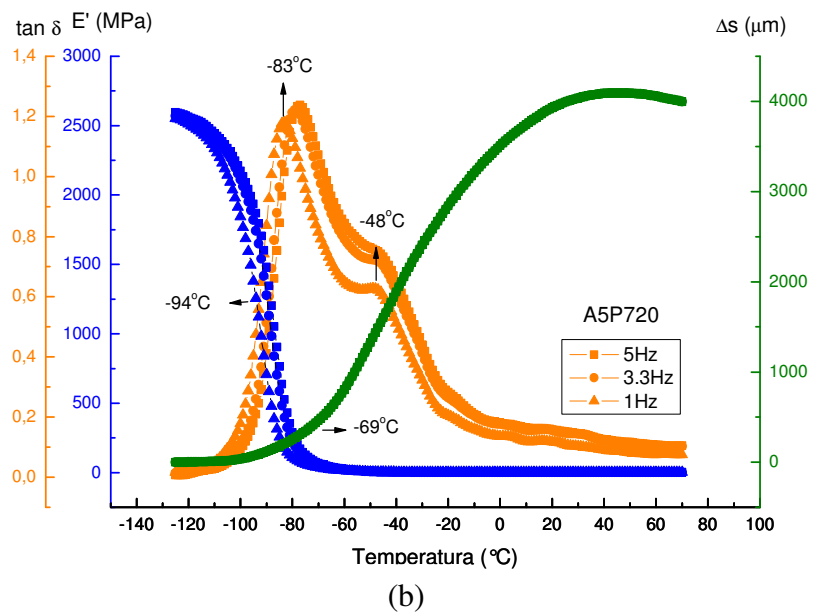
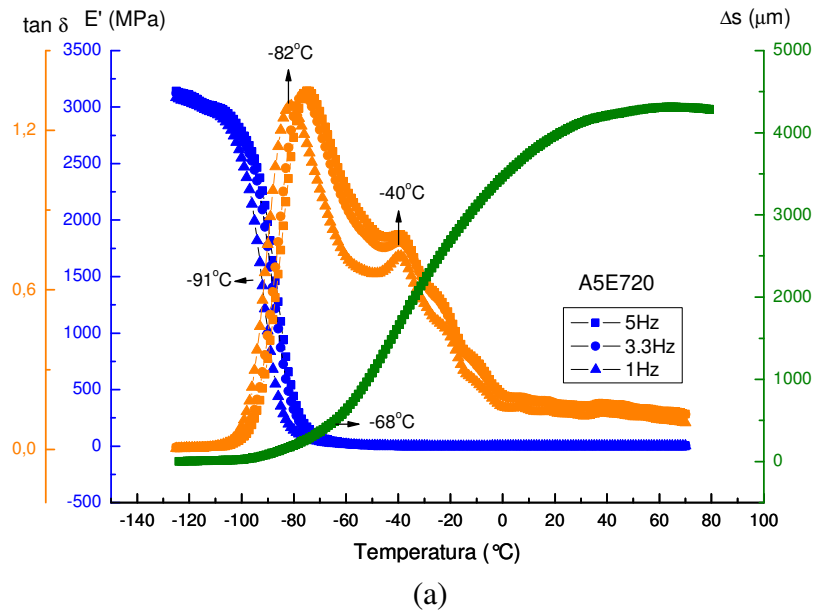


Figura 37 – Medidas de $\tan \delta$ e módulo de armazenamento E' em função da temperatura, para as amostras (a) A5E e (b) A5P, envelhecidas termicamente por 720h (1 mês), obtidos pela técnica de DMA.

Observa-se na Figura 37 que as temperaturas dos mecanismos de relaxação dinâmico-mecânicos para as amostras envelhecidas por 720 horas tendem a valores menores. Tal mudança pode ser atribuída ao estágio de degradação no qual é predominante a reação de oxidação nos pontos de cisão das cadeias ou quebra de

ligações, resultando em cadeias menores, com maior número de terminações, facilitando, em temperaturas menores, os movimentos moleculares.

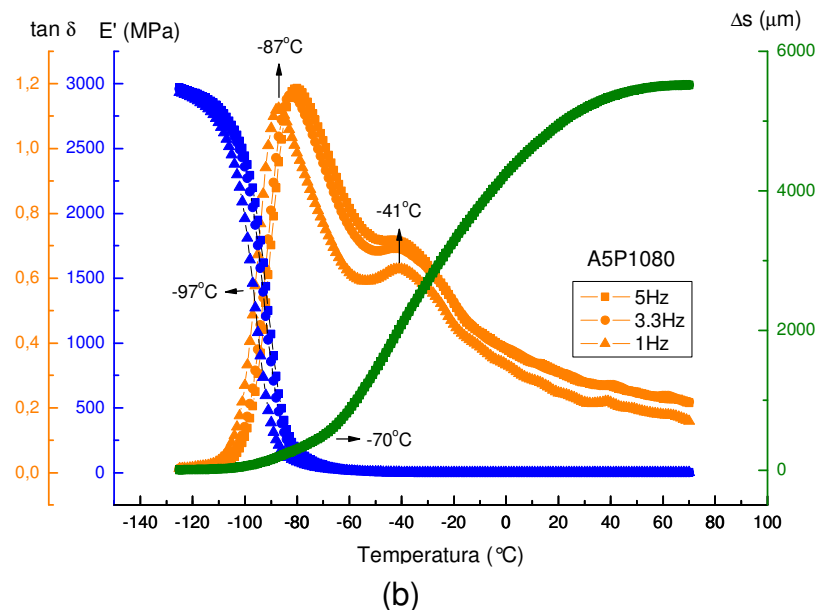
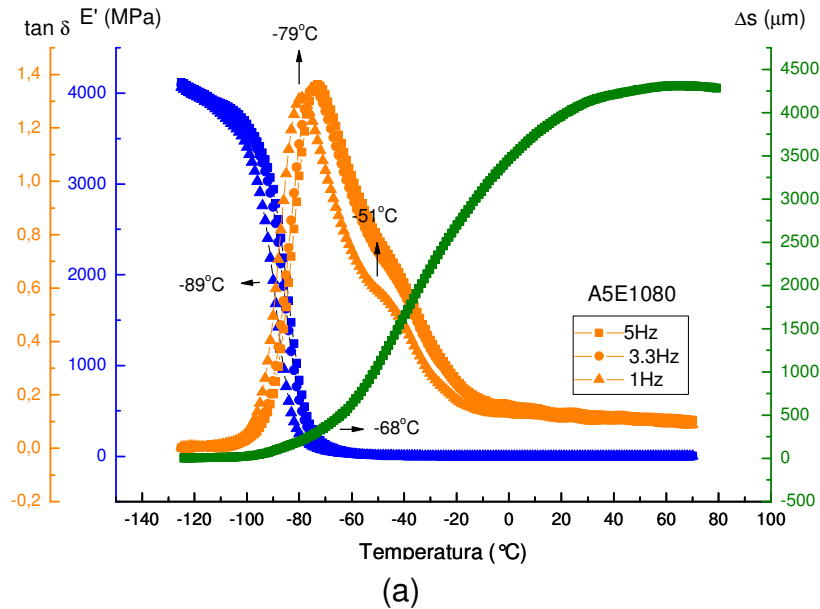


Figura 38 – Medidas de $\tan \delta$ e módulo de armazenamento E' em função da temperatura, para as amostras (a) A5E e (b) A5P, envelhecidas termicamente por 1080h (45 dias), obtidos pela técnica de DMA.

A Figura 38 mostra os resultados das medidas de DMTA para as amostras envelhecidas termicamente por 1080h (6 semanas). Observa-se também que as temperaturas dos mecanismos de relaxação dinâmico-mecânicos tendem a valores menores, indicando que continua o estágio de degradação, predominando a

oxidação nos pontos de cisão das cadeias ou quebra de ligações, resultando em cadeias menores, com maior volume livre para conformação em temperaturas menores.

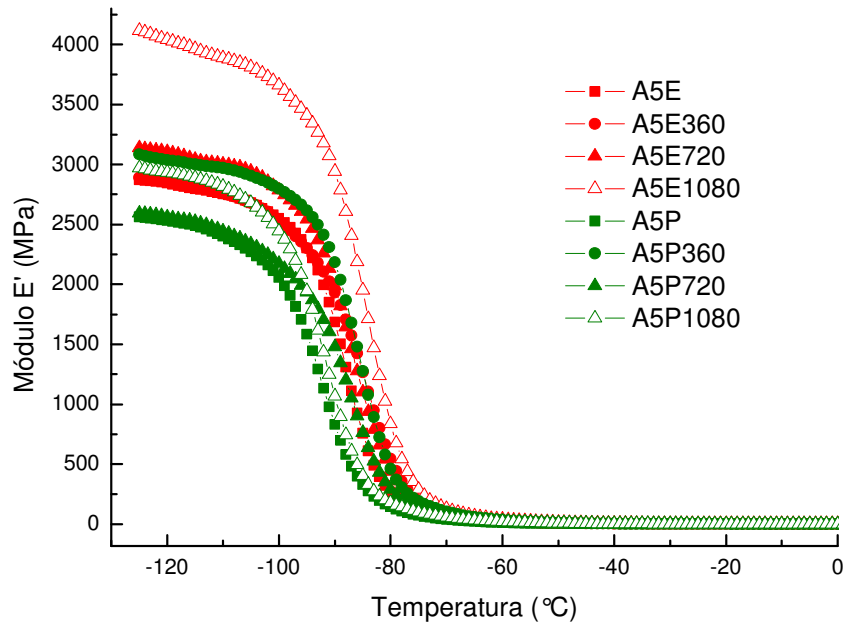


Figura 39 – Medidas de módulo de armazenamento E' em função da temperatura, na frequência de 1Hz, para as amostras A5E e A5P novas e envelhecidas.

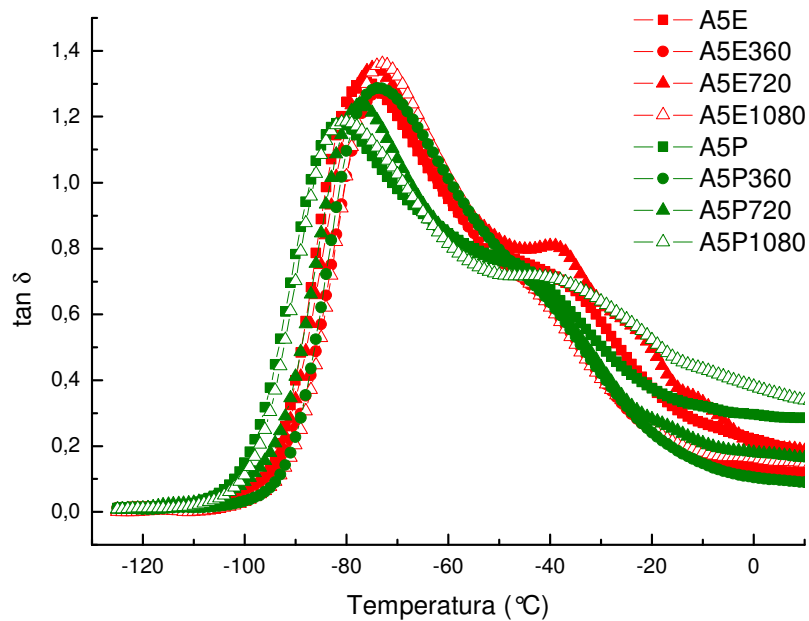


Figura 40 – Medidas de $\tan \delta$ em função da temperatura, na frequência de 1Hz, para as amostras A5E e A5P novas e envelhecidas.

O módulo de armazenamento E' e $\tan \delta$ em função da temperatura para as duas formulações da BN estudadas, A5E e A5P são mostrados nas Figuras 39 e 40 para os diferentes tempos de envelhecimento térmico, a frequência de 1Hz. A maior diferença detectada no módulo de armazenamento entre as duas formulações se dá em 1080 horas de envelhecimento, onde é possível verificar, principalmente a baixas temperaturas, um maior valor do módulo para a amostra curada com enxofre, A5E se comparada à amostra curada com peróxido.

No gráfico de $\tan \delta$ (ver Figura 40) o primeiro pico mais intenso, é atribuído aos movimentos de curto alcance na estrutura do polímero [57], para ambas as formulações, bem como relaxações de grupos laterais ou ramificações (ácidos carboxílicos, ésteres, metila e hidrogênio), pequenos segmentos de cadeias e/ou terminações de cadeias, bem como partes das proteínas e lipídios existentes nessas terminações [6,8,24]. Tal resultado não seria aplicado a polímeros onde as cadeias se empacotam e formam regiões cristalinas sem muitas ramificações e terminações, como por exemplo, no polietileno estudado em trabalhos anteriores pela técnica de DMTA [57, 58].

O segundo pico pode ser atribuído aos movimentos de segmentos mais longos na estrutura. Observa-se também, que o segundo pico diminui com o aumento da frequência (ver Figuras 35 a 38), o que concorda com a sugestão de este pico estar relacionado a segmentos mais longos que encontram maiores dificuldades de responder ao estímulo em maiores frequências. Estes picos estão acompanhados de uma queda abrupta no módulo de armazenamento de ambas as composições, o que corresponde pela literatura [59,60] à transição vítrea – borrachosa, T_g , da borracha natural.

Fazendo uma análise no sentido de comparar as medidas DMTA e dureza Shore A, foram obtidas as medidas de alongação e módulo armazenamento (Figuras 41 e 42) à temperatura de 24°C, a qual foram submetidas as medidas de dureza. Verifica-se que há concordância nas tendências de variação dessas grandezas, exceto pelo fato de as medidas de dureza indicarem um aumento em 720h de envelhecimento para a borracha A5E, o que não pode ser visto como maior entrecruzamento nas medidas de DMTA, que mostra que o valor do módulo de armazenamento diminui nesta fase de envelhecimento (ver Figuras 41 e 42).

Pode-se atribuir esta diferença às mudanças não detalhadas devidos a limitações de ambas as técnicas de medidas, como, por exemplo, um possível empacotamento amorfo nesta fase de envelhecimento, influenciando as medidas de dureza.

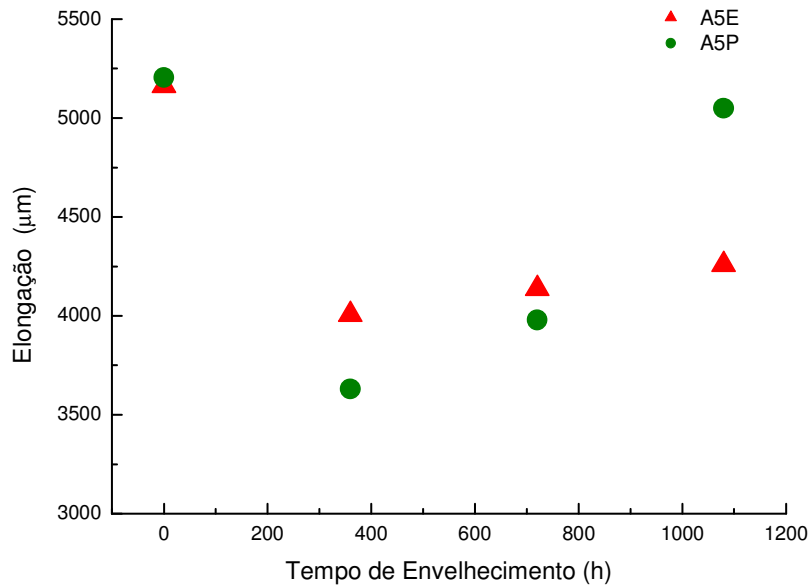


Figura 41 – Medidas de elongação Δs a 24 °C, em função do tempo de envelhecimento das amostras A5E e A5P.

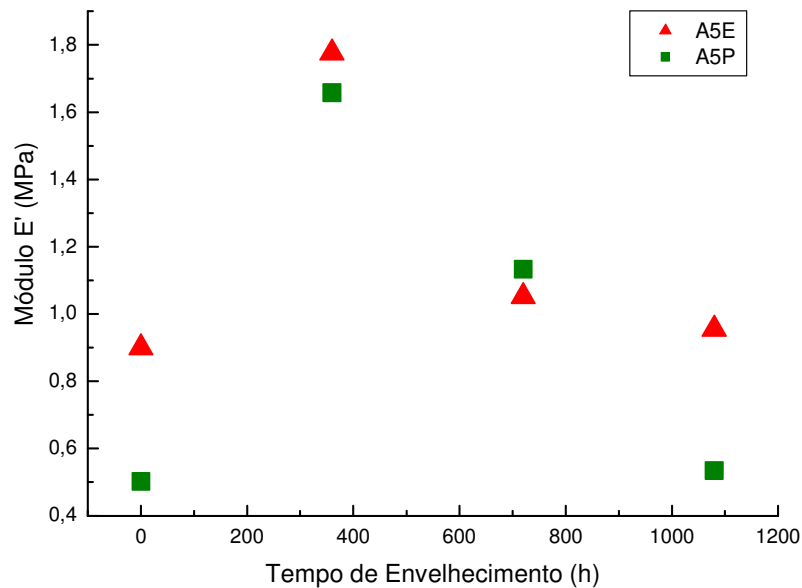


Figura 42 – Medidas de módulo de armazenamento E' a 24 °C em função do tempo de envelhecimento para as amostras A5E e A5P.

As diferenças causadas no comportamento dos mecanismos de relaxações mecânicas em função do envelhecimento podem ser melhor visualizadas na Figura 43, que corresponde aos valores de energias de ativação dos processos de relaxação.

As energias de ativação em função do tempo de envelhecimento térmico para os processos dinâmicos estudados por DMTA, foram obtidas pela equação de Arrhenius, $f(T) = f_0 \exp(-E_a / kT)$, a partir das curvas de $\tan \delta$, para as duas composições de BN, onde $f(T)$ é a frequência de relaxação dependente da temperatura, f_0 o fator pré-exponencial ou a frequência natural de relaxação, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em kelvin, para os picos de $\tan \delta$ medidos nas frequências de 1Hz, 3,3Hz e 5Hz.

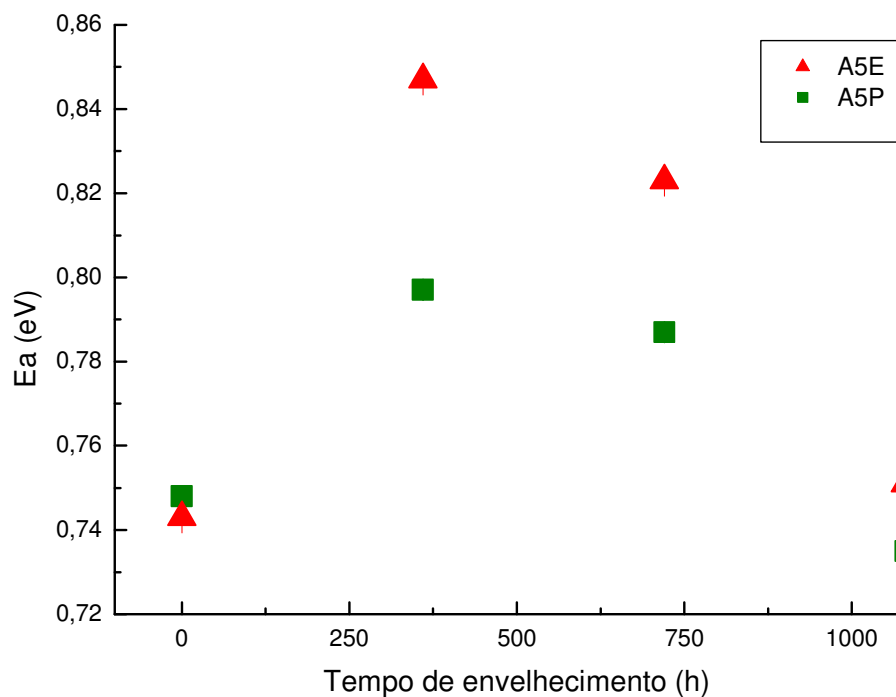


Figura 43 – Dependência da energia de ativação do DMTA com o tempo de envelhecimento das amostras A5E e A5P.

O deslocamento da temperatura de transição vítrea em função do envelhecimento pode ser atribuído à mudança na energia necessária para que os processos dinâmico-mecânicos dependentes da temperatura ocorram. Na Figura 43 por meio de uma avaliação qualitativa, é possível verificar tais mudanças, e separar

a degradação em dois estágios. No primeiro estágio os valores de energia de ativação aumentam para ambas as formulações. Neste caso pode-se dizer que a reação de reticulação é dominante sobre a degradação oxidativa, para ambas as formulações, porém para a amostra A5E, tendem a serem maiores, possivelmente porque a cura via enxofre provoca uma maior densidade de entrecruzamentos entre as cadeias por ligações C-S_x-C, com energia de ligação $\leq 2,95$ eV (285 kJ/mol) [61], que podem ser polissulfídicas (via aceleradores) ou monossulfídicas, o que pode contribuir para um aumento na rigidez do polímero. Já a cura por peróxido de dicumila, para as mesmas condições de envelhecimento, por depender da formação de radicais livres que resultam em ligações C-C, com energia de ligação 3,64 eV (351 kJ/mol) [61], pode resultar numa menor densidade de entrecruzamentos oferecendo mais mobilidade às cadeias.

O segundo estágio de degradação é caracterizado pela queda nos valores de energia de ativação para o DMTA. Tal queda pode ser atribuída à degradação oxidativa das cadeias, resultando numa estrutura menos interligada, mais vulnerável a movimentos moleculares, de ramificações, terminações e segmentos de cadeias. Pode ser atribuída ainda uma maior instabilidade térmica para a formulação de borracha curada com enxofre, por se observar uma maior amplitude de variação nas energias de ativação entre os dois estágios de envelhecimento.

Nas medidas de DMTA não foi possível obter a energia de ativação para processos a mais altas temperaturas, na faixa de 0 °C a 100 °C pois os processos de relaxação mecânica ocorrem devido à mudança de propriedades elásticas da borracha, que em altas temperaturas apenas diminuem de valor.

4.4 CORRENTE TERMICAMENTE ESTIMULADA – TSC

As medidas de TSC são mostradas para regiões de baixa temperatura, entre –100 °C e 0 °C, e alta temperatura, entre 0 °C e 160 °C. A região de temperaturas abaixo de –100 °C, não foi analisada, por prévias medidas não mostrarem picos de despolarização definidos.

4.4.1 TSC A BAIXAS TEMPERATURAS

As medidas de TSC feitas para as amostras A5E (cura via enxofre) e A5P (cura via peróxido), resultaram em termogramas de corrente elétrica de despolarização $i(T)$ versus temperatura T , entre -100°C e 0°C , afim de compará-los com os resultados de DMTA anteriores, no item 4.4, e de espectroscopia dielétrica posteriores, no item 4.6, que ocorrem nessa região de temperatura.

Nos resultados obtidos por TSC, é percebida a presença de um pico de corrente elétrica de despolarização, tanto para as amostras A5E como A5P. Este comportamento teve mudanças em função do envelhecimento térmico das amostras, como poderá ser observado nas Figuras 44 a 47.

Os picos de corrente elétrica nas medidas de TSC estão relacionados às reorientações de dipolos permanentes formados por átomos, moléculas e segmentos de cadeias, resultando em movimentos mais localizados [29,38,40,47]. Esta mobilidade de dipolos pode estar relacionada à transição vítrea do material, que se caracteriza pelo início da mobilidade segmental das cadeias, dependente do volume livre, em temperaturas negativas no caso da borracha natural.

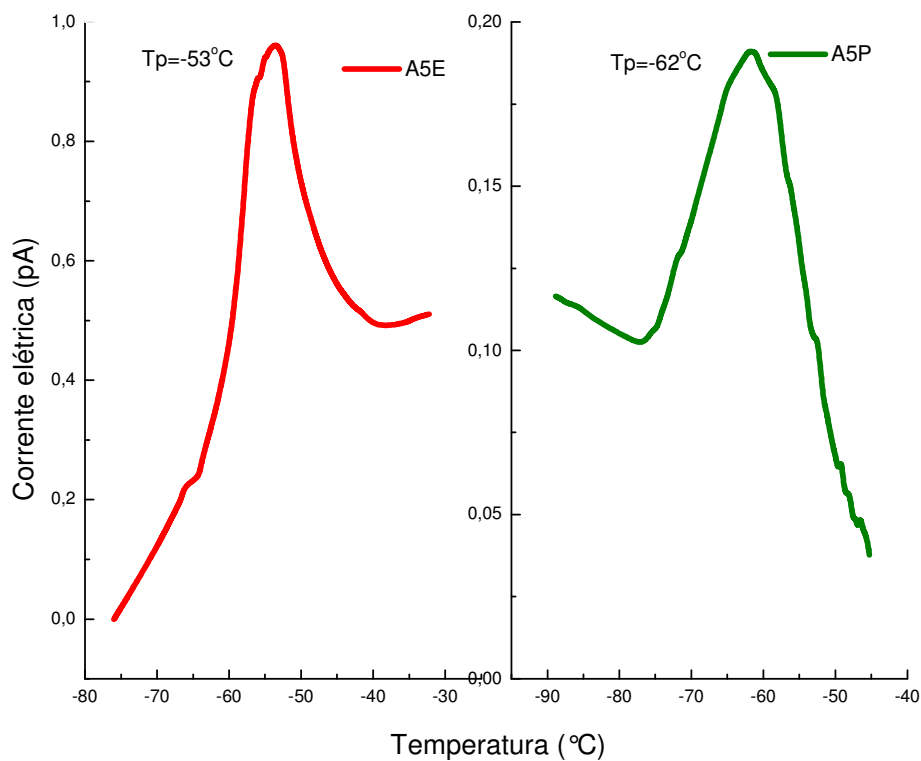


Figura 44 – Espectro de TSC, em baixas temperaturas, para amostras A5E e A5P não envelhecidas.

As medidas de TSC para as formulações A5E e A5P não envelhecidas, conforme Figura 44, acompanham a tendência detectada no DMTA que mostra pico de relaxação em temperatura menor para a borracha natural curada com peróxido de dicumila. Isto sugere uma menor energia de ativação necessária para reorientar os dipolos na estrutura da amostra A5P, se comparada a A5E, concordando com a hipótese de que ocorre maior entrecruzamento na borracha vulcanizada por enxofre, deixando as estruturas polares mais presas. Sugere-se ainda que ocorra maior polarização das moléculas por interação dipolar, já que estão mais próximas umas das outras. Essa análise poderia ser feita, levando em consideração as intensidades de corrente de despolarização, com o envelhecimento, porém não entram no escopo deste trabalho. O interesse maior, neste momento está voltado aos mecanismos que provocam a corrente de despolarização e a relação com mecanismos de relaxação mecânica com envelhecimento.

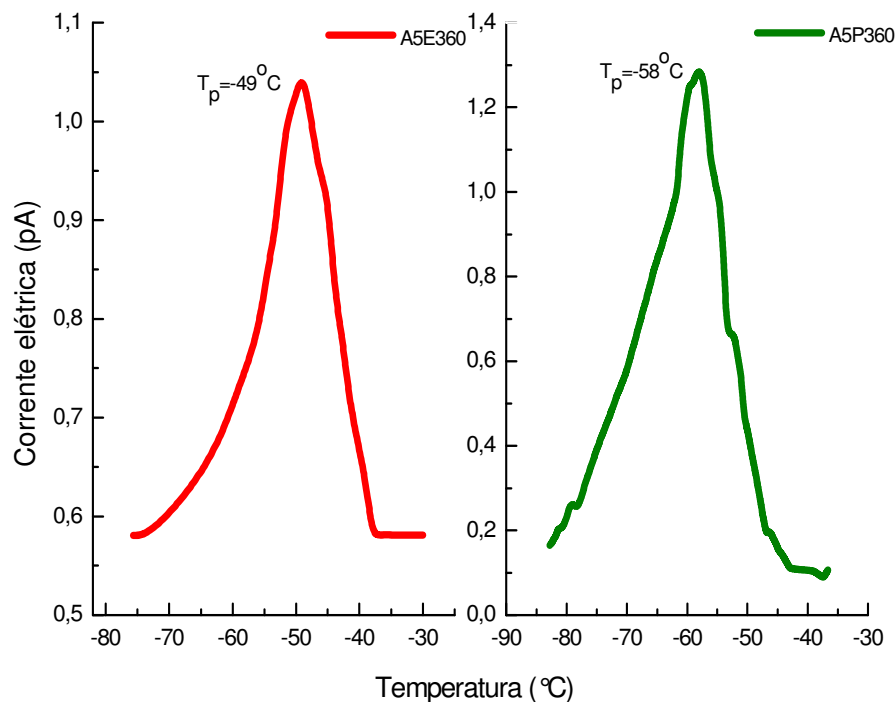


Figura 45 – Espectro de TSC, em baixas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 360 horas (2 semanas).

As medidas de TSC, para 360 horas de envelhecimento, conforme Figura 45 também acompanham a tendência detectada no DMTA, para este envelhecimento,

onde se verifica que as temperaturas de relaxação tanto mecânica quanto dielétrica aumentam em função do estágio de reticulação referente ao efeito de degradação de ambas as estruturas.

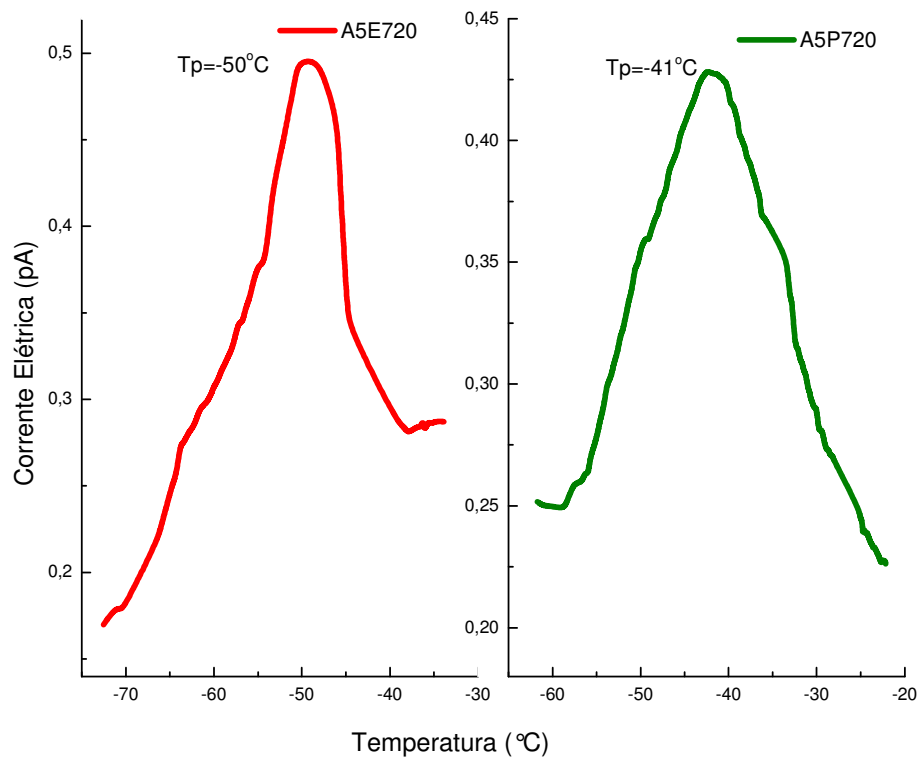


Figura 46 – Espectro de TSC, em baixas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 720 horas (4 semanas).

As medidas de TSC, para 720 horas de envelhecimento térmico, são mostradas na Figura 46. As temperaturas de relaxação dielétrica mostram ainda um aumento para A5P, não concordando com a tendência nas medidas de DMTA, e uma discreta queda para A5E, como nas medidas de DMTA.

A Figura 47 mostra o espectro de TSC para as amostras envelhecidas termicamente por 1080 horas.

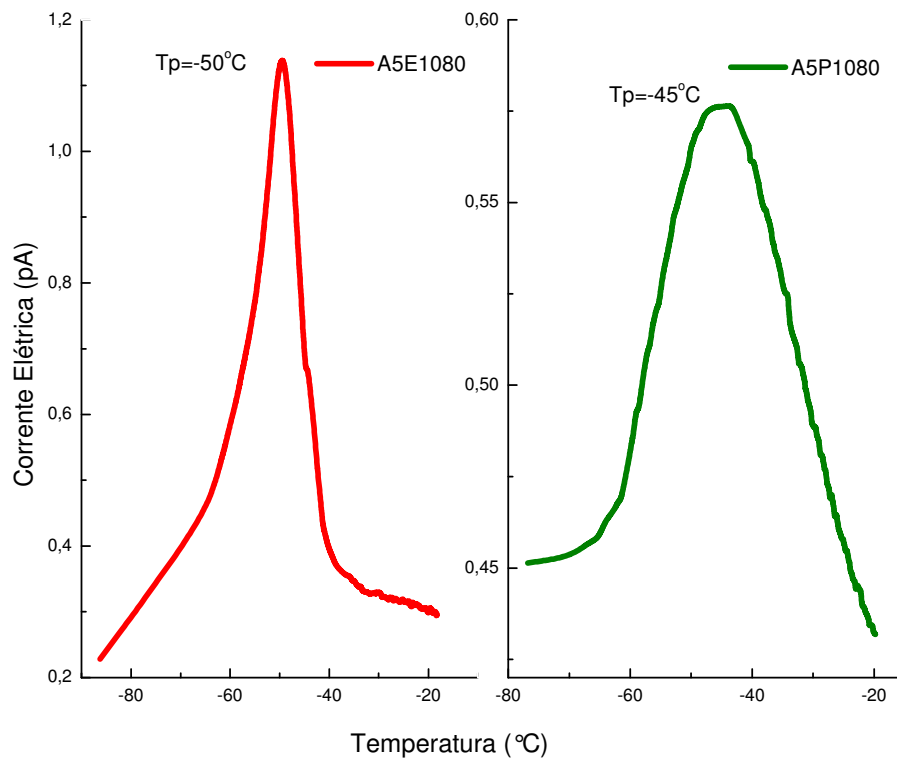


Figura 47 – Espectro de TSC, em baixas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 1080 horas (6 semanas).

Nas medidas de TSC para 1080 horas de envelhecimento térmico, mostradas Figura 47, observa-se uma tendência à queda nos valores de temperatura de relaxação dos dipolos elétricos, concordando com o que ocorre com os mecanismos de relaxação mecânica detectados por DMTA.

Através do modelo para relaxação dielétrica de Debye, que pode ser obtido pela equação de Arrhenius $i(T) = i_0 \exp(-E_a / kT)$, é possível obter as energias de ativação em função do envelhecimento térmico para as duas composições de BN. A partir do coeficiente angular da reta que melhor ajusta os pontos experimentais no gráfico de $\log i(A)$ versus $1/T(K^{-1})$, foram obtidos os valores de energia de ativação.

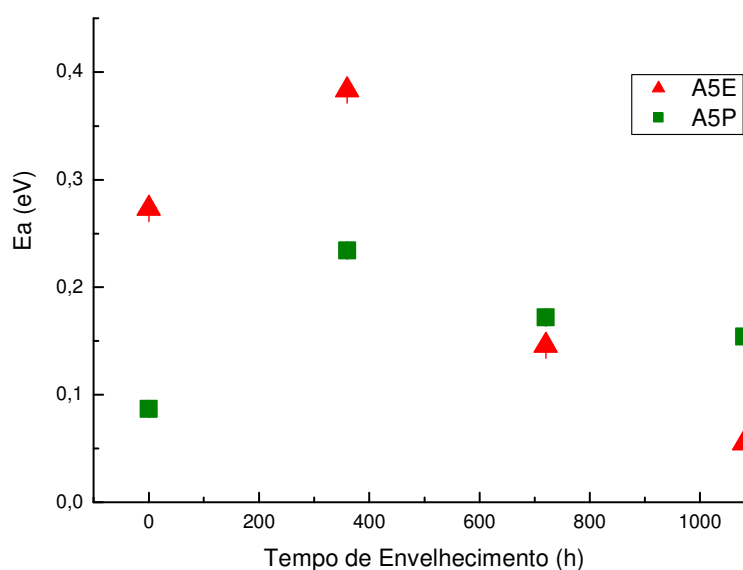


Figura 48 – Dependência da energia de ativação do TSC a baixas temperaturas com o tempo de envelhecimento térmico das amostras A5E e A5P.

Analisando o gráfico da Figura 48 para energias de ativação dos processos de relaxação dos dipolos a baixas temperaturas, percebe-se que a amostra A5E sofre mudanças mais acentuadas nos valores na energia de ativação em função do envelhecimento, se comparada a A5P. Porém ambas seguem a mesma tendência.

O pico de energia de ativação, em torno de 360h de envelhecimento térmico, indica que nas amostras A5E pode estar havendo uma continuação do processo de cura via pontes de enxofre, formando ligações do tipo C – S ou C – S – C. Já no caso da A5P, pode estar havendo reticulação da estrutura devido à presença de radicais livres.

Em 720h de envelhecimento os valores de energia de ativação caem para ambas, concordando com DMTA, o que poderia ser atribuído à quebra de ligações, facilitando o movimento molecular, conseqüentemente o rearranjo de dipolos permanentes, porém tal explicação não concorda com as medidas de dureza, que mostram que em 720h de envelhecimento para A5E, a estrutura da amostra estaria mais reticulada. Porém pode-se atribuir esta diferença a outras mudanças como já comentado nas medidas de DMTA, por um possível empacotamento amorfo nesta fase de envelhecimento, influenciando as medidas de dureza.

Em torno de 1080h de envelhecimento, para ambas as amostras é provável que tenha predominado a degradação oxidativa, que consiste na cisão de cadeias

seguida de oxidação destes pontos de cisão, resultando numa estrutura menos interligada, mais vulnerável a movimentos moleculares, de ramificações, terminações e segmentos de cadeias, conseqüentemente diminuindo os valores de energia necessária para a reorientação de dipolos, nas duas formulações estudadas.

Do ponto de vista de estabilidade térmica, a reticulação com peróxido, por ter maior força de ligação, é mais estável que a ligação carbono/enxofre/carbono e conferem boas propriedades quanto à resistência ao envelhecimento.

Se comparado às curvas de energia de ativação para as técnicas de medidas mecânicas, a curva tem um comportamento parecido, porém é válido lembrar também que nem sempre medidas dielétricas estão relacionadas com medidas dinâmico-mecânicas [60]. As diferenças podem ser atribuídas, a adição de cargas e aditivos que melhoram as propriedades mecânicas da borracha natural formulada, porém podem interferir na condutividade do material, conseqüentemente, influenciar nas medidas dielétricas.

Quando se tem uma estrutura quimicamente mais reticulada com o envelhecimento, o que acontece com mais intensidade para A5E, os mecanismos de relaxação dielétrica e relaxação mecânica nas terminações de cadeias, ramificações, grupos laterais ou segmentos de cadeias, precisam de mais energia para serem ativados, ou seja, a energia necessária para a reorientação dos dipolos ao equilíbrio aumenta. Quando a degradação oxidativa predomina, considera-se que, logo após, a estrutura tenha mais liberdade para movimentos de segmentos, ramificações como ésteres, ácidos e terminações de cadeias poliméricas como partes de moléculas de proteínas e lipídios, que são grupos polares, facilitando o rearranjo de dipolos elétricos permanentes.

4.4.2 TSC A ALTAS TEMPERATURAS

Na região entre 0°C e 160°C nos resultados obtidos por TSC, também ocorrem picos de corrente elétrica de despolarização, tanto para as amostras A5E como A5P, porém são obtidos picos de corrente elétrica mais intensos se comparados aos picos a baixas temperaturas. Estes picos são caracterizados como sendo de natureza elétrica, pelo fato de não terem sido detectados nas medidas de DMTA, pois as mudanças de propriedades elásticas da borracha ocorrem devido aos processos de relaxação mecânica, que não ocorrem em altas temperaturas, como

comentado no item 4.3. Além disso, acima da T_g não ocorrem mais relaxações mecânicas, porém as relaxações dielétricas podem ocorrer. Nesta faixa de temperatura, é permitida a maior mobilidade de cargas espaciais [38,39,44,47] polarizadas com a contribuição do movimento de portadores de carga termicamente ativados, antes presos a “armadilhas” devido à imperfeições, contribuindo para a intensidade de corrente dos picos. A formação de cargas espaciais e condução iônica na borracha natural pode ser atribuída às moléculas de cargas, aditivos e antioxidantes dispersos na estrutura polimérica que dependem do aumento da temperatura para sua reorientação ou dissociação de pares, gerando migração de íons, mais facilmente na faixa de temperaturas próximas a 100°C.

O comportamento dos picos de despolarização teve mudanças acentuadas em função do envelhecimento térmico nos valores de temperatura e corrente de despolarização como mostrado nas Figuras 49 a 51, em comparação aos dois tipos de formulações estudadas, A5E e A5P.

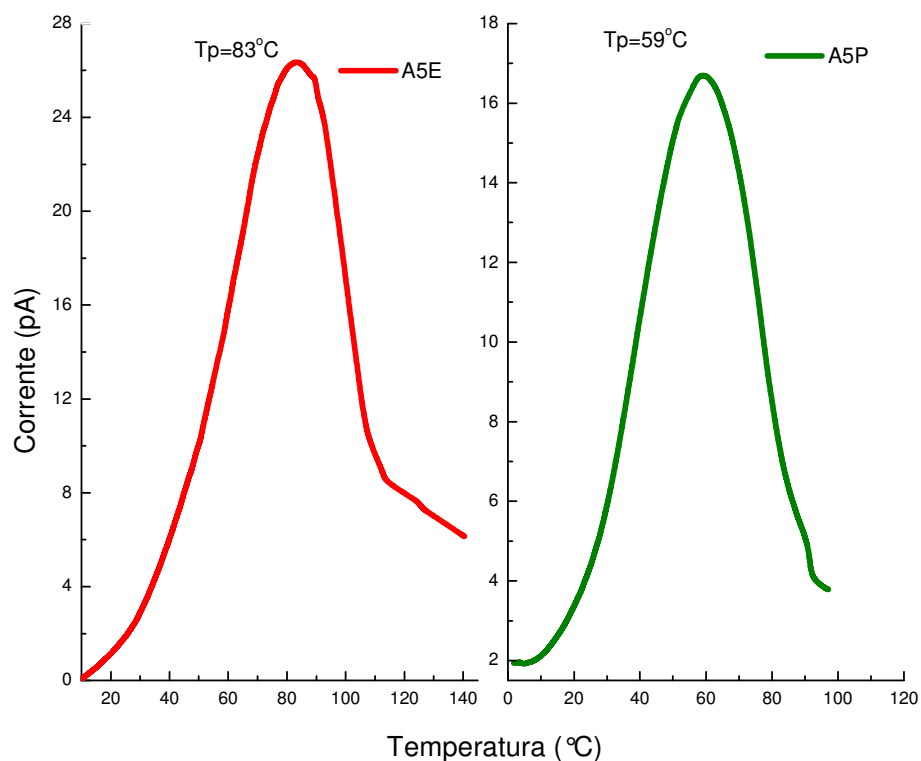


Figura 49 – Espectro de TSC, em altas temperaturas, para amostras A5E e A5P não envelhecidas.

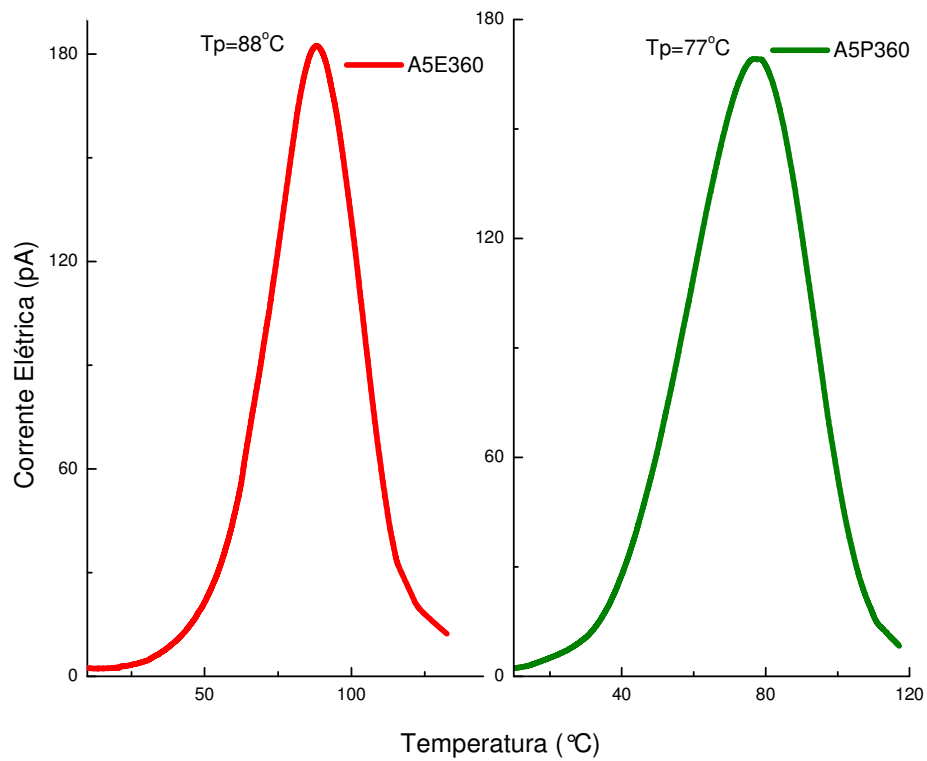


Figura 50 – Espectro de TSC, em altas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 360 horas (2 semanas).

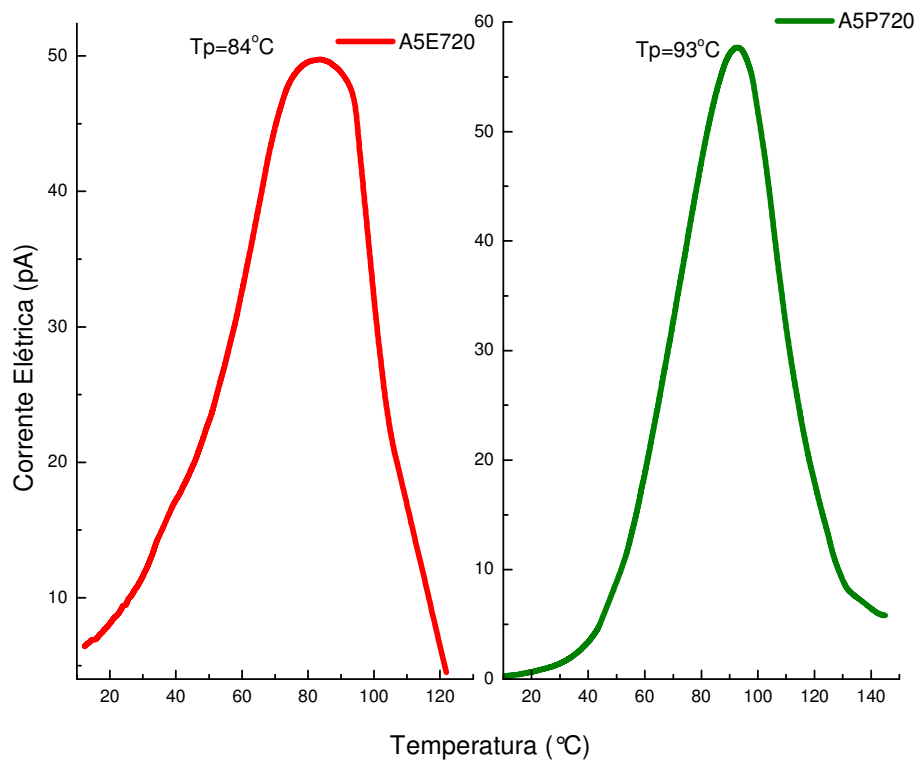


Figura 51 – Espectro de TSC, em altas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 720 horas (4 semanas).

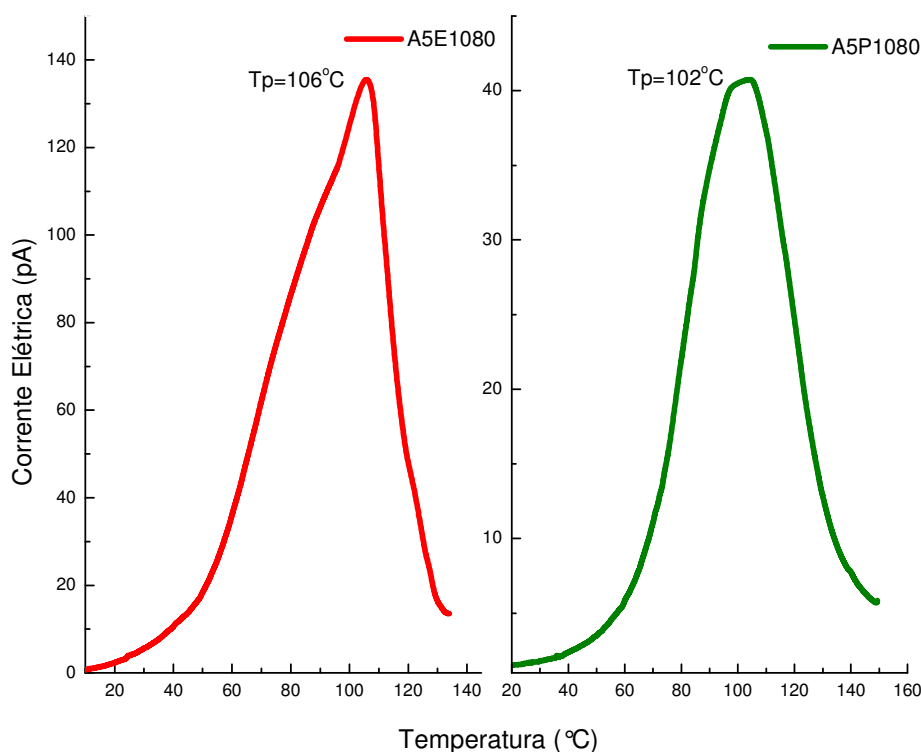


Figura 52 – Espectro de TSC, em altas temperaturas, para amostras A5E e A5P envelhecidas por 1080 horas (6 semanas).

Fazendo um comparativo entre as duas formulações, nas medidas de TSC das Figuras 49 a 52, percebe-se uma tendência ao aumento nos valores de temperaturas e corrente de pico com o envelhecimento térmico para ambas as formulações, porém valores de temperatura menores para as amostras curadas por peróxido de dicumila. Portanto, podem ser atribuídos comportamentos diferentes para a presença de cargas espaciais e de portadores de cargas termicamente ativados nas duas formulações. É possível que esteja predominando a leitura de corrente de despolarização por cargas espaciais formadas dentro da estrutura, com a contribuição de injeção de cargas [24,26,27], apesar de ser fortemente dependente do valor campo elétrico, que neste caso está na ordem de 10^6 V/m.

A diferença nos comportamentos das temperaturas de pico podem estar indicando que a despolarização por cargas espaciais esteja ocorrendo antes para as amostras A5P, exceto para o tempo de envelhecimento de 720h, que pode estar relacionado a oscilações no controle de taxa de temperatura feito manualmente em TSC, ou efeito diferenciado de um determinado ciclo de degradação. Por se considerar que na estrutura da borracha A5P há menor densidade de

entrecruzamentos, e a separação de pares iônicos depende da mobilidade destes no material [40], sugere-se que os íons formados por moléculas difundidas na estrutura, como radicais livres gerados por peróxidos, precisem de menores energias para vencer a barreira de potencial que os prendem às armadilhas, se comparada às cargas espaciais formadas na estrutura A5E (com enxofre), onde o número de radicais livres pode ser menor, e átomos de enxofre não podem contribuir fortemente como cargas espaciais.

Foram determinadas também as energias de ativação dos processos de relaxação a altas temperaturas. Os valores de energia de ativação, que podem ser verificados na Figura 53, são maiores se comparados aos valores para os processos a baixas temperaturas. Isso ocorre devido à natureza da corrente elétrica detectada, que em mais baixas temperaturas estão relacionados a movimentos mais localizados já aqueles quando o material está submetido a temperaturas acima da transição vítrea, ocorrem num momento onde há maior mobilidade das cadeias, possibilitando movimentos mais deslocalizados, logo, são necessários maiores valores de energia de ativação para reorientar cargas espaciais ou mover íons. Assim, além da corrente elétrica detectada pela reorientação de dipolos permanentes ou induzidos no TSC, ainda é de se esperar que ocorram processos de condução elétrica por íons termicamente ativados que percorrem a estrutura da borracha natural, contribuindo para o aumento nos valores de pico de corrente elétrica. Em medidas dielétricas AC, este pico implica no aumento dos valores de perdas dielétricas por condução, que deriva do movimento oscilatório de portadores de cargas. Porém estas perdas não mostram um pico, mas sim, um crescimento exponencial com a temperatura, como poderá ser visto nas medidas de Espectroscopia Dielétrica.

Na Figura 53, verifica-se o aumento nas energias de ativação para os processos de reorientação dos dipolos induzidos por cargas espaciais e movimentos de portadores de cargas (íons) difundidos no volume das amostras, que pode ser atribuído à degradação das amostras com o envelhecimento térmico, gerando mais cargas espaciais, porém aumentando o nível de energia das armadilhas.

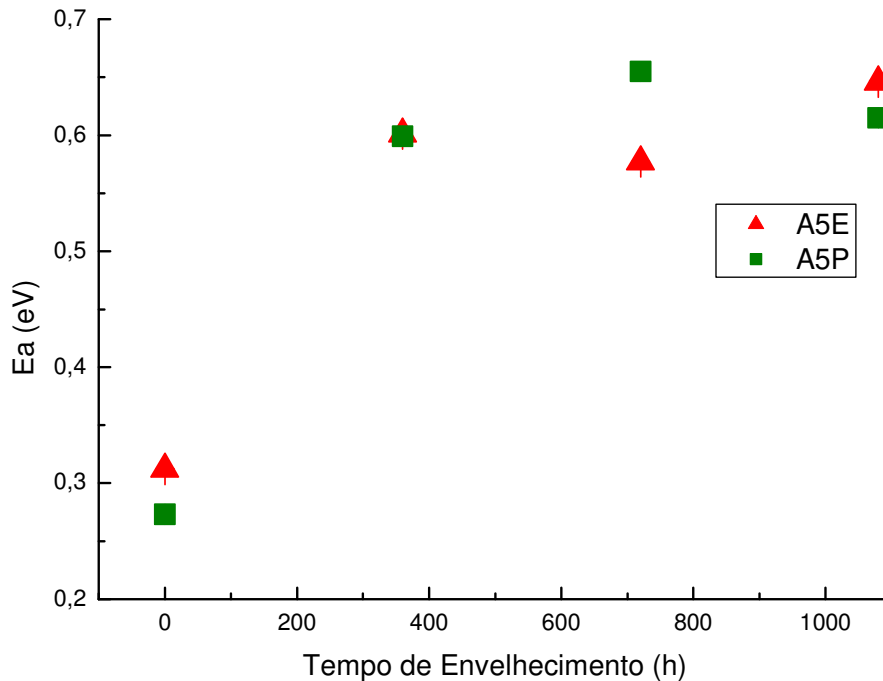


Figura 53 – Dependência da energia de ativação dos mecanismos de TSC a altas temperaturas com o tempo de envelhecimento térmico das amostras A5E e A5P.

4.5 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA

No estudo das relaxações dielétricas em campo elétrico AC, foram coletados valores de impedância das amostras, na faixa de frequência de 40Hz a $2 \cdot 10^5$ Hz, para temperaturas entre -100°C e 100°C . Com os valores de impedância foram construídas matrizes no programa MATLAB[®] R2006B, em função de temperatura e frequência, e assim, com as medidas da espessura média de 0,7mm das amostras foram obtidas a capacitância geométrica C_0 , a permissividade relativa ϵ' , o fator de perdas ϵ'' , e por fim foram construídas as curvas da tangente de perdas dielétricas, $\text{tg } \delta$, em função da temperatura na faixa de frequências adotada, como mostrada nas Figuras 54 a 57, como um comparativo entre as respostas dielétricas das duas composições A5E e A5P. Também foram obtidas as energias de ativação dos mecanismos de relaxação dielétrica em função dos tempos de envelhecimento.

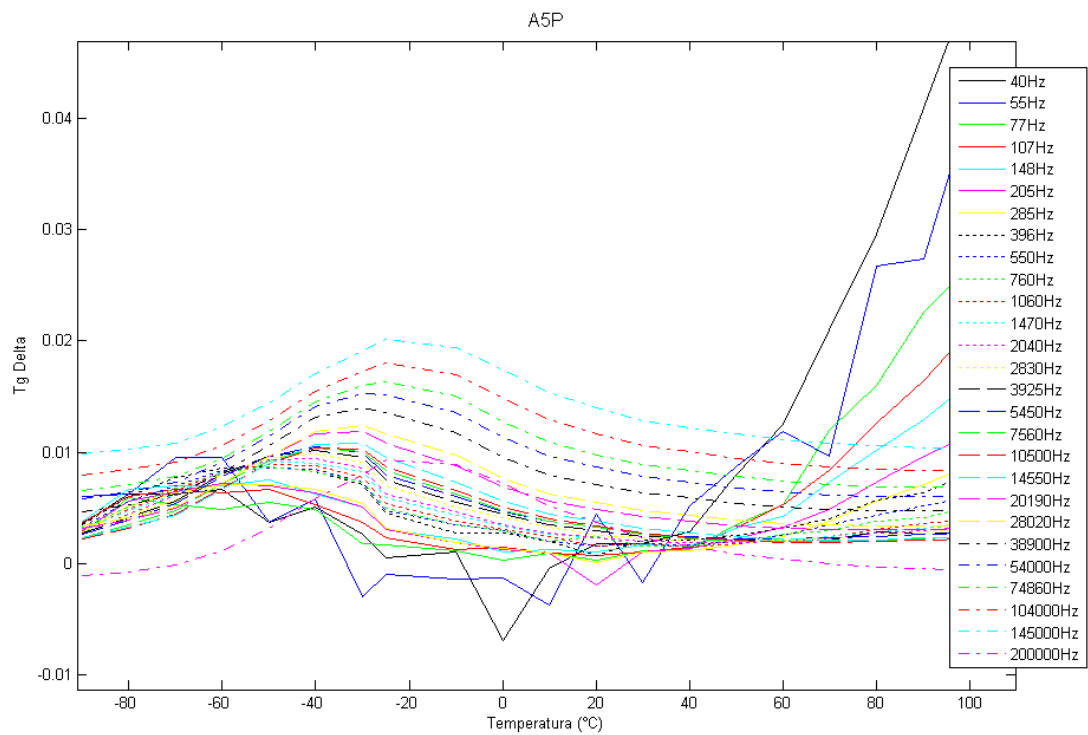
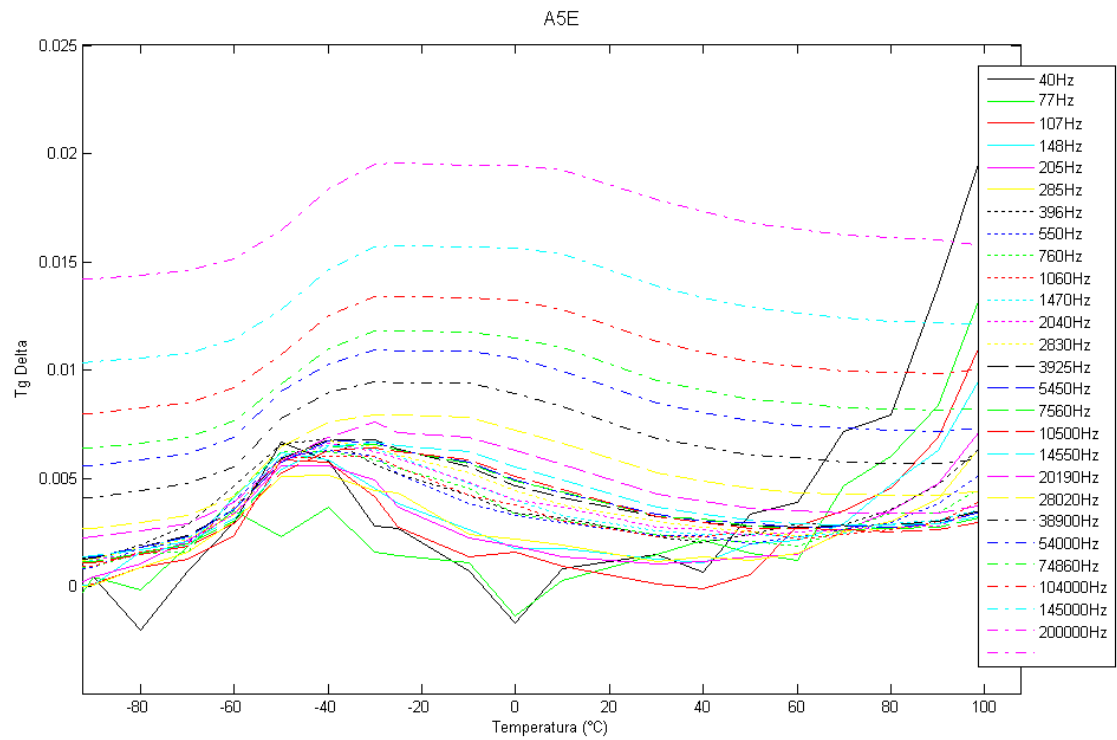
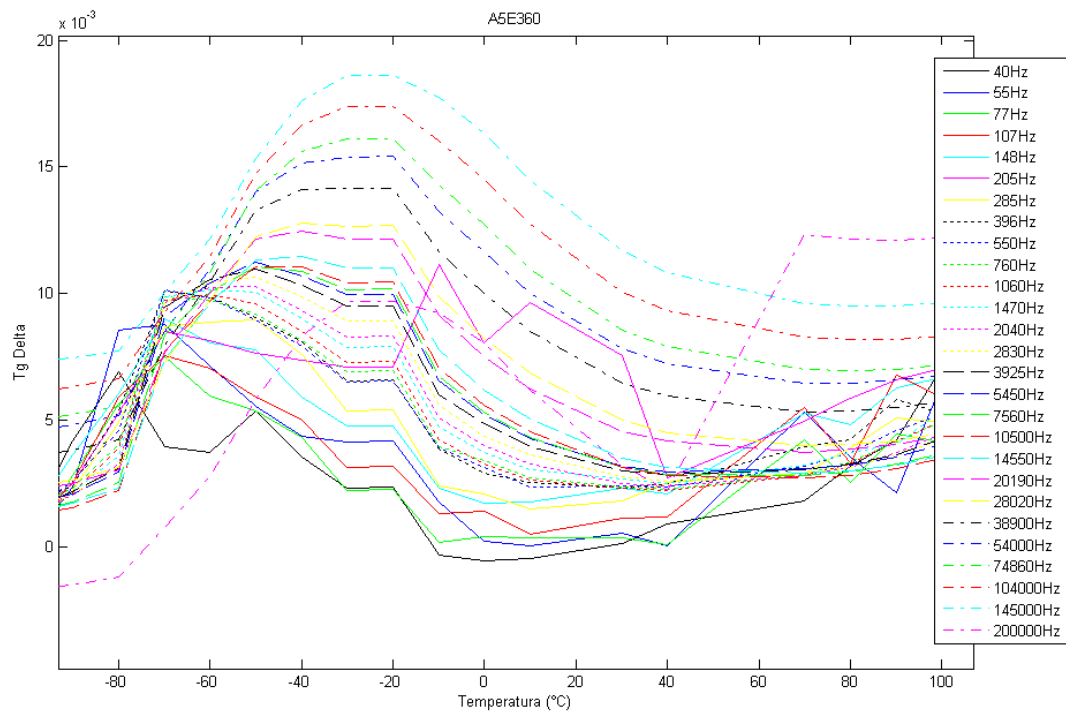


Figura 54 – Espectro das perdas dielétricas em função da temperatura em diferentes frequências para as amostras (a) A5E e (b) A5P não envelhecidas.

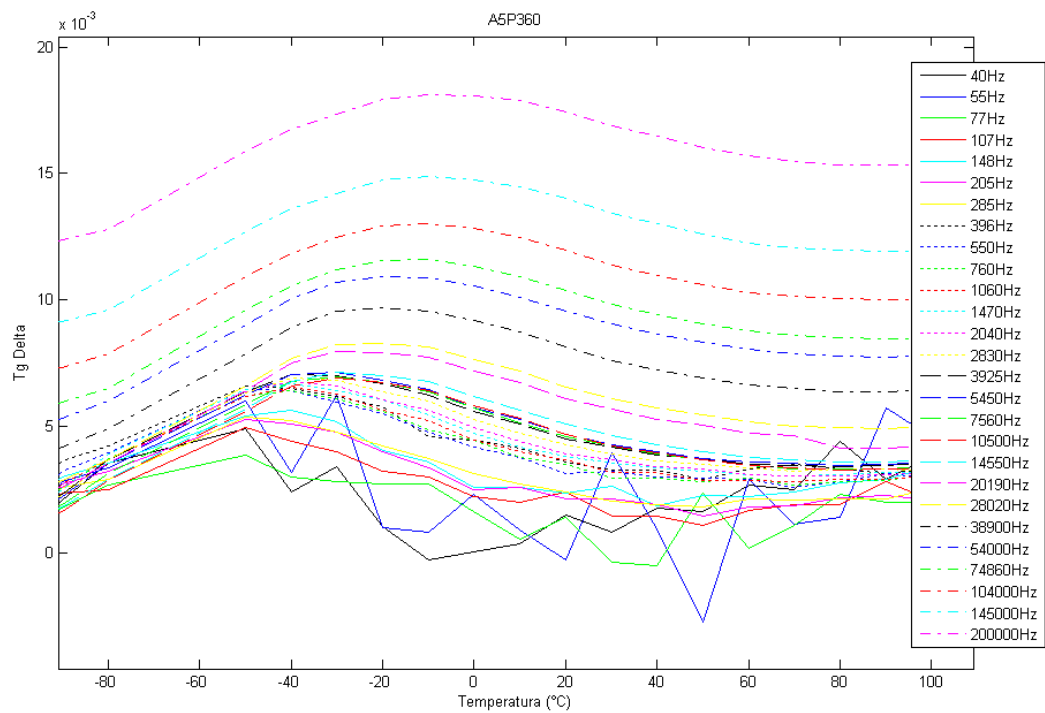
Nos resultados de espectroscopia dielétrica para as amostras não envelhecidas é observada a presença de um pico de relaxação que aumenta de intensidade com o aumento da temperatura e da frequência, como pode ser observado na Figura 54 . Assim é evidenciada uma dependência da frequência (ou tempo) de relaxação com a temperatura, conforme a teoria de Debye [29] para a relaxação dipolar. Com o aumento da temperatura e frequência do campo AC, a energia dissipada pela reorientação dos dipolos elétricos aumenta, resultando num aumento dos valores de perdas dielétricas, que está diretamente ligada à dissipação de energia nos processos de despolarização dielétrica. Os picos de perdas são atribuídos à reorientação de dipolos permanentes presentes em ramificações, terminações e segmentos de cadeias. Com o aumento da frequência esta resposta se desloca para maiores temperaturas

Observa-se um aumento abrupto nos valores de $\tan \delta$ em temperaturas próximas a 100°C, mais evidente em baixas frequências, como um comportamento semicondutor, indicada pelo aumento da condutividade com a temperatura. Sendo assim este comportamento não está associado a um pico de perdas dielétricas mais sim a um agudo crescimento com a temperatura. Segundo a teoria dielétrica para relaxação [34,60,62] a perda dielétrica é proporcional à condutividade dos materiais, e em geral é detectada em mais baixas frequências se estiver relacionada à condutividade iônica, que se atribui íons termicamente excitados originados de cargas, como o negro de carbono, e aditivos que se ionizam, bem como radicais livres presentes na borracha natural.

As Figuras 55 a 57 mostram as medidas de perdas dielétricas para as amostras envelhecidas termicamente.

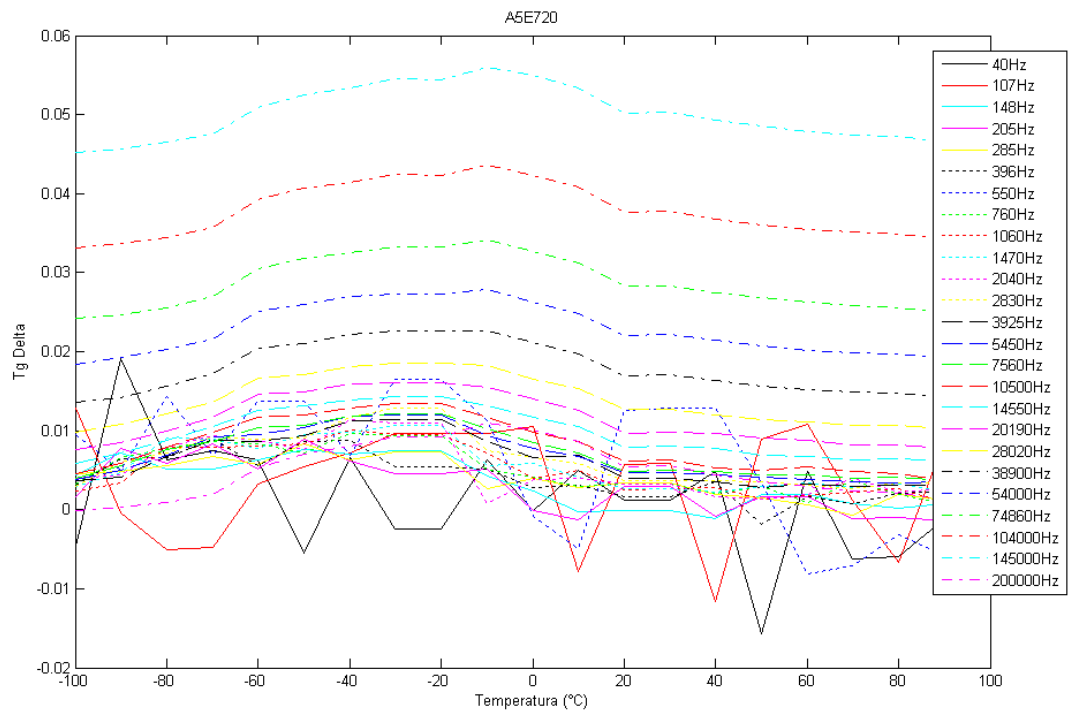


(a)

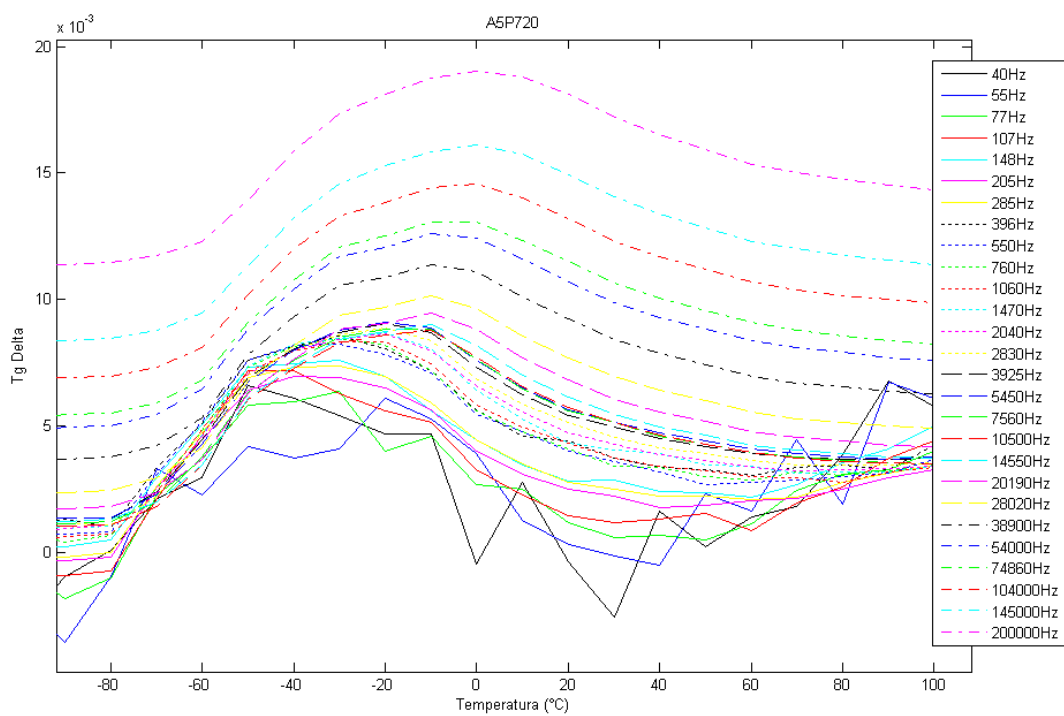


(b)

Figura 55 – Espectro das perdas dielétricas em função de temperatura e diferentes freqüências para as amostras (a) A5E e (b) A5P envelhecidas por 360 horas (2 semanas).



(a)



(b)

Figura 56 – Espectro das perdas dielétricas em função de temperatura e diferentes freqüências para as amostras (a) A5E e (b) A5P envelhecidas por 720 horas (4 semanas).

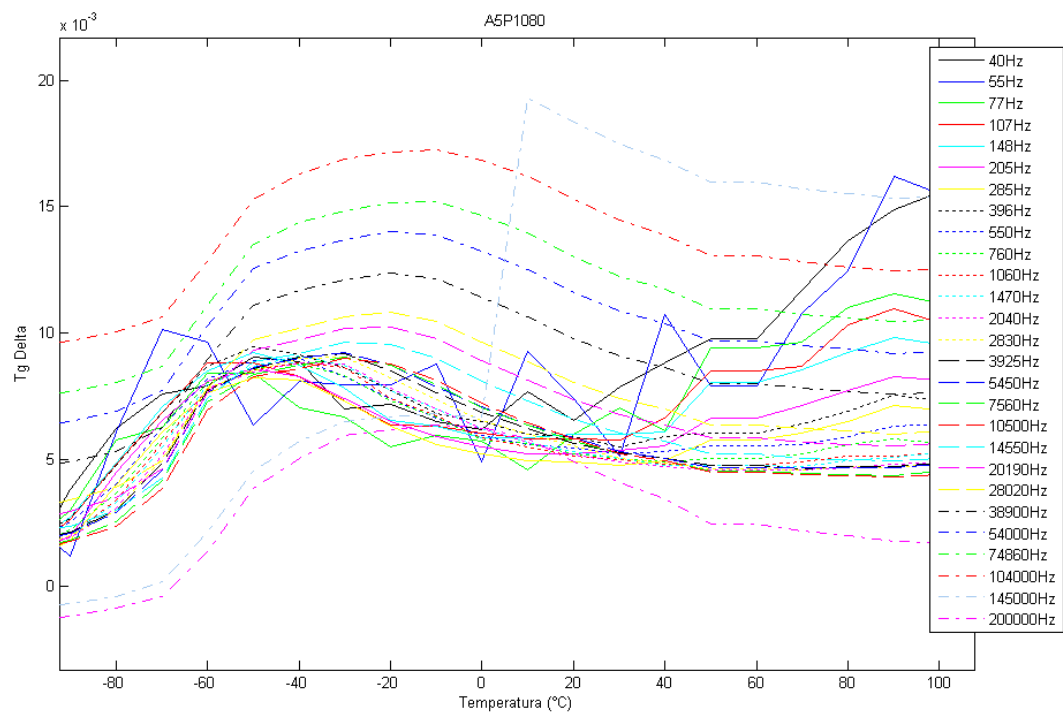
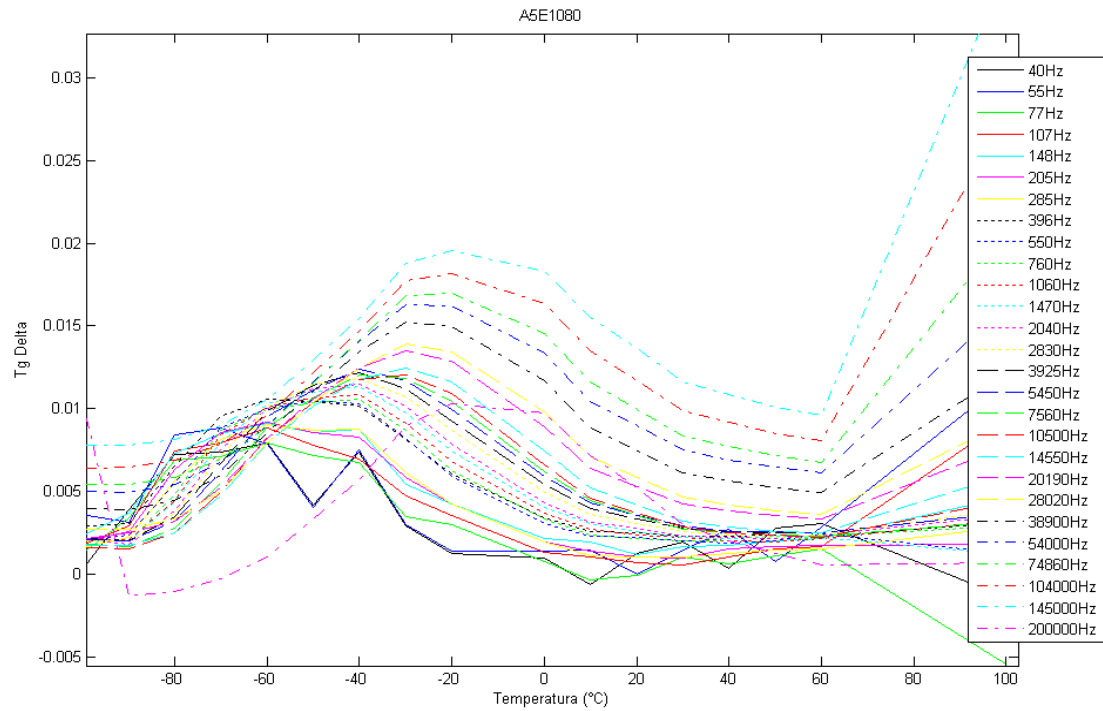


Figura 57 – Espectro das perdas dielétricas em função de temperatura e diferentes freqüências para as amostras (a) A5Ee (b) A5P envelhecidas por 1080 horas (6 semanas).

De um modo geral, observando as medidas dielétricas, os valores de perdas dielétricas são baixos, o que confirma a literatura, no que diz respeito às mínimas mudanças nas propriedades dielétricas a baixas temperaturas, mesmo em altas frequências [24] e não sofrem consideráveis alterações em função do envelhecimento térmico. Já as temperaturas de pico tendem a subir em torno de 360 horas e 720 horas de envelhecimento, e cair com envelhecimento em 1080 horas, o que pode estar relacionado aos estágios de degradação da borracha natural para as duas formulações, A5E e A5P. Nota-se ainda, que a forte contribuição iônica caminha para temperaturas mais altas em 360h e 720 horas de envelhecimento e reaparecem para 1080 horas de envelhecimento.

Tanto em medidas de TSC como espectroscopia dielétrica, observa-se uma condutividade iônica acentuada. No ambiente de aplicação nesta faixa de temperaturas poderá haver um aumento na condução das ferramentas e equipamentos, que são utilizados para isolamento elétrico, o que poderá ultrapassar os limites aceitáveis de corrente elétrica de fuga. Tal fenômeno se torna mais preocupante para formulação curada com peróxido de dicumila, o qual ocorre a mais baixa temperatura.

Estes comportamentos podem ser explicados pelos valores de energia de ativação destes mecanismos em função do envelhecimento na Figura 58.

Para cada tempo de envelhecimento foi possível obter as energias de ativação dos processos de relaxação dielétrica, através da equação de Arrhenius para frequência de relaxação como função da temperatura $\omega(T) = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, a partir do coeficiente angular da reta que melhor ajusta os pontos experimentais de $\log \omega(\text{Hz})$ versus $1/T(\text{K}^{-1})$.

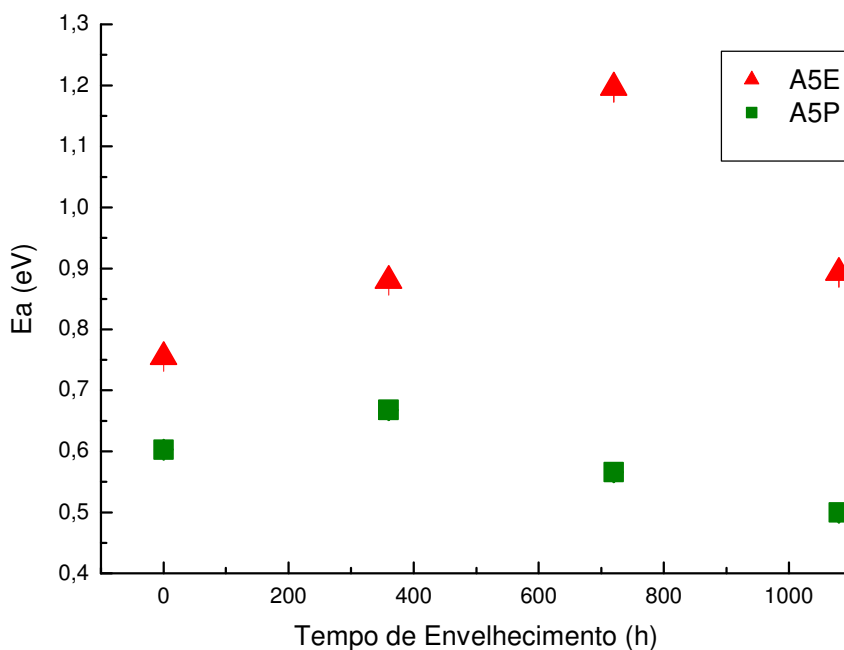


Figura 58 – Dependência da energia de ativação dos mecanismos de relaxação dielétrica em campo elétrico AC, com o tempo de envelhecimento térmico das amostras A5E e A5P.

Observando a Figura 58, que fornece as curvas de energia de ativação em função dos tempos de envelhecimento, para as amostras A5E e A5P, verifica-se que os valores de energia de ativação dos processos de relaxação AC são um pouco diferentes dos obtidos por TSC, e DMTA, porém a tendência de ciclos de degradação é evidenciada, e verifica-se que são maiores para A5E. As amostras submetidas às medidas de espectroscopia dielétrica anteriormente haviam sido submetidas às medidas de TSC, em temperaturas acima de 100°C, isto implica em degradação da borracha, conseqüentemente um rearranjo da estrutura. Porém comparando qualitativamente os resultados de energias de ativação como função do envelhecimento, observa-se um primeiro estágio de envelhecimento, aumentando os valores de energia de ativação, relacionados à reticulação das estruturas, indicando que os dipolos permanentes que respondem podem pertencer às ramificações, terminações e grupos polares laterais estejam mais presos, como detectado em TSC. E o segundo estágio indica o período da degradação onde predominam as reações de quebras de ligações e cisão de cadeias, seguida de oxidação dos pontos de cisão, fazendo com que os dipolos permanentes respondam ao campo elétrico AC em menores valores de energia de ativação.

Nas medidas de espectroscopia dielétrica, não foi possível obter a energia de ativação para processos em altas temperaturas, devido à forte contribuição da condutividade iônica à perda dielétrica, confirmando a literatura sobre a tendência ao processo de condução QDC na borracha natural em altas temperaturas [24].

5 CONCLUSÕES

O estudo sobre os comportamentos dielétrico e dinâmico-mecânico da borracha natural mostrou principalmente o efeito do envelhecimento térmico sobre a borracha natural nas propriedades dielétricas e dinâmico-mecânicas, tanto para formulação de BN curada por enxofre, A5E, como para BN curada por peróxido de dicumila, A5P.

Os movimentos de dipolos elétricos se reorientando estão relacionados aos movimentos de segmentos, grupos laterais, como ácidos carboxílicos e ésteres e partes de terminações de cadeias, como proteínas e lipídios, na estrutura polimérica da borracha natural. Além disso, há a relação entre as mudanças nos valores de energias de ativação dos processos de relaxação dielétrica e mecânica em função dos processos de reticulação e degradação oxidativa da estrutura da borracha natural devido ao processo de envelhecimento térmico. A degradação mostrou-se dividida em dois estágios: no primeiro, a reação de reticulação é predominante e, no segundo, predomina a cisão de cadeias e a reação de oxidação de terminações, ramificações e pontos de cisão.

Nas medidas de TSC observa-se um maior pico de corrente elétrica em temperaturas maiores, que foi atribuído à presença de cargas espaciais, para as duas formulações estudadas. Nas medidas de espectroscopia dielétrica, observa-se um aumento abrupto nos valores da tangente de perdas em maiores temperaturas, mais evidente em baixas frequências, que se atribui a íons termicamente excitados originados de cargas, como o negro de carbono, e aditivos que se ionizam, formando radicais livres presentes na borracha natural, confirmando a presença de cargas espaciais em TSC.

As medidas de DSC mostraram que a temperatura de transição vítrea é menor para a borracha natural curada por peróxido de dicumila. Isto sugere que o movimento coletivo de segmentos de cadeias na transição vítrea pode ocorrer antes, ou com menos energia de ativação, para A5P, e ser menos facilitado pela cura com enxofre, devido à maior densidade de entrecruzamentos, o que pode reduzir o volume livre na estrutura do material.

As medidas de dureza shore A apresentaram um maior aumento da dureza com o envelhecimento para a borracha natural curada por enxofre, confirmando a hipótese de uma maior densidade entrecruzamento de cadeias se comparado à

formulação com peróxido. Tal fato foi confirmado pelos maiores valores de módulo de armazenamento para a borracha curada por enxofre, A5E, em comparação à A5P nas medidas de DMTA.

Para cada técnica, foram comparados os resultados das duas formulações de borracha natural, A5E – borracha natural curada com enxofre, e A5P – borracha natural curada com peróxido de dicumila, para diferentes tempos de envelhecimento, que não mostraram significativa diferença a baixas temperaturas, exceto pela indicação de uma melhor estabilidade térmica para A5P, conseqüente do processo de cura por meio de radicais poliméricos, resultando em ligações C-C e uma menor densidade de entrecruzamentos. Para A5E, o processo de cura via enxofre, oferece mais reticulada e acelerada cura, porém ligações mais instáveis.

Em temperaturas acima de 0°C, mais próximas da temperatura de utilização das ferramentas em linha viva, observa-se nas medidas de TSC e espectroscopia dielétrica uma condutividade iônica acentuada elevando a perda dielétrica. Em um ambiente nesta faixa de temperaturas poderá haver um aumento na condução das ferramentas e equipamentos, que poderá ultrapassar os limites aceitáveis de corrente elétrica de fuga. No caso da cura com peróxido de dicumila, tal fato se torna mais preocupante, pois estes processos se iniciam em temperaturas mais baixas, sendo mais aconselhável a matéria-prima de borracha natural curada por enxofre.

6 PROPOSTAS FUTURAS

Aperfeiçoamento da técnica de TSC com a adaptação de um controlador de temperatura automático como ocorre no DMTA.

Realizar medidas dielétricas, dinâmico-mecânicas e de caracterização térmica para envelhecimento em campo elétrico AC.

Realizar medidas de TSC para diferentes campos aplicados.

Avaliação da degradação química da borracha natural por meio de medidas de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Realizar ensaios elétricos com materiais de segurança e equipamentos fabricados as duas formulações estudadas neste trabalho.

Realizar estudos sobre a tensão de ruptura dielétrica da borracha natural.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Site consultado no dia 10-10-2006. www.petroflex.com.br.
- [2] Site consultado no dia 11-10-2006. www.infoplease.com.
- [3] Loadman, M. J. R. **The Exploitation of Natural Rubber**. Malaysian Rubber Producer's Research Association, *Publication 1531* English version, 2000.
- [4] Marinho, J. R. D. **Macromoléculas e Polímeros**. pp: 189-204, 2005.
- [5] Site consultado dia 20-10-2006. www.portalamazonia.com.
- [6] Tanaka, Y. **Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the mystery of Natural Rubber Based on Structural Study**. Rubber Chemistry and Technology, v.74,3; pp: 335-375; jul/aug, 2001.
- [7] Site consultado no dia 20-10-2006. <http://html.rincondelvago.com/polimeros>.
- [8] Nauton, W. J. S. **Applied Science of Rubber**. Edward Arnold Publishers LTD, London, 1961.
- [9] Jensen, W. B. **Lewis Acid-Base Interactions and Adhesion Theory**. Rubber Chemistry and Technology, v. 55, pp: 881-901, 1982.
- [10] Hertz Jr, D. L. **Theory & Practice Of Vulcanization**. Elastomerics, November, 1984.
- [11] Morton, M. and Fetters, L. J. **Rubber Chem. Technol.** v. 48, 1975.
- [12] Chemistry and Technology of the Vulcanization Process. www.tut.fi/plastics/tyreschool. Data de acesso dia 24-10-2006.

-
- [13] Jorge, R. M. et al. **Propriedades Dielétricas e Térmicas de Compósitos de Borracha Natural com Mica**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 1, p 43-47, 2004.
- [14] Brown, J. R. and Hauser, E. A. **Chemical Structure of Vulcanized Rubber**. Industrial and Engineering Chemistry, v.30, n.11, 1938.
- [15] Callister Jr, W. D. **Ciência de Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª edição, Ed.LTC, pp:357-388, 2002.
- [16] Ângelo, A. D. **Sistema de Qualidade de Certificado ISSO 9001:2000**. RETILOX – Soluções Tecnológicas para Crosslinking. www.retilox.com.br.
- [17] Akcelrud, L. C. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Ed. Manole. 2007.
- [18] Santos, S. F. **Análise de Filmes Poliméricos Densos de ACC/PHAMCL por Técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM**. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, 2006.
- [19] ASTM D 120-95. **Standard Specification for Rubber Insulating Gloves**, ASTM, Philadelphia,1995.
- [20] ASTM D 1051. **Standard Specification for Rubber Insulating Sleeves**, ASTM, Philadelphia,1995.
- [21] ASTM D 178. **Standard Specification for Rubber Insulating Matting**, ASTM, Philadelphia,1995.
- [22] Site consultado dia 01-11-2006. <http://www.aneel.gov.br>.

-
- [23] Botcher, C. J. F. and Bordewijk, P. **Theory of Electric Polarization: Dielectrics in time-dependent fields**. 2. ed. Rev., v.2. Amsterdam, Elsevier,1992.
- [24] Kowalski, E. L. **Estudo da Borracha Natural Por Meio de Técnicas de Caracterização de Dielétricos**. Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), UFPR, 2006.
- [25] Edminister, J. A. **Eletrromagnetismo**. Coleção Schaum. cap. 7, 2^a. edição, 1993.
- [26] Gross, B. **The Electret**. Endeavour, v. 30, p. 115, 1971.
- [27] Sessler, G. M. **Topics in Applied Physics: Physical Principles of Eletrets**, cap. 1 e 2, Second Edition, v. 33, 1987.
- [28] Robert, R. **Teoria Fenomenológica do Processo de Relaxação Dielétrica**. Revista Brasileira do Ensino de Física, v. 26, n. 3, p. 237-240, 2004.
- [29] Debye, P. **Polar Molecules**. Dover Publications Inc, 1929.
- [30] Ku, C. C. and Liepins, R. **Electrical Properties of Polymers – Chemical Principles**. Hanser Publishers, Munic,Viena, New York, 1987.
- [31] Robert, R. **Relaxação Dielétrica em Halogenetos Alcalinos Dopados com Impurezas Divalentes**. Dissertação de Mestrado, escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1969.
- [32] Bartinikas, R. **Dielectrics and Insulators. The Electrical Engineering Handbook**, Edited by Richard C. Dorf Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
- [33] Debye, P. **The Theory of Specific Wamth**. Annalen der Physik, v. 39, p. 789, 1912.

-
- [34] Jonsher, A. K. **Dielectric Relaxation in Solids**. Chelsea Dielectric Press, London, 1983.
- [35] Berleze, S. L. M. **Efeito Posterior em Dielétricos: Um Modelo Combinado**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2002.
- [36] C. J. Dias. **Determination of a Distribution of Relaxation Frequencies Based on Experimental Relaxation Data**. Physical Review B, v.53, n. 21, p. 14212, 1996.
- [37] Coelho, Roland. **Physics of Dielectrics for the Engineer – Fundamental Studies in Engineering**. v. 1. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979.
- [38] Turnhout, J. V. **Topics in Applied Physics: Thermally Stimulated Discharge of Eletrets**, cap. 3, Second Edition, v. 33, 1987.
- [39] Jiazhen, W. and Qiwei, H. **Study on the Space Charge Peak of TSC in PET Film**. 6th International Symposium on Proceedings, IEEE, 1988.
- [40] Suh, K. S. et al. **What is TSC?** IEEE Electrical Insulation Magazine, v.8, n. 6, 1992.
- [41] Chen, R. Review: **Methods for Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes**. Journal of Materials Science, vol 11, pp 1521 – 1541, 1976.
- [42] Raju, G. R. G. **Conduction and Termally Stimulated Discharge Current in Aramid Paper**. IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol 27, n. 1, 1992.
- [43] Cebeillac, P. et al. **Dielectric Spectroscopy for the Characterization of the Microstructure of Latexes**, 6th International Symposium on Proceedings, IEEE, 1988, p. 734.

-
- [44] Raju, G. R. G. **Conduction and Thermally Stimulated Discharge Currents in Aramid Paper**. IEEE Transactions on Electrical Insulation. v. 27, n. 1, 1992.
- [45] Frei, H. and Groetzinger, G. **The Electrical Energy Release in Melting Waxes**. Physik Z, v. 37, p. 720-724, 1936.
- [46] Bucci, C. and Fieschi, R. **Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators**, Phys. Rev. Letters, vol. 12, pp 16-19, 1964.
- [47] Hino, T. **Thermally Stimulated Characteristics in Solid Dielectrics**. IEEE Transactions on Electrical Insulation, v.15, n. 3, 1980.
- [48] Kowalski, E. L. **Estudo Comparativo entre as Amostras de Polietileno com Negro de carbono Comercial e Negro de carbono Tratado Superficialmente pela Técnica da Corrente Termicamente Estimulada (TSC)**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), UFPR, 2003.
- [49] Bayard, J. et al. **Thermally Stimulated Depolarization Current Measurements – A new relationship to link the dependence of the relaxation time with temperature**. Journal of Thermal Analysis, vol. 51, pp 879-888, 1998.
- [50] Lavergne, C. and Lacabanne, C. **A Review of Thermo-Stimulated Current**. IEEE Electrical Insulation Magazine, v. 9, n. 2, 1993.
- [51] IEC Report, Publication 505, **Guide for evaluation and Identification of insulation systems of electrical equipment**. 1975.
- [52] Sanchez, E. M. e Felisberti, M. I. **Degradação Fotooxidativa do ASA: Influência do Negro de carbono nas Propriedades Mecânicas e Dinâmico-**

-
- Mecânicas**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, v. 14, 2000.
- [53] Saron, C. et al. **Degradação de Blendas PPO/HIPS (NORYL)**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, v. 14, 2000.
- [54] Escócio, V. A. et al. **Efeito do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas e Dinâmico-Mecânicas de Composições de Borracha Natural com Mica**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, n. 1, p 13-16, 2004.
- [55] Ferreira, M. M. C. et al. **Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS Automotivo**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, n. 9, 1999.
- [56] Oliveira, S. M. **Estudo de Interatividade de Cargas de Látex para Uso em Material de Linha Viva**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, 2004.
- [57] Munaro, M. **Desenvolvimento de Blendas de Polietileno com Desempenho Aperfeiçoado para Utilização no Setor Elétrico**. Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), UFPR, 2007.
- [58] Popli, R. et al. **Dynamic Mechanical Studies of Alpha-Relaxations and Beta-Relaxations of Polyethylenes**. Journal of Polymer Science: Polymers Physics Edition, v. 22, p.407 – 448, 1984.
- [59] Lucas, E. F. et al. **Caracterização de Polímeros: Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica**. Série Instituto de Macromoléculas. Editora e-papers. Vol.1. 1ª Edição. Rio de Janeiro, 2001.
- [60] Leyva, M. E. et al. **Mistura Pani.DBSA/SBS Obtida por Polimerização “In Situ”: Propriedades Elétrica, Dielétrica e Dinâmico-Mecânica**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 3, p. 197-205, 2002.

[61] Hertz Jr, D. L. **Elastomerics**. Communication Channels, Inc; Atlanta, 1984.

[62] Scarpa, P. C. N. **Polarization and Dielectric Behavior of AC Aged Polyethylene**. Tese de PhD. School of Eletronic Engineering and Computer Systems University of Wales, Bangor, United Kingdom, 1995.