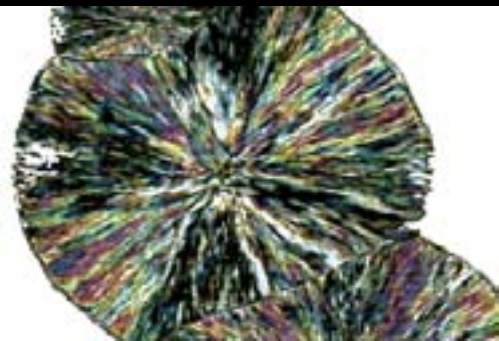




EFEITO DE COMPENSAÇÃO TERMODINÂMICO, COMPORTAMENTO MECÂNICO E DINÂMICO TÉRMICO- MECÂNICO DE COMPÓSITOS LDPE/NEGRO DE FUMO/HDPE.



Daniele Oliveira de Castro*, Adhemar Ruvolo Filho**
*Universidade Federal de São Carlos – Grupo de
Processamento e Propriedades em Polímeros
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia –
Departamento de Química – Cx.P. 676 – CEP. 13565-905
– São Carlos, SP*
Fax: (016) 33518350 – e-mails:
danieleocastro@yahoo.com.br* adhemar@power.ufscar.br**

Introdução

- O desenvolvimento e a rápida evolução dos materiais poliméricos sintéticos disponibilizaram novas opções de utilização para isolamento sólido de sistemas elétricos de baixa e alta tensão.
- O emprego desses materiais em isolamentos sólidos de equipamentos elétricos, tem demonstrado a necessidade da aquisição de conhecimentos específicos de processamento/morfologia/propriedades.
- Com o intuito de minimizar a degradação causada pela atuação de campo elétrico, variações de temperatura e de umidade, de poluição, de radiação ultravioleta, de esforços mecânicos, etc. , estes materiais são formulados com a adição de aditivos.

Objetivos

- O objetivo deste trabalho reside no estudo das correlações entre história de processamento e propriedades, enfocando particularmente o efeito do tratamento superficial do NF na resposta térmica, mecânica sob tração e dinâmica térmico-mecânica, de compósitos poliméricos a base de LDPE/NF/HDPE.

Experimental

- O tratamento superficial do negro de fumo (NFTS) foi realizado com ácido sob refluxo a 100°C em uma mistura de HNO₃/NF (7:1/m:m) seguido de lavagem com água destilada até pH = 4,2 e posterior secagem a 50°C por 4 dias.
- O compósito LDPE/NF contendo inicialmente 10% em peso de NF, foi preparado num misturador com elevada taxa de cisalhamento, com velocidade de rotação do eixo de aproximadamente 3500 rpm.
- A preparação da blenda LDPE/NF/HDPE na proporção 30:70/m:m, garantindo assim que a porcentagem de NF na blenda final, considerando possíveis perdas durante o processamento, esteja na faixa entre 1 a 3% em peso; foi realizada em uma extrusora - dupla rosca Werner-Pfleider, L/D = 20, com velocidade de giro da rosca de 40 rpm, à temperatura de 180 °C.

Preparação do Corpo de Prova

- Certa quantidade dos “pellets” do compósito, LDPE/NF/HDPE, foi colocada entre duas placas de aço inox. Este conjunto foi levado à fusão em uma termoprensa, previamente aquecida à temperatura de 180°C, por um período da ordem de 2-3 minutos, então submetido à pressão por mais 1 minuto, para obtenção de placas com espessura na ordem de 1,70 mm. A seguir, o conjunto foi rapidamente resfriado, por imersão, em banho de água a temperatura ambiente.

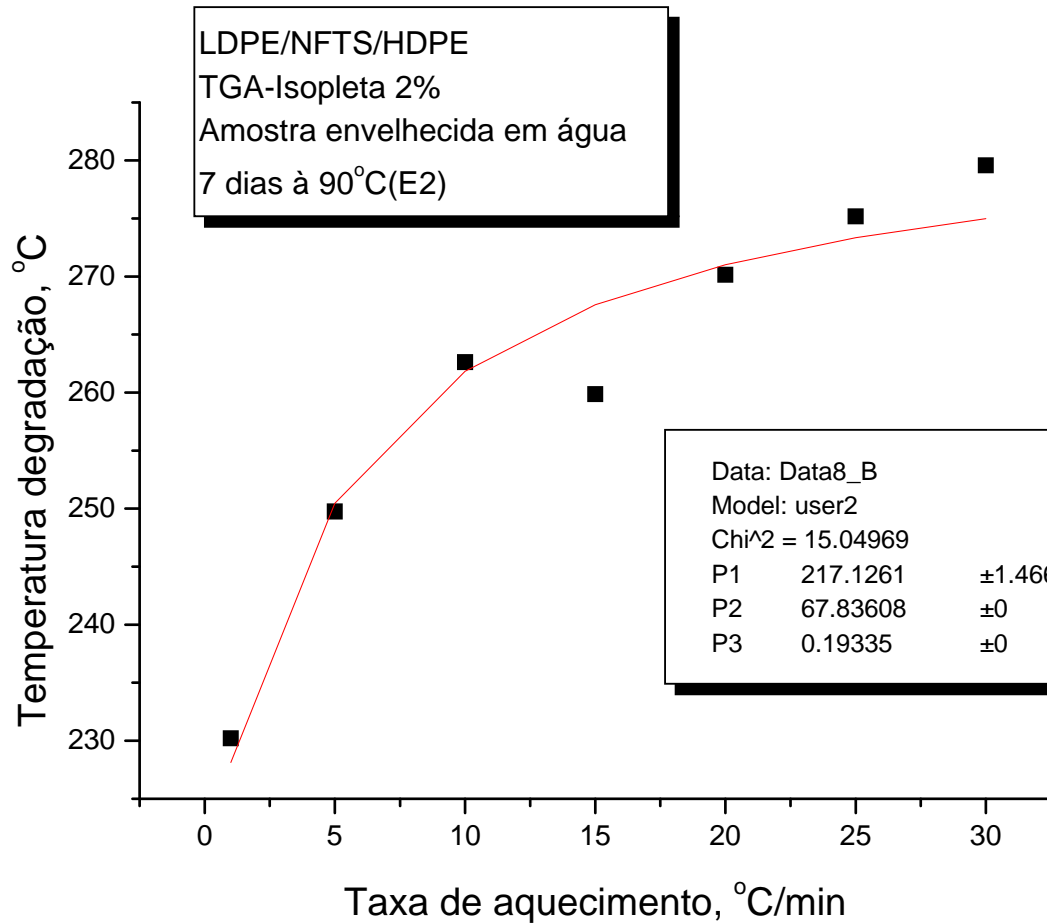
Tratamento dos corpos de prova

- Os corpos de prova foram submetidos a 3 tipos de tratamento, para simulação das condições do intemperismo natural no clima tropical:
- **E1**: envelhecimento em estufa com circulação de ar forçado, à temperatura de 110°C, por um período de 7 dias;
- **E2**: envelhecimento por imersão em água, à temperatura de 90°C, por um período de 7 dias;
- **E3**: envelhecimento em câmara de radiação ultravioleta por um período de 300 horas.

Ensaio Físico-Químicos

- **Termogravimetria - TG:** As análises de TG foram realizadas para determinação do teor de negro de fumo nas blendas LDPE/NF/HDPE. O valor obtido tanto para o NF como para o NPTS foi de 1,57%.
- **Análise térmica - TG/OIT:** As análises de TG/OIT foram realizadas para determinação do tempo de indução oxidativa (OIT). Neste caso a norma estabelece que o OIT seja determinado na temperatura de 200°C, no entanto foram também estimados valores em até 5 ou 6 outras temperaturas a fim de se realizar uma análise termodinâmica dos resultados, com base na teoria do estado de transição, através das correlações entre a entropia e a entalpia de ativação do processo oxidativo.
- **Ensaio mecânico de tração:** Os ensaios mecânicos foram realizados segundo a norma ASTM D638, com velocidade de estiramento de 50 mm/min, a temperatura ambiente, em corpos de prova tipo II, recortados diretamente das placas termoformadas.
- **Ensaio dinâmico térmico-mecânico:** Os ensaios dinâmicos térmico-mecânico foram realizados no modo sob tensão e com razão de aquecimento de 2°C/min.

Temperatura Termodinâmica de início de oxidação



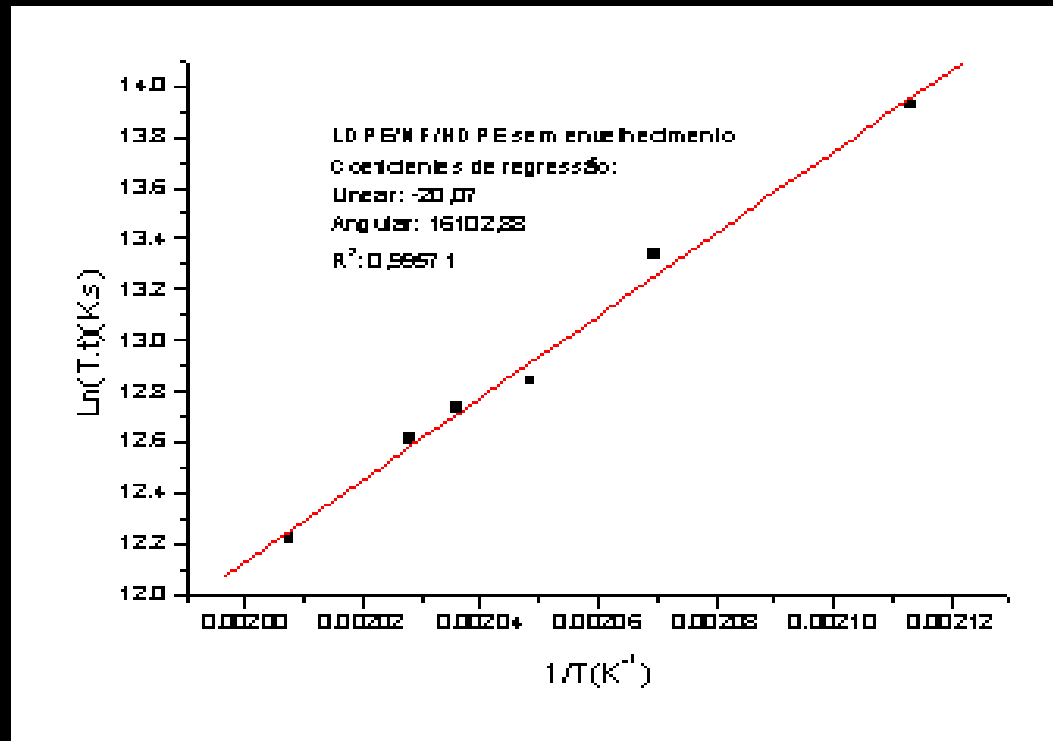
Efeito de compensação termodinâmico

- $k = k_B T / h \cdot \exp(-\Delta G / k_B T)$
- $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
- $k = k_B T / h \cdot \exp(\Delta S / k_B) \cdot \exp(-\Delta H / k_B T)$
- Para uma reação de primeira ordem a constante de velocidade k é inversamente proporcional ao tempo, então;
- $t = h / k_B T \cdot \exp(-\Delta S / k_B) \cdot \exp(\Delta H / k_B T)$, ou
- $\ln(t \cdot T) = -\Delta S / k_B + \ln(h / k_B) + \Delta H / k_B T$

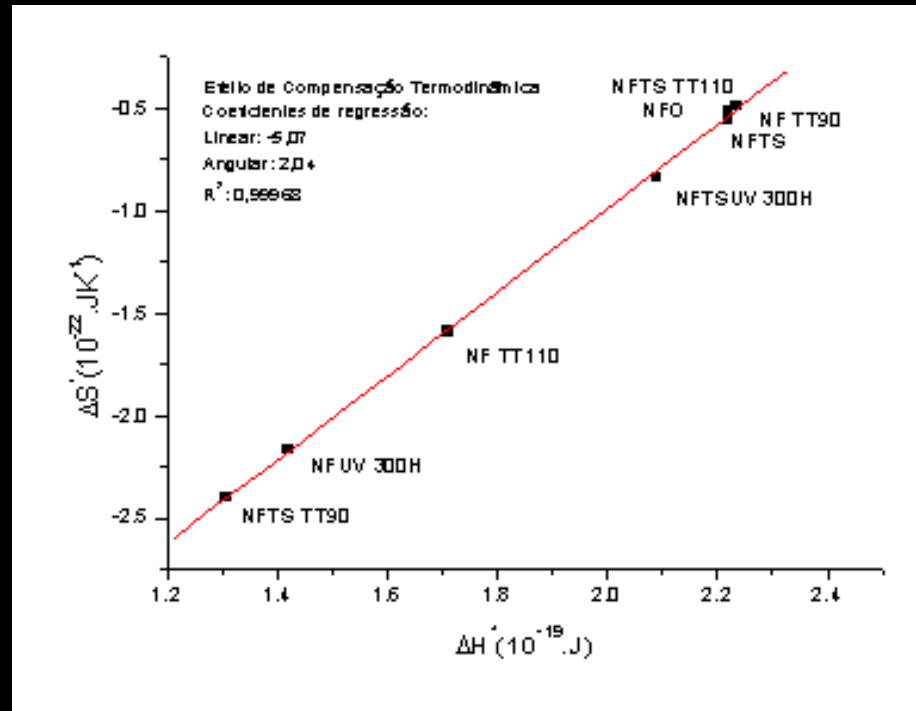
Resultados e Discussão

- A partir dos resultados de $t = \text{OIT}$ nas diferentes temperaturas foi possível através da representação da equação:

$\log[t.T] = [-gS/2.3k + \log h/k] + gH/2.3k T = A + B 1/T$
determinar os valores de A e B e conseqüentemente os valores de gS e gH. Um resultado típico obtido está mostrado abaixo:

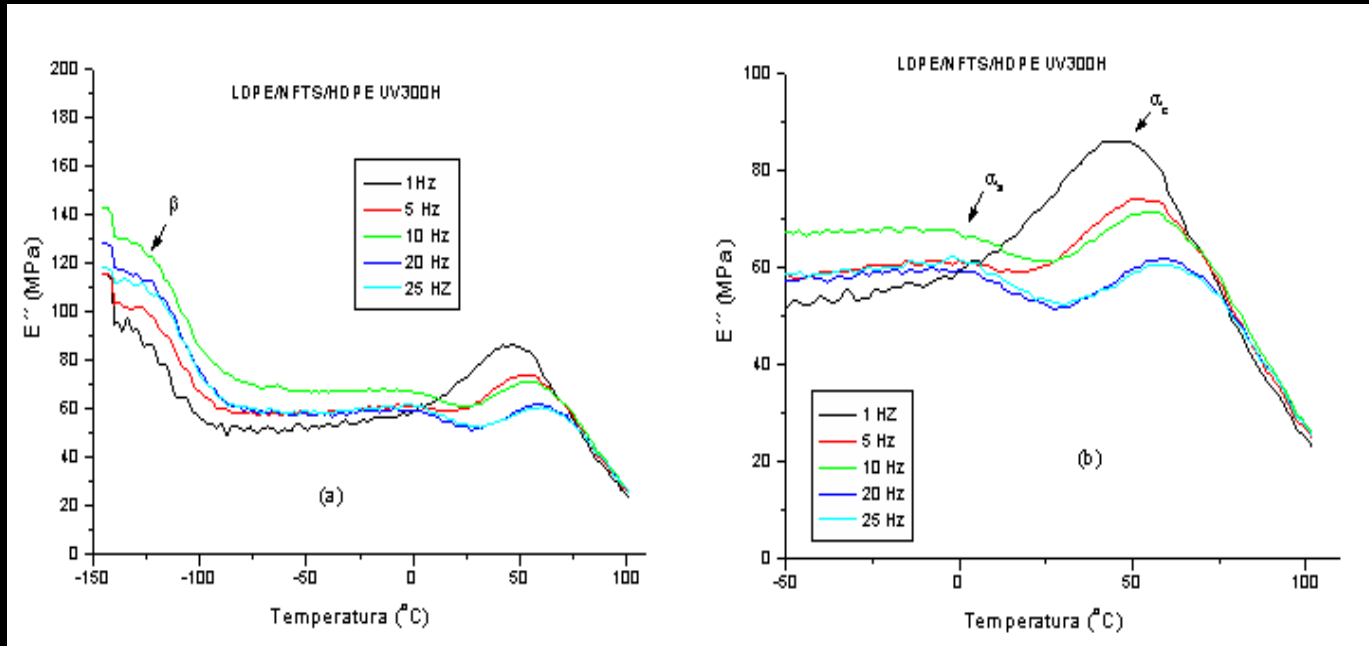


- Os valores de ΔS e ΔH obtidos, para cada uma das amostras submetidas aos diferentes tratamentos, podem então ser relacionados de forma linear em um gráfico denominado efeito de compensação termodinâmico. Os resultados obtidos estão mostrados a seguir:



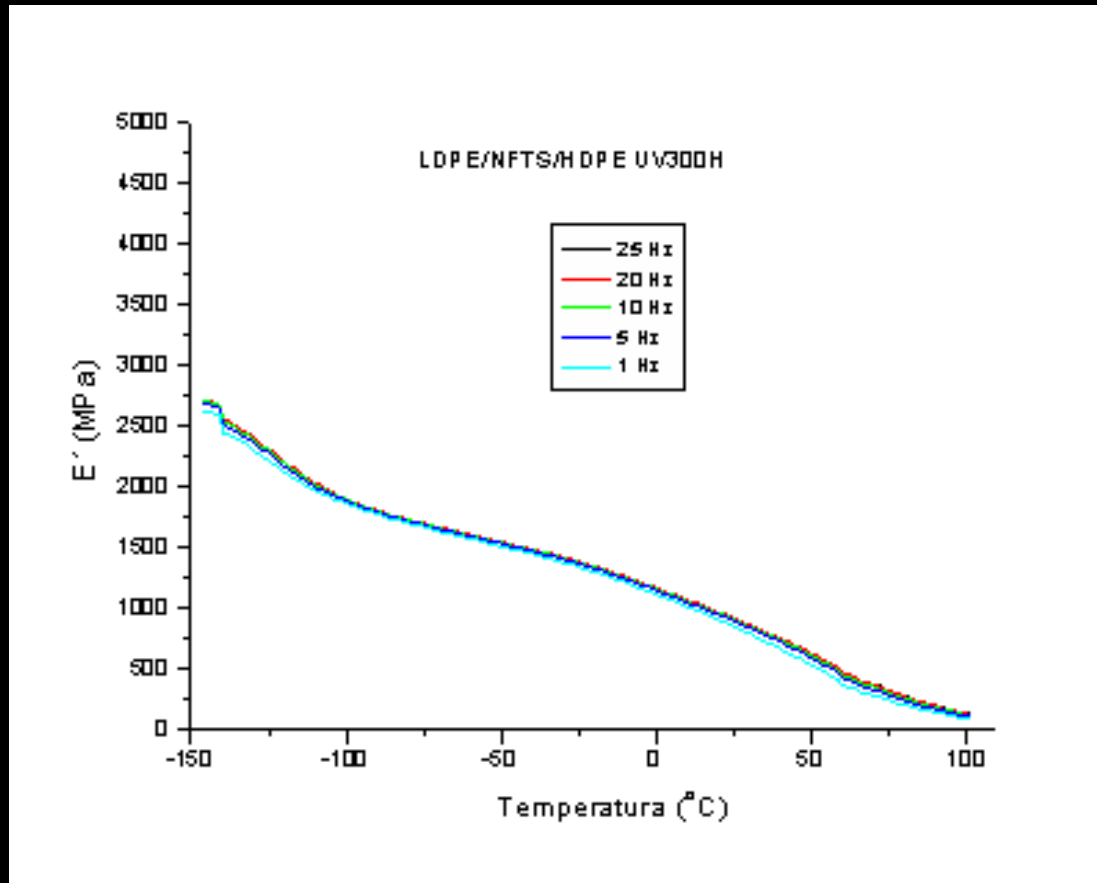
- Os resultados mostram que o maior efeito de compensação entrópica foi obtido para o composto LDPE/NF/HDPE, após o tratamento por 7 dias a temperatura de 110°C, com o negro de fumo tratado superficialmente.

- Na Figura abaixo está mostrado um resultado típico para o módulo de perda (E'') em função da temperatura, obtido no ensaio dinâmico térmico-mecânico.

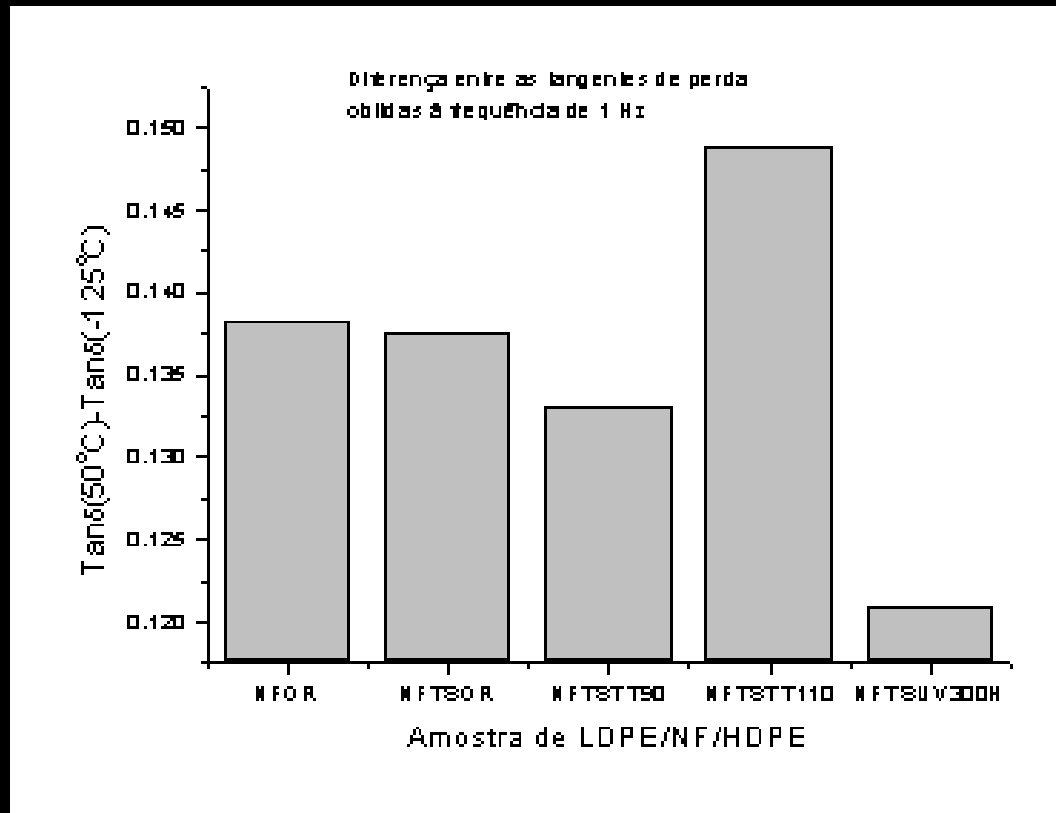


- Os resultados obtidos mostram 3 regiões de transição: e , da e dc . A região e , em torno de -125°C , é atribuída a relaxação devido a movimento localizado de segmentos de cadeia ocorrendo na fase amorfa. A região da , em torno de 0°C , é atribuída a relaxação durante a transição do estado elastomérico para o estado vítreo; a região dc , em torno de 50°C é atribuída à relaxação da fase amorfa interlamelar. A figura (b) é a ampliação da região entre -50 a 100°C da figura (a).

- Na Figura abaixo está mostrado um resultado típico, obtido para o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. Neste caso não foi observado nenhum efeito relevante da frequência de medida na forma das curvas.



- Considerando as duas regiões de transição e (-125°C) e dc (50°C), foi calculada a diferença entre as tangentes de perda, $\tan \delta (50^{\circ}\text{C}) - \tan \delta (-125^{\circ}\text{C})$, tendo como base as curvas obtidas na frequência de 1 Hz.



- Sabendo que a tangente de perda é definida pela razão E''/E' , fica evidente o acentuado aumento no módulo de perda das amostras do compósito LDPE/NF/HDPE, após o tratamento por 7 dias a temperatura de 110°C , com o negro de fumo tratado superficialmente.

- Na Tabela1 estão apresentados os resultados da energia na força máxima obtidos nos ensaios mecânicos de tração, para o conjunto de todas as amostras estudadas.

Amostra	Energia na força máxima (J)
LDPE/NFTS/HDPE	0,679 ¶ 0,047
Sem tratamento (Eo)	0,679 ¶ 0,047
TT 90°C (E2)	1,023 ¶ 0,085
TT 110°C (E1)	0,866 ¶ 0,178
UV 300H (E3)	0,677 ¶ 0,051
LDPE/NF/HDPE	
Sem tratamento (Eo)	0,668 ¶ 0,123
TT 90°C (E2)	0,311 ¶ 0,019
TT 110°C (E1)	0,520 ¶ 0,205
UV 300H (E3)	0,641 ¶ 0,068

- Os resultados mostram que em relação aos materiais originais não há nenhum efeito significativo do envelhecimento sob radiação UV na energia na força máxima sugerindo que a característica de proteção à radiação pelo NF independe de seu tratamento superficial.
- Com relação aos materiais que sofreram tratamento térmico observa-se um aumento significativo na energia na força máxima nas amostras em que o NF foi tratado superficialmente, enquanto que nas amostras em que o NF não foi tratado superficialmente a energia na força máxima diminuiu nas amostras tratadas termicamente.
- Estes resultados, corroboram com as análises anteriormente apresentadas, destacando-se o provável efeito positivo do tratamento superficial do NF, na interface polímero- agregados de partículas de NF, durante o tratamento térmico à temperatura de 110°C.

Conclusões

- A análise conjunta utilizando o efeito de compensação termodinâmico e a resposta térmica, mecânica e dinâmica térmica-mecânica mostrou-se útil para o estabelecimento de correlações entre diferentes histórias de envelhecimento e o estado inicial das amostras do compósito LDPE/NF/HDPE.

Referências Bibliográficas

- [1] E F Steenis and F H Krueger, "Water treeing in polyethylene cables", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 25, 989 (1990)
- [2] R A Fouracre, M J Given and B H Crichton, "The effect of alternating electric fields on ion migration in solid dielectrics", J. Phys. C.: solid State Phys., 19, 1949 (1986)
- [3] D K Das-Gupta, A Svatik, A T Bulinski, R J Densley, S Bamji and D J Carlsson, "On the nature of AC field aging of cross-linked polyethylene using liquid electrodes" J. Phys. D: Appl. Phys., 23, 1599 (1990)
- [4] L A Dissado and J C Fothergill, Electrical Degradation and Breakdown in Polymers, Redwood, Wiltshire, UK, 1992
- [5] D K Das-Gupta and P C N Scarpa, "Polarization and dielectric behaviour of AC aged polyethylene", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 3, 366 (1996)
- [6] P C N Scarpa, A Svatik and D K Das-Gupta, "Dielectric spectroscopy of polyethylene in the frequency range of 10-5 Hz to 106 Hz", Polym. Eng. Sci., 36, 1072 (1996)
- [7] G C Montanari, "The electrical degradation threshold of polyethylene investigated by space charge and conduction current measurements", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 7, 309 (2000)
- [8] G C Montanari, A. Motori, A T Bulinski, S S Bamji and J. Densley, "Application of oxidation induction time and compensation effect to the diagnosis of HV polymeric cable insulation", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 3, 351 (1996)
- [9] J P Crine, "A thermodynamic model for the compensation law and its physical significance for polymers", J. Macromol. Sci., B23, 201 (1984)
- [10] A Ruvolo-Filho, E M V Sampaio, J Mmarconcini, " Determinação da temperatura termodinâmica de início de oxidação", Anais do Encontro Regional de Usuários de Técnicas Termoanalíticas, São Carlos, SP, Brasil, 2003.
- [11] S A Kyriakou, M Statheropoulos, G K Parissakis, C D Papaspyrides, C N Kartalis, " Oxidative induction time method based on thermogravimetry for monitoring the restabilization of post-use LDPE", Polym Degrad and Stab, 66,49 (1999)
- [12] J M Peña, N S Allen, M Edge, C M Liauw, B. Valange, "Interactions between carbon black and stabilisers in LDPE thermal oxidation", Polym. Degrad. and Stab., 72, 163 (2001)
- [13] J M Peña, N S Allen, M edge, C M Liauw, B Valange, "Studies of synergism between carbon black and stabilisers in LDPE photodegradation", Polym. Degrad. and Stab., 72, 259 (2001)
- [14] W M Hess, C R Herd, In: J Donnet, RC Bansal, M Wang, editors, 2nd ed, Carbon black science and thechnology, New York, USA, Marcel Dekker, 1993.
- [15] Y Gang, M O Zhang, H M Zeng, "Carbon-black-filled polyolefin as a positive temperature coefficient material: Effect of composition, processing and filler treatment", J. Appl. Polym. Sc., 70, 559 (1998).

Agradecimentos

DQ-UFSCar, CNPq pela concessão de bolsa PIBIC para Daniele Oliveira de Castro.

12^o Seminário das Comissões Técnicas da ABPol.