

CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Elinton Luiz Leguenza¹; Giancarlo de França Aguiar²

Universidade Positivo - Núcleo de Ciências Exatas e Tecnológicas
Rua Prof. Viriato Parigot de Souza, 5300, Campo Comprido
81280-330, Curitiba – PR, Brasil

¹elinton@up.edu.br; ²giancarl@up.edu.br

Resumo: *O presente artigo apresenta resultados do comportamento dielétrico do polietileno de baixa densidade LDPE, com e sem certa quantidade de carbon black (negro de fumo – NC), não envelhecida e envelhecida sob radiação UV por certo período de tempo. As amostras de LDPE são investigadas no intervalo de frequência de 10^{-5} Hz a 10^6 Hz através da técnica de Espectroscopia Dielétrica. O comportamento dielétrico mostra a presença de picos de relaxação dielétrica obedecendo a lei de potência, e também um processo Quasi DC (QDC) com o tempo de envelhecimento.*

Palavras-chave: *Polietileno, Espectroscopia, Dielétrico, Envelhecimento, UV.*

1. INTRODUÇÃO

Polietileno tem sido usado como isolante elétrico por quase quatro décadas, principalmente devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas. Entretanto, tem sido observado que o polietileno experimenta degradação quando sujeito a um esforço elétrico em um ambiente úmido DISSADO *et al* (1992). A ocorrência e crescimento de arborescência (*water trees*) tem sido apontada como sendo o principal fenômeno de degradação de materiais poliméricos em geral DISSADO *et al* (1992) e DAS-GUPTA *et al* (1990).

O polietileno aditivado com negro de fumo é um material de baixo custo, que tem encontrado aplicações na proteção contra a radiação ultravioleta e em dispositivos limitadores de corrente. A condutividade elétrica e as propriedades anti-estáticas, do negro de fumo tem sido estudadas em muitos compósitos já há algum tempo. Entretanto, são poucos os trabalhos publicados sobre as propriedades dielétricas destes materiais. Além disso, é hoje estabelecido que submetendo um polímero a radiação ultravioleta pode ocorrer o rompimento de ligações -C-C- e -C-H RABEK (1996). No primeiro caso radicais de final de cadeia são formados, enquanto para o último caso dois processos competitivos são possíveis. Inicialmente radicais poliméricos e hidrogênio são formados. Na ausência de oxigênio reticulação e evolução de hidrogênio são observados, enquanto oxidação ocorrerá na presença de oxigênio, assim competindo com a formação de reticulação.

O presente artigo apresenta resultados iniciais de um estudo abrangente do comportamento dielétrico de polietileno com e sem certa quantidade de negro de fumo investigado no intervalo de frequência de 10^{-5} Hz a 10^6 Hz.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizadas como amostras polietileno de baixa densidade (LDPE), comercialmente disponível, na forma plana espessura de 60 μm aproximadamente, preenchidas com 3% (em peso), com negro de fumo. As amostras foram envelhecidas em uma célula especial sujeitas a uma radiação UV de 254 nm, localizadas a uma distância de 5 cm, a temperatura ambiente, Figura 1. O envelhecimento foi realizado no ar por um período de tempo de até 300 horas.



Figura 1: Detalhe da lâmpada de UV e a disposição das amostras de LDPE com e sem negro de carbono. LEGUENZA (1999)

Após o envelhecimento, as amostras foram removidas da célula, limpas cuidadosamente com água destilada, e em seguida, em ambas as faces são depositados eletrodos de alumínio de 35 mm de diâmetro, sob vácuo, Figura 2. Após isso, as amostras foram colocadas em uma câmara de aço inoxidável, onde as medidas dielétricas foram realizadas.

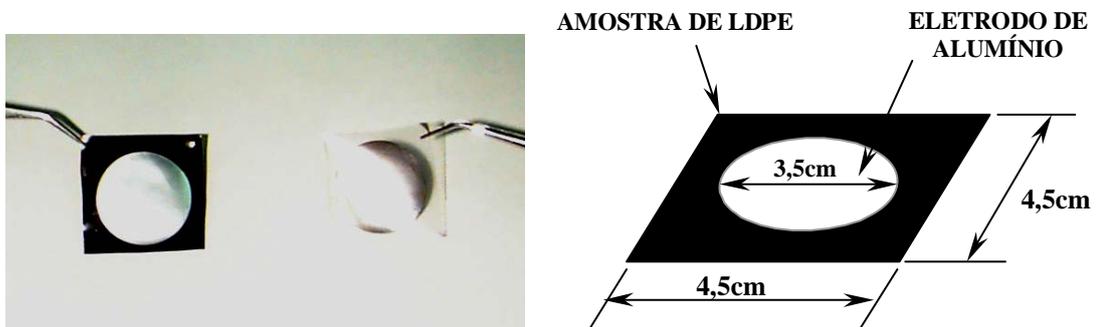


Figura 2: A esquerda, pode ser visto o aspecto das amostras de LDPE com e sem negro de carbono, após o processo de deposição de eletrodos de alumínio sob alto vácuo e à direita são apresentadas as dimensões das amostras de LDPE como o eletrodo de alumínio depositado. LEGUENZA (1999)

Os dados dielétricos no intervalo de frequência entre 10^{-5} Hz a 10^2 Hz, são calculados a partir da corrente transiente de descarga, via aproximação de Hamon HAMON (1952). As medidas no intervalo de frequência de 10 Hz a 10^6 Hz foram realizadas com uma ponte de capacitância. Maiores detalhes sobre o *setup* de medição, técnicas e procedimentos adotados foram descritos em outro lugar SCARPA *et al* (1996), DAS-GUPTA *et al* (1996), LEGUENZA *et al* (1999), e, não serão repetidos aqui.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 3 e 4 mostram o comportamento dielétrico das partes real e imaginária, $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$, respectivamente, da susceptibilidade complexa $\chi(\omega)$, em amostras planas de polietileno de baixa densidade (LDPE), com e sem negro de fumo (NF), não envelhecidas e envelhecidas sob radiação ultravioleta (UV), no ar.

Os dados apresentados nas Figuras 3 e 4 são obtidos a partir da medida e cálculo da resposta em frequência das partes real e imaginária, $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$, respectivamente, da permissividade complexa $\varepsilon(\omega)$ SCARPA *et al* (1996), DAS-GUPTA *et al* (1996), LEGUENZA *et al* (1999). Uma “permissividade de alta frequência” ε_{∞} , pode ser definida em uma região limitada do intervalo de frequência, representando todos os processos que estariam ocorrendo em mais altas frequências, e este valor permite o cálculo da susceptibilidade $\chi(\omega)$ a partir dos valores medidos da permissividade $\varepsilon(\omega)$. Os valores de $\varepsilon''(\omega)$ no intervalo de frequência de 10^{-5} Hz a 5×10^{-2} Hz são calculados do transiente da corrente de descarga, através da aproximação de Hamon HAMON (1952), enquanto que medidas com a ponte de capacitância, fornecem os valores de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ no intervalo de frequência de 10 Hz a 10^6 Hz.

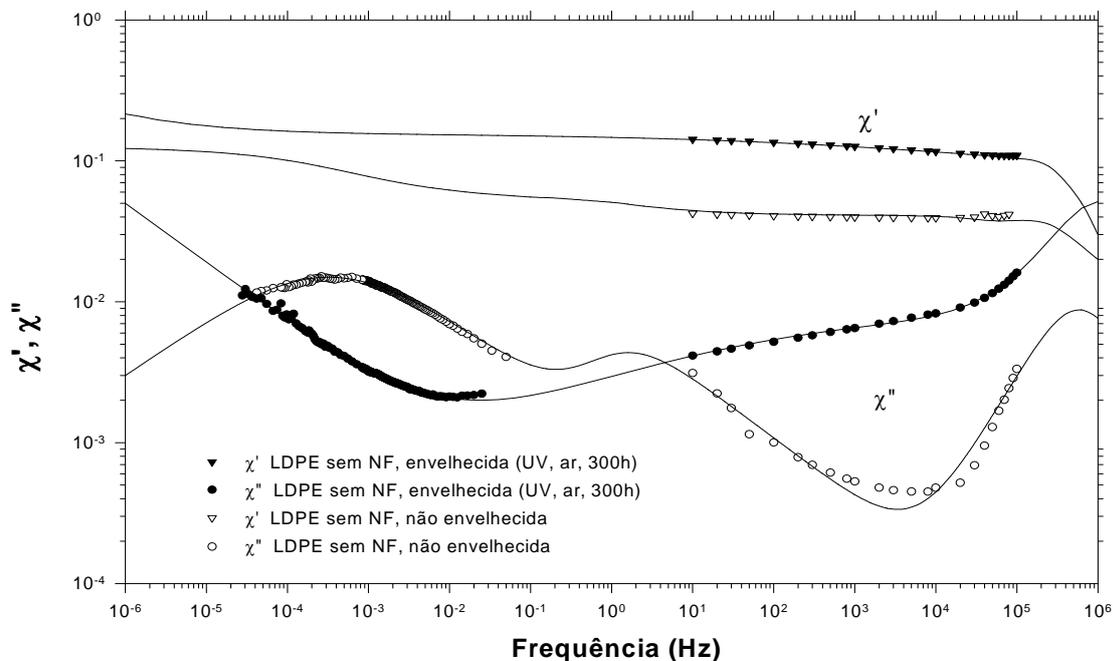


Figura 3 Comportamento dielétrico de amostras planas de LDPE sem negro de fumo (NF), não envelhecida e envelhecida (radiação UV, ar, 300 horas) LEGUENZA *et al* (2002).

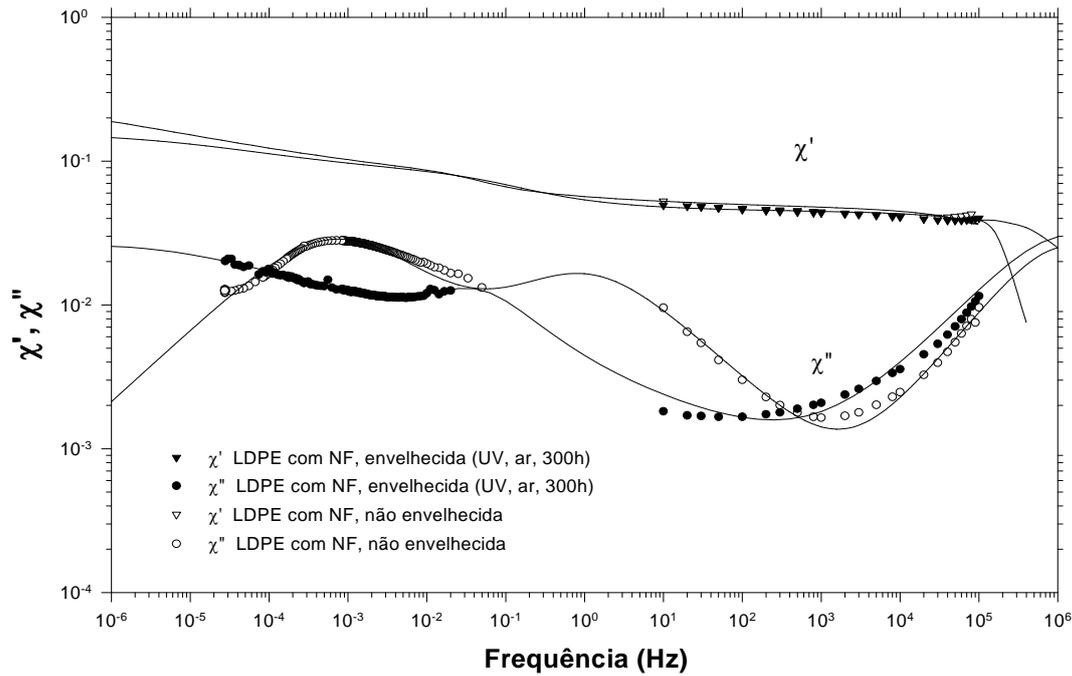


Figura 4 Comportamento dielétrico de amostras planas de LDPE com negro de fumo (NF), não envelhecida e envelhecida (radiação UV, ar, 300 horas). LEGUENZA *et al* (2002)

Os dados de $\varepsilon''(\omega)$ no intervalo de frequência de 10^{-5} Hz a 10^6 Hz são combinados e ajustados através de uma função matemática representando a “lei de relaxação universal” LEGUENZA *et al* (1999) LEGUENZA *et al* (2002). Além disso os valores $\varepsilon'(\omega)$, no intervalo de frequência correspondente, são obtidos numericamente, com o uso das relações de Kramers-Kronig.

O modelo de relaxação “universal” LEGUENZA *et al* (2002), JONSHER (1995), sugere que o comportamento dos sistemas elétricos dipolares, segue uma lei universal, dada por duas leis de potências fracionais independentes, no domínio da frequência, respectivamente, abaixo e acima da frequência de pico ω_p , as quais podem ser combinadas e representadas por uma lei empírica, na forma:

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

onde os expoentes m e n encontram-se no intervalo (0,1). Jonscher, observou também a existência de sistemas que exibem a chamada dispersão de baixa frequência (LFD) ou processo quasi-DC (QCD), onde picos de perdas não são observados LEGUENZA *et al* (1999), LEGUENZA *et al* (2002). Ao invés, observa-se um aumento contínuo dos valores das partes real e imaginária da susceptibilidade complexa com o decréscimo da frequência. A relaxação QDC é caracterizada por dois processos, abaixo e acima de uma frequência crítica ω_c , e pode ser expressa por:

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{n_2-1} \quad \text{para } \omega \ll \omega_c \quad (2)$$

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{n_1-1} \text{ para } \omega \gg \omega_c \quad (3)$$

onde os expoentes n_1 e n_2 encontram-se no intervalo (0,1). Pode ser mostrado que, no intervalo de alta frequência do pico de perda, isto é, para $\omega > \omega_p$, e para o processo QDC, $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ exibem uma razão constante, independente da frequência, e conseqüentemente em uma representação gráfica log-log, as mesmas comportam-se como linhas paralelas.

Os dados na Figura 3 mostram que a parte real da susceptibilidade dielétrica $\chi'(\omega)$ (e portanto, a parte real da permissividade dielétrica, ϵ'), da amostra sem negro de fumo aumenta com o envelhecimento sob radiação UV, possivelmente devido a uma quebra de cadeia C-C e C-H, levando a formação de radicais livres e produtos iônicos, enquanto que este parâmetro para o polímero contendo negro de fumo não é significativamente afetado pela radiação UV. A parte imaginária da susceptibilidade $\chi''(\omega)$ (e portanto ϵ''), para as amostras planas de LDPE sem negro de fumo parece mostrar um processo QDC ocorrendo no intervalo de baixa frequência (10^{-5} Hz a 10^{-2} Hz), devido a formação e transporte de cargas iônicas criadas pela radiação UV. Por outro lado, o comportamento das amostras planas de LDPE com negro de fumo, Figura 4 parecem não mudar significativamente, e, são razoavelmente independente da frequência no intervalo de baixa frequência, com a irradiação UV. Os resultados acima discutidos demonstram claramente que, como esperado, o negro de fumo retarda o processo de envelhecimento do polímero LEGUENZA (1999).

Os picos de perdas em alta frequência, os quais não apresentam mudanças significativas com o tempo de envelhecimento, é atribuído à presença de água de solvatação nos íons. Os picos de perdas em média frequência apresentaram um alargamento considerável com a radiação UV, nas amostras LDPE sem negro e fumo, e podem ser atribuídos a um aumento de produtos oriundos da oxidação, incluindo grupos carboxílicos, bem como das partes polares de aditivos. É conveniente observar que as mudanças mais significativas ocorrem na região de baixa frequência, (entre 10^{-5} Hz à 5×10^{-2} Hz). Os picos de perdas observados na região de baixa frequência da amostra LDPE sem negro de fumo pode ser atribuída inicialmente à temperatura de transição vítrea do polímero, e podem ser modificados pela radiação UV, à medida que o envelhecimento progride. É sugerido que, desde que o rompimento de uma ligação -C-H, pode ocorrer pela radiação UV RABEK (1996), um processo competitivo envolvendo oxidação e a formação de reticulação fica estabelecido, dando assim origem a um processo QDC, o qual pode sobrepor-se ao pico de perda ou processo de relaxação. Em atmosfera inerte, os efeitos da oxidação são atenuados, conseqüentemente reduzindo o aparecimento de radicais nos processos competitivos entre a formação de radicais e da reticulação, de acordo como mostrado em LEGUENZA (1999) e LEGUENZA *et al* (2002).

REFERÊNCIAS

- DISSADO, L.A., FOTHERGILL, J.C., Electrical Degradation of Polymers, The Redwood Press, Wiltshire, England, 1992.
- DAS-GUPTA, D.K., SVATÍK, A., BULLINSKI, A.T., DENSLEY, R.T., BAMJI, S.,
- CARLSSON, D.J., J. Phys. D: Appl. Phys., v.23, p.1599-1607, 1990.

RABEK, J.F., Photodegradation of Polymers, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1996.

HAMON, B.V., Proc IEE (London), v.99 , Pt. IV, p.151-155, 1952.

SCARPA, P.C.N., Svatík, A., Das-Gupta, D.K., Polym. Eng. Sci. , v.36, p.1072-1080, 1996.

DAS-GUPTA, D.K., SCARPA, P.C.N., IEEE Trans. Diel. Elect. Ins., v.3, p.366-374, 1996.

LEGUENZA, E.L.; DAS-GUPTA, D.K.; SCARPA, P.C. N.. Espectroscopia Dielétrica do Polietileno com e sem Carbon Black. XIII Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais e XI Seminário de Materiais no Setor Elétrico, 1998, Curitiba. 1998. p. 3975-3983.

LEGUENZA, E.L. Influencia do Carbon Black nas Propriedades Dielétricas do Polietileno Envelhecido sob Radiação UV, 1999, (Dissertação de Mestrado) Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná.

LEGUENZA, E.L.; DAS-GUPTA, D.K.; SCARPA, P.C. N.. Aging Behavior of Polyethylene under UV Irradiation. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, E.U.A., v.9, p. 507-513, 2002.

JONSHER, A.K., Universal Relaxation Law, Chelsea Dielectric Press, London, England, 1995.

AGRADECIMENTOS

Os autores dedicam este trabalho ao Prof. Paulo Cesar do Nascimento Scarpa, PhD (*in-memoriam*) e ao Prof. Dillip K. Das Gupta, PhD (*in-memoriam*). Agradecimentos pelo suporte técnico, científico e financeiro a Companhia Paranaense de Energia Elétrica, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Capes, Union Carbide e Universidade Positivo.

DIELECTRIC CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE LOW DENSITY

Abstract: *The present paper reports results of dielectric behaviour of polyethylene low density - LDPE, filled with and without a certain amount of carbon black, unaged and UV radiated for an extended period of time. The LDPE flat samples are investigated in the frequency range of 10^5 Hz to 10^6 Hz. The dielectric behaviour of the LDPE flat samples show a presence of relaxation peaks obeying the fractional power law, in addition to a Quasi DC (QDC) process as the ageing progresses.*

Key-words: *Polyethylene, Spectroscopy, Dielectric, Aging, UV*