

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE AFETAM O COMPORTAMENTO  
ELÉTRICO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE ADITIVADO COM NEGRO  
DE FUMO CONDUTOR**

Jorge Henrique Faber Boog

São Carlos

2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE AFETAM O COMPORTAMENTO  
ELÉTRICO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE ADITIVADO COM NEGRO  
DE FUMO CONDUTOR**

Jorge Henrique Faber Boog

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção do  
título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Juliano Marini

Coorientadora: Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa

São Carlos

2021



## **DEDICATÓRIA**

À minha companheira, Flávia, e a aos meus sobrinhos, Rafael, Luíza, Thomás e Matheus.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Química Tecnológica pela UNICAMP (2014)

Licenciado em Química pela UNICAMP (2013)





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jorge Henrique Faber Boog, realizada em 25/01/2021.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Prof. Dr. Fabio Roberto Passador (UNIFESP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Juliano Marini, pela orientação, apoio, confiança e paciência ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

À Profa. Dra. Lidiane Costa, pela co-orientação e contribuições neste trabalho.

À UFSCar, DEMa, CCDM e PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho.

À SABIC, pela doação de materiais e liberdade para uso de equipamentos.

Ao Lucas Mano, por possibilitar e incentivar a realização de meu mestrado.

Aos amigos da SABIC, Fernando Felipini, Gilson Vieira e Rodrigo Thomazini, pela pronta atenção sempre que solicitada e ajuda na preparação de amostras e tratamento de dados.

Aos colegas da pós-graduação, Talyta, Fernanda e Gean, por todo acolhimento e ajuda em minha integração na universidade.

Aos meus pais, Cristina e Emilio, pela minha criação e formação. Obrigado pais, por todo o direcionamento que deram à minha vida, pela paciência, por ouvidos e conselhos e, principalmente, por sempre me instruírem a estudar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

Automóveis movidos à etanol e gasolina possuem em comum uma peça termoplástica moldada pelo processo de injeção, o bocal do tanque de combustível. Essa peça, tipicamente produzida com compósitos à base de polietileno (PE), deve apresentar comportamento elétrico de dissipador estático, para que seja evitado o acúmulo de cargas elétricas que possam causar ignição durante o abastecimento. O PE é um material isolante elétrico e, portanto, é necessário carregá-lo com cargas condutoras de eletricidade, como negro de fumo condutor (NFC), para que ocorra o fenômeno de percolação elétrica e o material torne-se um dissipador estático. A condutividade elétrica do NFC depende de sua composição química e a estrutura. A viscosidade e composição da matriz polimérica e o método de conformação influenciam na dispersão do NFC ao longo da peça moldada e, conseqüentemente, na probabilidade de contato entre os agregados, facilitando ou dificultando a formação de redes de percolação. Neste trabalho avaliou-se dois tipos distintos de NFC e dois métodos de moldagem para obtenção de peças dissipadoras estáticas. Preparou-se compósitos de PEs carregados com 10% em massa de NFC, e os materiais foram moldados pelos processos de injeção e compressão. Análises de TGA, DSC, MOLP, reometria, MEV, tratamentos térmicos de recozimento, remoção de camadas superficiais, e ensaios de resistividade elétrica foram realizados. Os resultados confirmaram a influência da estrutura do NFC e do processo de moldagem do compósito na obtenção e peças condutoras de eletricidade. O menor grau de estruturação do NFC associado à orientação molecular e de agregados na região superficial resultante do processo de injeção prejudicaram a formação da rede de percolação elétrica, o que não ocorreu para amostras moldadas pelo processo de compressão. As características da matriz polimérica mostraram-se fatores de menor influência para a ocorrência do fenômeno da percolação elétrica.

**Palavras-chave:** polietileno; negro de fumo condutivo; percolação elétrica; moldagem por injeção; moldagem por compressão.



## EVALUATION OF PARAMETERS THAT AFFECT THE ELECTRICAL BEHAVIOUR OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE FILLED WITH CONDUCTIVE CARBON BLACK

### ABSTRACT

Ethanol and gasoline powered automotive vehicles hold a common thermoplastic part molded through injection process, the fuel tank inlet. These parts are typically produced with a polyethylene (PE) compound, and should present static dissipator behavior, avoiding accumulation of electric charges that could cause ignitions during fuel feeding. PE is an electrical insulative material and, therefore, it is necessary to fill it with electrically conductive additives, such as conductive carbon black (CCB), to electrical percolation phenomenon occur and desired electrical behavior to be reached. Electrical conductivity of the part will depend on CCB structure and its chemical composition. Matrix composition, viscosity and molding process will influence on CCB dispersion through the molded part and, as consequence, on the probability of contact between aggregates, enabling or hindering creation of an electrically conductive network. In this project, two CCB types were used as conductive fillers for PE in 10% to evaluate influence of their structures on conductivity. Influence of molding was evaluated by two different methods, injection and compression molding. TGA, DSC, PLOM, oscillatory state rheology, SEM, thermal treatments, skin removal and electrical resistivity analysis were conducted, and results confirmed influence of CCB structure and molding process as key-drivers to obtain electrically conductive parts. The lower structuration degree of CCB, associated with molecular and aggregates orientation in the skin layer resulting from the injection molding process, undermined formation of the electrical percolation network, which was not noted for compression molded parts. Polymeric matrix characteristics have shown less importance to occurrence of electrical percolation phenomenon.

**Keywords:** polyethylene; conductive carbon black; electrical percolation; injection molding; compression molding.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 POLIETILENO.....	3
2.2 COMPORTAMENTO ELÉTRICO DOS MATERIAIS.....	4
2.3 NEGRO DE FUMO.....	8
2.4 TEORIA DA PERCOLAÇÃO ELÉTRICA.....	11
2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM NA CONDUTIVIDADE DE POLÍMEROS CARREGADOS COM NEGRO DE FUMO CONDUTIVO.....	17
2.6 PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS PELO PROCESO DE EXTRUSÃO.....	24
2.7 MOLDAGEM DE MATERIAIS TERMOPLÁSTICOS POR INJEÇÃO E COMPRESSÃO.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 MATERIAIS.....	33
3.2 MÉTODOS.....	33
3.2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS POR EXTRUSÃO.....	33
3.2.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO.....	36
3.2.3 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO.....	38
3.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	38
3.2.5 REOLOGIA EM REGIME ESCILATÓRIO.....	39
3.2.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	39

3.2.7	MICROSCOPIA ÓTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP).....	41
3.2.8	COMPORTAMENTO ELÉTRICO.....	42
3.2.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	44
3.2.10	COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB TRAÇÃO.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA POR TGA.....	45
4.2	REOLOGIA EM REGIME OSCILATÓRIO.....	51
4.3	ANÁLISE POR DSC.....	51
4.3.1	INFLUÊNCIA DO NF NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS PEADS .....	51
4.3.2	AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE NOS CORPOS DE PROVA MOLDADOS POR COMPRESSÃO E INJEÇÃO.....	59
4.3.3	INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE MOLDAGEM.....	67
4.4	ANÁLISE DE MOLP.....	68
4.5	AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS AMOSTRAS INJETADAS E PENSADAS.....	75
4.6	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	82
4.7	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB TRAÇÃO.....	87
5	CONCLUSÕES.....	93
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	95
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.2.1. Resistividade volumétrica típica de materiais.....	5
Tabela 3.1.1. Características da estrutura dos <i>grades</i> de NFC estudados.....	33
Tabela 3.2.1.1. Parâmetros de processamento de extrusão para as amostras de concentrados de negro de fumo em polietileno.....	34
Tabela 3.2.1.2. Parâmetros de processamento de extrusão para os compósitos e matrizes puras.....	35
Tabela 3.2.1.3. Formulações 1 a 9 preparadas e estudadas. Todas possuem 0,2 % de Irganox 1010.....	36
Tabela 3.2.2.1. Parâmetros de injeção utilizados para moldagem de placas tipo casinha e corpos de prova de tração.....	37
Tabela 4.1.1. Resultados das análises de TGA das amostras 1 a 9 e negros de fumo.....	48
Tabela 4.1.2. Resultados das análises de TGA da região superficial (pele) das amostras 3, 4, 5, 6, 8 e 9.....	50
Tabela 4.3.1.1. Valores de entalpia ( $\Delta H_c$ ) de e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) para resfriamento, entalpia ( $\Delta H_m$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) no segundo aquecimento e grau de cristalinidade calculado para amostras 1 a 9.....	58
Tabela 4.3.2.1.1. Calor de fusão, temperatura de fusão e o grau de cristalinidade das amostras injetadas.....	63
Tabela 4.3.2.2.1. Calores e temperaturas de fusão e grau de cristalinidade das amostras prensadas.....	66
Tabela 4.5.1. Resultados de ensaios de resistividade superficial.....	75
Tabela 4.5.2. Faixas de resistividade elétricas de interesse.....	76
Tabela 4.5.3. Resultado exponencial de resistividade superficial de amostras 1 a 9.....	76

Tabela 4.5.4. Resultados de placas injetadas tipo casinha após tratamentos térmicos de recozimento e remoção da pele.....	79
Tabela 4.7.1. Valores de módulo e resistência à tração das amostras 1 a 9.....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura química do Polietileno.....	3
Figura 2.2. Deslocamento eletrônico em orbitais $\pi$ de ligações conjugadas..	6
Figura 2.3.1. Representação de estrutura de partículas primárias (ou nódulos), agregados e aglomerados.....	9
Figura 2.3.2. MET de Negro de Fumo Altamente Estruturado.....	10
Figura 2.4.1. Exemplificação do cluster infinito, onde $p_c = 0,59$ .....	13
Figura 2.4.2. Formato característico da curva de resistividade <i>versus</i> teor de aditivo condutivo.....	14
Figura 2.4.3. Aumento de $G'$ em baixas frequências para compósitos HDPE/NF evidenciando a formação de um platô elástico, devido à formação de rede de percolação.....	15
Figura 2.5.1. Variação da energia livre de Gibbs de um polímero fundido em resfriamento em função do raio do núcleo formado.....	21
Figura 2.6.1. Formas de mistura de cargas, pigmentos, aditivos e reforços em matrizes poliméricas.....	26
Figura 2.6.2. Aumento da resistividade do compósito em função do aumento de tempo ou RPM de mistura.....	27
Figura 2.6.3. Representações para amostras contendo 3% de NFC. a) Processo de Compounding. b) Processo <i>Mild</i> , NF previamente disperso.....	28
Figura 3.2.2.1. Corpos de prova sem e com negro de fumo, injetados em moldes tipo casinha e tração ASTM 638.....	37
Figura 3.2.3.1. Placa moldada por compressão de amostra com negro de fumo.....	38
Figura 3.6.2.1. Placas moldadas pelo processo de injeção no formato casinha.....	40

Figura 3.6.2.2. Placas moldadas por compressão no formato de disco e posição de central (C) de onde foram coletadas frações para análise de DSC.....	41
Figura 3.2.8.1. Medidor de resistividade de bancada.....	42
Figura 3.2.8.2. Detalhes dos polos na extremidade do equipamento PINION VOYAGER.....	43
Figura 3.2.8.3. Detecção de condutividade utilizando o equipamento PINION VOYAGER.....	43
Figura 4.1.1. TGA dos negros de fumo Ensaco 350G e Printex XE2-B.....	45
Figura 4.1.2. Resultado dos ensaios de TGA das amostras 1 a 9.....	47
Figura 4.1.3. Derivadas dos ensaios de TGA das amostras 1 a 9.....	47
Figura 4.1.4. Resultado de TGA da região superficial (pele) das amostras 3, 4, 5, 6, 8 e 9 removidas na região central de corpos de prova injetados.....	50
Figura 4.2.1. Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência, das amostras 1, 3 e 4. Matriz: PEAD BS002W.....	52
Figura 4.2.2. Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência, das amostras 2, 5 e 6. Matriz: PEAD GM9450F.....	53
Figura 4.2.3. Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência, das amostras 7, 8 e 9. Matriz: BS002W/GM9450F (80/20).....	54
Figura 4.2.4. Viscosidade complexa em função da frequência, das amostras 1 a 9.....	55
Figura 4.3.1.1. Resfriamento de amostras 1 a 9.....	57
Figura 4.3.1.2. Segundo aquecimento de amostras 1 a 9.....	57
Figura 4.3.2.1.1. Primeiro aquecimento de amostras ICN.....	60
Figura 4.3.2.1.2. Primeiro aquecimento das amostras ICP.....	61
Figuras 4.3.2.1.3. Primeiro aquecimento para amostras IEN.....	61
Figuras 4.3.2.1.4. Primeiro aquecimento para amostras IEN.....	62
Figura 4.3.2.2.1. Primeiro aquecimento de amostrar PN.....	65
Figura 4.3.2.2.2. Primeiro aquecimento de amostras PP.....	65

Figura 4.4.1. Imagens de MOLP de amostras I1CN e I1CP.....	69
Figura 4.4.2. Imagens de MOLP de amostras I1EN e I1EP.....	69
Figura 4.4.3. Imagens de MOLP de amostras I2CN e I2CP.....	69
Figura 4.4.4. Imagens de MOLP de amostras I2EN e I2EP.....	70
Figura 4.4.5. Imagens de MOLP de amostras I7CN e I7CP.....	70
Figura 4.4.6. Imagens de MOLP de amostras I7EN e I7EP.....	70
Figura 4.4.7. Ampliação da imagem de MOLP da amostra I2CP.....	71
Figura 4.4.8. Ampliação da imagem de MOLP da amostra I7CP.....	72
Figura 4.4.9. Imagens de MOLP de amostras P1N e P1P.....	73
Figura 4.4.10. Imagens de MOLP de amostras P2N e P2P.....	73
Figura 4.4.11. Imagens de MOLP de amostras P7N e P7P.....	73
Figura 4.4.12. Imagens de MOLP de amostras I9C com luz polarizada e luz normal.....	74
Figura 4.5.1. Resistividade elétrica de amostra 3, mostrado resistividade elétrica de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ na extremidade e $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ no centro.....	78
Figura 4.5.2. Diferença de resistividade observada entre pele e núcleo.....	80
Figura 4.6.1. Imagem de MEV da seção transversal da amostra 3, com a pele delaminada na parte superior da imagem.....	83
Figura 4.6.2. Imagem de MEV da seção transversal da amostra 6, com a pele delaminada na parte superior e inferior da imagem.....	83
Figura 4.6.3. Imagem de MEV da seção transversal da amostra 4, com fendas indicando início de separação entre pele e núcleo.....	84
Figura 4.6.4. Micrografia de MEV da região da pele da amostra 3.....	85
Figura 4.6.5. Micrografia de MEV da região da pele da amostra 4.....	86
Figura 4.6.6. Micrografia de MEV da região do núcleo da amostra 3.....	86
Figura 4.6.7. Micrografia de MEV da região do núcleo da amostra 4.....	87
Figura 4.7.1. Curvas de tensão-deformação das amostras 1, 2 e 7.....	88
Figura 4.7.2. Curvas de tensão-deformação das amostras 1, 3 e 4.....	89
Figura 4.7.3. Curvas de tensão-deformação das amostras 2, 5 e 6.....	90

Figura 4.7.4. Curvas de tensão-deformação das amostras 7, 8 e 9..... 90

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\Delta G$  – variação da energia livre de Gibbs

$\Delta H$  – variação de entalpia

$\Delta H_c$  – variação de entalpia de cristalização

$\Delta H_m$  – variação de entalpia de fusão

$\Delta S$  – variação de entropia

$\alpha$  – a probabilidade de contato entre partículas vizinhas

$\delta^*$  – excesso de energia livre interfacial universal para a formação do caminho condutivo

$\rho$  – densidade das partículas condutivas

$\varepsilon$  – volume específico dos poros das partículas

$f$  – número máximo de possíveis ligações entre partículas vizinhas

$\eta$  – viscosidade da matriz polimérica

$\rho$  – resistividade elétrica

$\sigma$  – condutividade elétrica

$\omega$  – *cluster* infinito

$\gamma$  – tensão interfacial

$z$  – número de coordenação

A – área

ABS – acrilonitrila-butadieno-estireno

BET – método de absorção de nitrogênio para determinação de área superficial

$c$  – constante para a evolução da energia livre interfacial universal

DBP – dibutilftalato

DSC – calorimetria diferencial de varredura

EVA – etileno vinil acetato

$G'$  – módulo de armazenamento

$G''$  – módulo de perda

HIPS – poliestireno de alto impacto

i-PP – polipropileno isotático

I – intensidade de corrente elétrica

$K_0$  – energia livre interfacial no início do processo de mistura

L – comprimento

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MOLP – microscopia ótica de luz polarizada

NF – negro de fumo

NFC – negro de fumo condutivo

PC – policarbonato

PE – polietileno

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PELBD – polietileno linear de baixa densidade

PEUAPM – polietileno de ultra alto peso molecular

PMMA – poli (metil metacrilato)

PP – polipropileno

PVC – poli (cloreto de vinila)

$p_c$  – probabilidade de ocupação crítica

R – resistividade elétrica

R – raio das partículas de negro de fumo condutivo.

SAXS – raios-X de baixo ângulo

$t$  – tempo de mistura dos componentes

T – temperatura

$T_c$  – temperatura de cristalização

$T_f$  – temperatura de offset de degradação

$T_i$  – temperatura de onset de degradação

$T_m$  – temperatura de fusão

$T_p$  – temperatura de máximo de degradação

TGA – análise termogravimétrica

V – diferença de potencial elétrico

VA – acrilato de vinila

$V_c$  – fração volumétrica de cargas para que uma rede seja estabelecida

WAXS – raios-X de alto ângulo



## 1 INTRODUÇÃO

A indústria automotiva representou no ano de 2018 aproximadamente 4% do PIB e contribuiu em 12% da arrecadação de impostos no Brasil, segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA). A produção de veículos no ano de 2018 superou 2,7 milhões de unidades [1].

Uma peça fundamental para a produção de veículos movidos a álcool e gasolina é o bocal de tanque de combustível, que é tipicamente preparado com compósito a base de polietileno (PE). A principal propriedade dessa peça é garantir a dissipação de cargas estáticas, e deve possuir resistividade elétrica volumétrica de dissipadores estáticos,  $10^3$ - $10^6$   $\Omega$ .cm, para reduzir riscos de explosões durante o abastecimento do veículo.

No entanto, materiais termoplásticos, entre eles o PE, são tipicamente bons isolantes elétricos, apresentando resistividade elétrica superficial superior à  $10^{12}$   $\Omega$ .cm e, ao sofrerem atrito, uma transferência desigual de elétrons pode ocorrer entre duas partes, gerando um acúmulo de cargas na superfície da peça, chamada de eletricidade estática. Uma maneira de aumentar a condutividade elétrica do PE é por meio da incorporação de um material condutor elétrico, sendo o mais comum o negro de fumo condutor (NFC). A adição e mistura desse aditivo ao PE é tipicamente feita pelo processo de extrusão por rosca dupla, para que posteriormente o compósito seja conformado pelo do processo de moldagem por injeção.

A propriedade de condutividade elétrica de peças plásticas carregadas com esse aditivo está relacionada com a criação de redes de percolação do NFC, responsáveis por permitirem a passagem de corrente elétrica através do material termoplástico. Para que ocorra o fenômeno da percolação, são fatores importantes: a estrutura das partículas e agregados de NFC; as interações termodinâmicas entre partículas de NFC; interações termodinâmicas entre as partículas e o polímero,

assim como a distância média entre partículas de NFC. A preparação do compósito em extrusora de dupla rosca e a conformação da peça através do processo de moldagem por injeção devem favorecer a criação dessa rede de percolação, para que a peça possua a propriedade de condutividade elétrica.

Compósitos como esses oferecem, além da condutividade elétrica, redução de peso, baixo custo, resistência à corrosão e facilidade de processamento quando comparado a materiais tipicamente condutores elétricos, como os metais. Esses motivos despertam o constante interesse no entendimento e aprimoramento de compósitos termoplásticos aditivados com NFC.

Ao longo do texto, os termos condutivo, condutividade e resistividade estarão sempre relacionados à propriedade elétrica.

## 1.1 Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi estudar a influência da estrutura da carga condutora e da morfologia da peça moldada, na condutividade elétrica de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) carregados com 10% de NFC.

Para isso, foram preparados por extrusão em rosca-dupla compósitos utilizando 2 *grades* de PEAD, com diferentes índices de fluidez, e dois *grades* de NFC, com diferentes graus de estruturação. A escolha dos materiais para esse estudo teve como base a simplificação da formulação de um produto comercial, cujo nome e detalhes não podem ser compartilhados por motivos de confidencialidade e propriedade intelectual.

As amostras foram conformadas por moldagem por compressão e por injeção para posterior análise de seus comportamentos elétricos, além das propriedades mecânicas sob tração.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polietileno

O polietileno é uma resina termoplástica amplamente utilizada em todo o mundo para diversos tipos de aplicação. Segundo a Associação de Fabricantes de Plásticos PlasticsEurope, a produção de polietileno no mundo no ano de 2017 foi estimada em 348 milhões de toneladas [2].

O polietileno é uma resina polimérica obtida pelo processo de polimerização em cadeia, onde a formação de ligações entre moléculas de eteno ocorre a partir da quebra de suas ligações duplas [3]. Tipicamente o PE tem sua estrutura representada conforme mostrado na Figura 2.1.

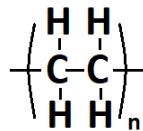


Figura 2.1. Estrutura química do Polietileno [3].

Esse processo de síntese permite a produção de tipos de cadeias de diferentes comprimentos, com ou sem ramificações, o que confere ao polietileno uma ampla gama de propriedades [3].

Um sistema polimérico real apresentará cadeias com diferentes graus de polimerização, e conseqüentemente polímeros de massas molares variadas [4]. Quanto menores forem os defeitos na cadeia do polietileno ou presença de ramificações ou grupos volumosos, maior será o grau de cristalinidade do termoplástico e maior será sua densidade [5]. Tipicamente, os PEs são comumente divididos em grupos: polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno de baixa densidade linear (PEBDL); polietileno de

ultra alto peso molecular (PEUAPM). Neste projeto utilizou-se o PEAD, com diferentes índices de fluidez.

Por possuir cadeia altamente linear e ligações simples entre carbonos da cadeia principal que permitem seu giro e dobramento, o PEAD pode organizar-se parcialmente na forma de redes cristalinas e, portanto, sua estrutura é chamada de semicristalina. O PEAD possui faixa de fusão tipicamente entre 130 e 137 °C [6], temperatura de transição vítrea por volta de -100 °C, densidade superior à 0,94 g/cm<sup>3</sup> e grau de cristalinidade de até 90% [4].

Embora o PEAD seja a resina tipicamente utilizada para a preparação de bocais de combustíveis automotivos, ele possui comportamento elétrico isolante, uma vez que cargas estáticas não são dissipadas por esse material em sua forma pura – comportamento oposto ao necessário para essa aplicação. A condutividade em polímeros isolantes, conforme já mencionado, pode ser obtida através da adição de cargas condutivas a esses materiais. Assim, a compreensão de conceitos de resistividade e condutividade elétrica e carga estática são imprescindíveis ao tema dessa dissertação.

## 2.2 Comportamento elétrico de materiais

A resistência elétrica **R** de uma peça está relacionada com a restrição à passagem de uma corrente elétrica **I** quando uma diferença de potencial elétrico **V** é aplicada a ela. Quanto maior for a resistência elétrica dessa peça, menor será a intensidade da corrente elétrica transmitida para a uma mesma tensão aplicada, conforme dado pela Lei de Ohm na Eq.2.2.1.

$$\mathbf{R = V / I} \qquad \text{Eq. 2.2.1}$$

A resistência elétrica **R** que a peça oferece está relacionada à sua geometria (área **A** e comprimento **l**), e à resistividade **ρ**, que independe de geometria e é intrínseca ao material [7], mostrada na Eq.2.2.2.

$$\mathbf{R} = \rho(\mathbf{l}/\mathbf{A}) \quad \text{Eq. 2.2.2}$$

A Tabela 2.2.1 apresenta valores típicos de resistividade volumétrica para materiais comuns.

Tabela 2.2.1. Resistividade volumétrica típica de materiais [6].

<b>Material</b>	<b>Resistividade Volumétrica (Ω.cm)</b>
Politetrafluoretileno	10 <sup>18</sup>
Poliestireno	10 <sup>17</sup>
Polietileno	10 <sup>15</sup>
PVC	10 <sup>11</sup>
Polímeros anti-estáticos	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>13</sup>
Polímeros dissipadores estáticos*	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup>
Polímeros condutivos	10 <sup>0</sup> - 10 <sup>3</sup>
Metais	10 <sup>-6</sup>

A resistividade elétrica de um material pode ser medida através da espessura de uma amostra, chamada de *Resistividade Volumétrica*, ou através da superfície da amostra, chamada então de *Resistividade Superficial* [8].

A condutividade elétrica **σ**, por sua vez, é simplesmente o inverso da resistividade **ρ**, conforme mostrado na Eq.2.2.3, portanto

$$\sigma = \rho^{-1} \quad \text{Eq. 2.2.3}$$

A condutividade, assim como os fundamentos das propriedades elétricas de materiais, está relacionada à facilidade de formação de um caminho condutivo através ou pela superfície de um material pelo qual a corrente elétrica possa ser transmitida [8]. Os materiais sólidos exibem uma faixa ampla de condutividade se estendendo ao longo de 27 ordens de grandeza. Tipicamente os metais apresentam ligações metálicas, e suas bandas eletrônicas de condução proporcionam a esses

materiais alta condutividade elétrica, de ordem de  $10^7$  ( $\Omega \cdot m$ )<sup>-1</sup>. Por outro lado, elétrons em cadeias poliméricas estão localizados em orbitais ligantes interatômicos, e são responsáveis por manter as ligações covalentes entre os átomos que constituem as cadeias, o que inviabiliza o uso desses orbitais moleculares como caminhos para condução de elétrons.

Embora majoritariamente isolantes, nem todos os compostos à base de carbono possuem essa característica. Compostos que possuem ligações duplas conjugadas entre carbonos ou compostos à base de anéis aromáticos possuem elétrons deslocalizados em orbitais  $\pi$  [6], o que permite que essas ligações duplas conjugadas formem um caminho para a corrente elétrica através da molécula, como ilustrado pela Figura 2.2.

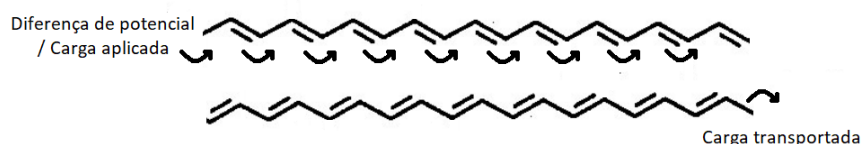


Figura 2.2. Deslocamento eletrônico em orbitais  $\pi$  de ligações conjugadas [9].

Portanto, embora exista compostos à base de carbono que conduzem eletricidade, a grande maioria dos polímeros são isolantes, apresentando resistividade volumétrica superior à  $10^{11}$   $\Omega \cdot cm$ , o que confere a eles a impossibilidade de dispersar cargas elétricas.

No entanto, sempre que duas superfícies se tocam ou se atritam ocorre um fluxo de elétrons de forma assimétrica entre elas. Esse fluxo de elétrons é comum e ocorre independentemente das propriedades elétricas ou dos materiais atritados, e após a separação dos corpos atritados, a diferença entre as cargas adquiridas pelas superfícies distintas será contrária, o que faz com que elas sejam atraídas uma pela outra. Isso ocorre em todos os materiais, inclusive para materiais metálicos. No caso de metais, por sua alta condutividade elétrica, a descarga de

eletricidade ocorre imediatamente após um fluxo assimétrico ocorrer, de forma que a carga adquirida será mínima, devido à neutralização quase imediata entre as superfícies. Já em materiais que apresentam baixa condutividade elétrica (ou alta resistividade), como é o caso da maioria das resinas termoplásticas como o polietileno, o efeito é prolongado, e em determinadas condições pode ocorrer acúmulo de cargas elétricas, em função de não haver uma maneira ou caminho pelo qual os elétrons excedentes na peça possam ser dissipados: assim é evidenciado o fenômeno denominado carga estática [10].

O acúmulo de cargas estáticas em peças plásticas gera diversas consequências, entre elas: o acúmulo de poeira, que afeta peças tanto visualmente quanto em relação ao seu desempenho; aderência de filmes finos e chapas; danos a equipamentos elétricos em componentes eletrônicos; descargas elétricas; e, finalmente, geração de faíscas, com possibilidades de ignição ou explosões, por exemplo, em bocais de combustíveis automotivos [10], o que motiva o estudo dessa dissertação de mestrado. Para que um material seja utilizado para a preparação de um bocal de tanque de combustível, é necessário que sua resistividade volumétrica esteja na faixa de  $10^3$ - $10^6$   $\Omega$ .cm, característica de um material dissipador estático.

As formas de evitar o acúmulo de cargas estáticas podem estar relacionadas ao controle do ambiente de duas formas: aumentando a umidade atmosférica relativa de onde a peça se encontra, uma vez que a água em contato com a peça permite a dissipação da carga acumulada, ou utilizando agentes ionizantes no ar, tornando-o mais condutivo e permitindo a dissipação da carga. No entanto essas duas formas não são fáceis de serem controladas uma vez que as peças podem estar expostas em diversos ambientes. Assim, o método alternativo ao controle de ambiente está relacionado à modificação das propriedades elétricas do material na superfície ou no interior da peça, através da incorporação de aditivos antiestáticos ou condutivos durante sua preparação [10].

Entre os aditivos antiestáticos internos, os principais são aplicados antes ou durante o processamento do material: suas moléculas possuem componentes hidrofílicos e hidrofóbicos, e devido às suas capacidades de migração e compatibilidade parcial com a matriz polimérica, tendem a migrar para a superfície, expondo suas extremidades polares para fora da superfície da peça preparada. Os grupos polares desses aditivos têm como função reter moléculas de água provenientes da umidade do ar na superfície da peça, e essa fina película de água mantida é responsável por dissipar a carga estática acumulada, enquanto os grupos apolares são utilizados como pontos de ancoragem do aditivo na matriz polimérica. No entanto, embora haja uma redução significativa da resistividade superficial do material, de  $10^{14}$ - $10^{16}$   $\Omega$ .cm para  $10^8$ - $10^{10}$   $\Omega$ .cm, a variação ainda é pouca no sentido da preparação de um polímero dissipador estático. Exemplos de aditivo antiestático são os ésteres de glicerol, aminas etoxiladas e alquilsulfonatos.

Com o objetivo de preparar compósitos dissipadores estáticos devem ser incorporados à matriz polimérica condutores de eletricidade, como pó de metais ou aditivos como nanotubos de carbono e negro de fumo condutivo [10].

### **2.3 Negro de fumo**

O negro de fumo (NF) é um material produzido pela combustão incompleta de hidrocarbonetos aromáticos e amplamente utilizado como carga em materiais elastoméricos, termorrígidos e termoplásticos. Embora tratado como carga, o NF atua como agente de reforço principalmente no mercado de borrachas e pneus, visto que sua dispersão em borrachas aumenta significativamente a resistência à tração, resistência ao rasgamento, dureza e resistência à abrasão. No ramo de termoplásticos e termorrígidos, o NF é um material amplamente utilizado como pigmento e estabilizante à luz ultravioleta para aplicações externas, e em algumas aplicações específicas, negros de fumos condutivos (NFC) são utilizados como cargas eletricamente condutivas na produção de compósitos condutivos [11].

O NFC possui estrutura denominada semi-grafítica, onde camadas nanométricas de grafite estão incorporadas ao carbono amorfo, formando partículas primárias que possuem diâmetro variando de 10 a 100 nm e área superficial de 25 a 1500 m<sup>2</sup>/g [12]. Em função da maneira como o NF é preparado, as ligações C-H presentes nos grupos aromáticos são rompidas e planos de anéis aromáticos podem ser formados. Composto por hexágonos de carbono com ligações  $\pi$  conjugados de 3 a 4 camadas, a estrutura cristalográfica do grafite possui condutividade na direção de seus planos. Adicionalmente, ligações duplas entre carbonos nas regiões amorfas do carbono permitem também a condução de carga elétrica. A combinação destas partículas cristalinas e carbono amorfo constituem as partículas primárias ou nódulos. A junção dessas partículas forma os agregados, e a combinação de agregados forma os aglomerados [13], conforme representado pela Figura 2.3.1.

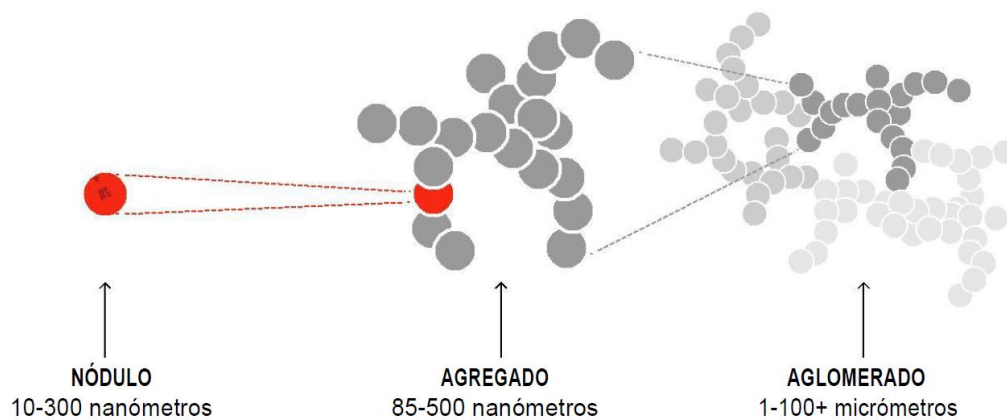


Figura 2.3.1. Representação de estrutura de partículas primárias (ou nódulos), agregados e aglomerados [14].

Para que o negro de fumo seja condutivo, 4 fatores são de interesse: a) o diâmetro das partículas, b) a estrutura dos agregados (ramificações e porosidade), c) a química da superfície; e d) o caráter grafítico da partícula [13, 15].

O diâmetro das partículas está relacionado com o seu tamanho e área superficial. Seus diâmetros podem ser medidos por microscopia eletrônica de

transmissão (MET) e sua área pode ser calculada por adsorção de nitrogênio (BET). Quanto menor for o tamanho médio das partículas, maior será a área superficial do NFC e maior será a probabilidade de contato ou alta proximidade entre os agregados quando dispersos em uma matriz polimérica [16, 17].

A estrutura dos agregados, para qual se considera tanto a presença de ramificações como também alto grau de porosidade [18], é uma característica importante para ocorrência de corrente elétrica em baixo grau de carga no polímero. Tipicamente a quantificação da estrutura do NF é feita através do método de absorção de óleo dibutilftalato (DBP). Agregados com muitas ramificações e alta porosidade são chamados de *High Structured Blacks*, apresentam alta absorção de DBP e são representados na Figura 2.3.2. [13]. Tipicamente a absorção de DBP varia entre 50 e 400 ml por 100 g de negro de fumo. Sumita e colaboradores [19] prepararam compósitos de PP/HDPE/NF e mostram que, embora grande área superficial e diâmetro pequeno sejam fatores que influenciam a formação de redes, a facilidade para formação dessa estrutura de rede está intimamente relacionada à absorção de DBP, sendo esse também um fator crucial para a condutividade elétrica. Tendo dois compósitos com mesma fração mássica preparados com NF de maior porosidade (A) e de menor porosidade (B), o compósito preparado com NF de maior a porosidade A deverá apresentar maior condutividade comparado ao compósito preparado com B. Isso ocorre devido à frequência de agregados mais altamente estruturados por massa ser maior em A do que em B.

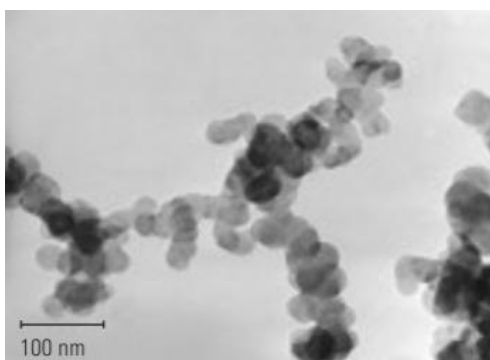


Figura 2.3.2. MET de Negro de Fumo Altamente Estruturado [20].

O terceiro fator que pode influenciar na condutividade do NF, a química da superfície, foi relatada por Wu e coautores [21], quando foi constatado que NFC contendo funções oxigenadas em suas estruturas, como ácidos carboxílicos, cetonas ou fenóis, aumentam a resistividade da partícula devido à elevada densidade nuclear efetiva dos átomos de oxigênio, que podem atuar como capturadores de elétrons.

Finalmente, o grau grafítico da partícula, ou a frequência com que planos de grafeno estão dispostos em meio ao carbono amorfo, também foi um fator considerado importante por Roy e coautores [15], uma vez que essa variável se mostrou significativamente relevante para negros de fumo condutivos de tamanhos de partículas superiores.

Embora os pontos levantados sejam fatores principais para que o NF apresente condutividade, nos compósitos poliméricos as partículas do agente condutivo devem estar recobertas por polímero, e a condutividade nessa situação é reduzida. No entanto dados da literatura [22] mostram que partículas separadas por até uma distância de 28 nm podem induzir corrente elétrica através da matriz polimérica, e dessa forma não apenas a estrutura do NF, mas também a distância máxima entre as partículas dispersas na matriz é um fator importante para garantir a condutividade do compósito. A principal teoria aceita para explicar a condutividade de um material isolante carregado com cargas condutoras de eletricidade é a Teoria da Percolação Elétrica.

## **2.4 Teoria da percolação elétrica**

Como levantado anteriormente, a matriz polimérica à base de polietileno é intrinsecamente isolante, por não apresentar caminhos por onde uma corrente de elétrons possa percorrer. Para que ocorra a condutividade elétrica do compósito, os agregados de NFC envoltos pelo polímero não podem estar distantes um do outro

para além de 28 nm, o que inviabilizaria o tunelamento pela matriz isolante e impediria a condutividade elétrica [22].

A teoria aceita que explica a forma como um material isolante carregado com partículas condutivas torna-se condutivo é chamado de *Teoria da Percolação*. Bunde e Kantelhardt [23] exemplificam através de um modelo de sítios quadrados, em uma superfície quadrangular plana isolante, como ocorre a condução elétrica, ao distribuir aleatoriamente partículas condutivas nesses sítios. Sendo  $p$  a probabilidade de um sítio estar ocupado com condutores elétricos, a probabilidade de um sítio não estar ocupado com condutores é  $1 - p$ . Conforme os sítios adjacentes são ocupados forma-se um caminho para a condução eletrônica, e essas estruturas conjugadas são chamadas de *clusters*. Quando poucos sítios são ocupados, a mistura é isolante, visto que não há um caminho condutivo entre as extremidades da superfície. Se muitos sítios estão ocupados, por outro lado, há caminhos condutivos que ligam os lados extremos da superfície, por onde a corrente elétrica pode fluir, e o material torna-se condutivo. Conforme a probabilidade de os sítios estarem ocupados é aumentada, grandes *clusters* são formados, até que seja atingida uma concentração crítica,  $p_c$ , que é chamada de *Limite de Percolação*, como mostrado na Figura 2.4.1. Nessa concentração, os *clusters* estão bem desenvolvidos e formam caminhos entre eles, conectando lado opostos da superfície isolante, a partir de onde se estabelece um caminho condutivo, chamado *cluster infinito*, tornando assim o material um condutor elétrico. O limite de percolação depende do tamanho e do formato dos sítios. A imagem apresentada por Bunde e Kantelhardt [23] mostra como sítios condutivos isolados (círculos fechados) conectam-se conforme a probabilidade de ocupação aumenta, formando um cluster infinito. À probabilidade de ocupação dos sítios suficientemente grande para que seja formado o cluster infinito é dado o nome de probabilidade de ocupação crítica, ou  $p_c$ .

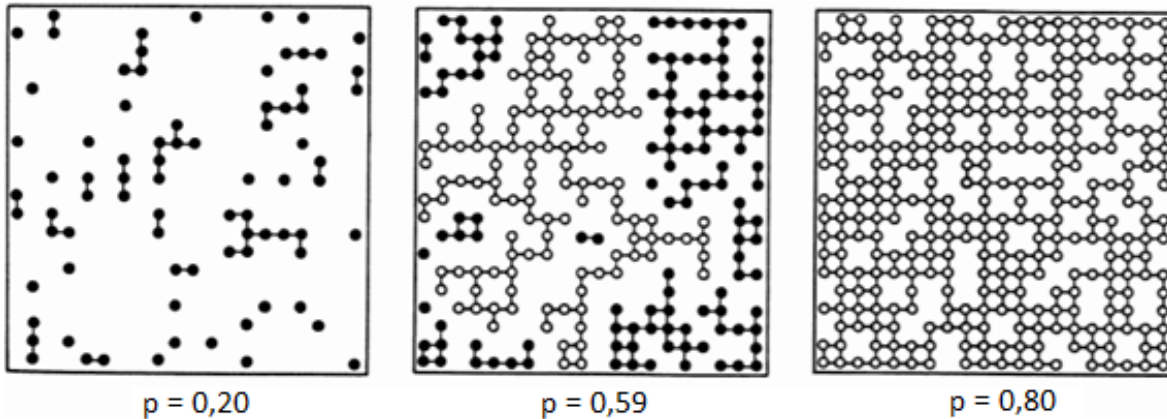


Figura 2.4.1. Exemplificação do cluster infinito, por Bunde e Kantelhardt [23], onde  $p_c = 0,59$ .

Bunde e Kantelhardt [23] ainda simulam uma situação bidimensional, no qual sítios esféricos condutivos levam a  $p_c = 0,312$ , e uma situação tridimensional, na qual em um cubo condutivo são feitos buracos esféricos isolantes de mesmo raio. Nesse último estudo, o valor obtido de  $p_c$  foi 0,034. A esse modelo foi dado o nome de Modelo do Queijo Suiço, devido à sua semelhança com esse alimento.

O modelo proposto por Bunde e Kantelhardt [23] não leva em consideração, no entanto, o tipo e características da carga. Liang e Yang [16] analisaram a influência de diferentes NFCs comerciais no limite de percolação em polietileno de alta densidade, preparados em um misturador Brabender e posteriormente moldados por compressão. Neste é possível observar que o limite de percolação é atingido a menores concentrações da carga para cargas mais estruturadas (N293 e MSH BLACK). Já para as cargas menos estruturadas (Vulcan XC-72 e L6), maiores concentrações são necessárias para que o compósito apresente condutividade elétrica. Por conta da súbita formação de uma rede, um castelo de cartas, ao ser atingido o limite de percolação, um gráfico de log da resistividade *versus* concentração do aditivo condutivo apresenta o característico formato de S invertido, conforme mostrado na Figura 2.4.2.

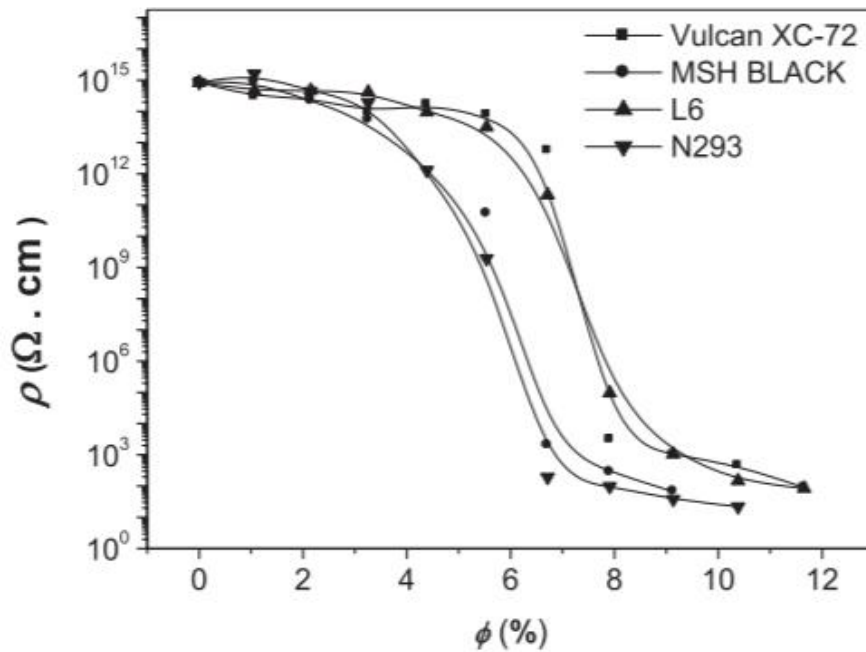


Figura 2.4.2. Formato característico da curva de resistividade *versus* teor de aditivo condutivo com estruturas distintas [16].

Um segundo efeito ao ser atingida a percolação elétrica é a percolação reológica do compósito. A adição de carga no compósito aumenta a viscosidade da matriz e reduz a mobilidade das cadeias do termoplástico, conseqüentemente a resistência do fundido ao fluxo é aumentada. Conforme o NF é adicionado ao compósito, o módulo de armazenamento  $G'$  em baixas frequências aumenta, e o compósito passa a apresentar um platô elastomérico (*rubbery plateau*), o que sugere um comportamento mais aproximado ao de um sólido (*solidlike*), conforme mostrado na Figura 2.4.3. A formação da rede de NFC torna o material mais rígido. O fenômeno da percolação reológica é descrito por Wu e coautores [24] e Huang e coautores [25], ambos para compósitos de PEAD/NFC.

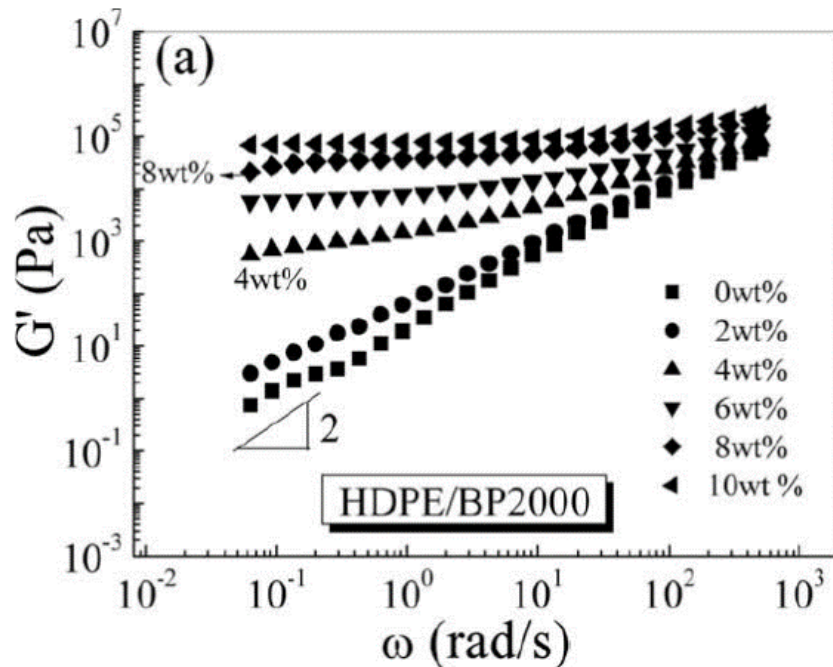


Figura 2.4.3. Aumento de  $G'$  em baixas frequências para compósitos HDPE/NFC BP2000 evidenciando a formação de um platô elástico, devido à formação de rede de percolação [24].

Embora a análise reológica do compósito seja importante para comprovar a existência de uma rede de percolação, obter percolação reológica não é o objetivo deste trabalho, e sim a percolação elétrica.

Para se compreender a teoria da percolação elétrica dois modelos são utilizados. O primeiro é o modelo estático da teoria da percolação, representado pela Eq 2.4.1. Nele simulações com pontos e ligações podem ser utilizados para determinar a fração volumétrica de cargas  $V_c$  para que uma rede seja estabelecida,

$$V_c = 1/(1 + 0,67z\rho\varepsilon) \quad \text{Eq. 2.4.1}$$

onde  $z$  é o número de coordenação,  $\rho$  a densidade das partículas condutivas e  $\varepsilon$  é o volume específico dos poros das partículas. Embora haja na literatura artigos que evidenciam a aplicação da equação acima [26], há equações que melhor refletem a condutividade estática, como a proposta por Bueche [27]. Nessa, a resistividade da

mistura, do material isolante e da carga condutiva,  $\rho$ ,  $\rho_m$ , e  $\rho_f$ , são consideradas para o cálculo da condutividade do compósito. Além dessas, a fração volumétrica do agente condutivo na mistura  $V$  e a fração de partículas condutivas incorporadas no *cluster infinito*  $\omega$ , são utilizadas para explicar a condutividade do compósito além da concentração de percolação, conforme mostrado na Eq 2.4.2.

$$\rho/\rho_m = \rho_f / [(1-V)\rho_f + V\omega\rho_m] \quad \text{Eq. 2.4.2}$$

Essa equação leva em consideração as ligações entre partículas condutivas vizinhas, sendo  $\omega$  uma função de  $\alpha$  e  $f$ , onde  $\alpha$  é a probabilidade de contato entre partículas vizinhas e  $f$  o número máximo de possíveis ligações entre partículas vizinhas [13].

O segundo modelo utilizado para explicar a teoria da percolação é o modelo termodinâmico. Nesse modelo a energia interfacial  $\delta^*$  é utilizada como fator determinante para que haja ou não a coagulação das partículas condutivas em uma matriz não condutiva [13]. Como pode ser observado na Eq. 2.4.3, nesse modelo, a viscosidade do compósito fundido ( $\eta$ ) e o diâmetro das partículas condutivas são fatores importante para explicar a percolação.

$$\frac{1-V_c}{V_c} = \frac{3}{\delta^*R} \{ [\gamma_{cb} + \gamma_p - 2(\gamma_{cb}\gamma_p)^{0,5}] \times (1 - \exp(\frac{-ct}{\eta})) + K_0 \exp(\frac{-ct}{\eta}) \} \quad \text{Eq. 2.4.3}$$

onde  $V_c$  é a fração volumétrica para percolação,  $\gamma_{cb}$  e  $\gamma_p$  as tensões superficiais do negro de fumo (*carbon black*) e do polímero,  $\delta^*$  o excesso de energia livre interfacial universal para a formação do caminho condutivo,  $K_0$  a energia livre interfacial no início do processo de mistura,  $c$  é a constante para a evolução da energia livre interfacial universal,  $t$  é o tempo de mistura dos componentes,  $\eta$  é a viscosidade da matriz polimérica durante o processo de mistura e  $R$  o raio das partículas de negro de fumo condutivo.

Outras teorias podem ser utilizadas para compreender a teoria de percolação. A teoria cinética pode explicar o fenômeno da percolação através de um modelo cinético, como reportado por Wu, Sumita e colaboradores [28], onde tempo e

temperatura de recozimento de uma peça moldada foram fatores que influenciaram a condutividade da peça moldada.

Embora haja na literatura aprofundamentos termodinâmicos que expliquem a teoria da percolação [29, 30], esse não é o foco principal dessa dissertação. Aqui visamos compreender a influência de PEADs com distintas viscosidades carregados com NFC na condutividade de peças conformadas pelo processo de moldagem por injeção e compressão. Para tal é necessário compreender fatores que influenciam na condutividade de compósitos termoplásticos carregados com aditivos condutivos, que são o grau de cristalinidade, a massa molar e a localização preferencial no NFC em uma mistura.

## **2.5 Fatores que influenciam na condutividade de polímeros carregados com negro de fumo**

A termodinâmica e a cinética explicam a cristalização do polietileno, que por sua vez influencia na localização das partículas de NFC no compósito. Adicionalmente, a massa molar do polímero está relacionada com a viscosidade do fundido, um fator determinante para a dispersão da carga na matriz. Finalmente, é importante levar em consideração que a interação do NFC com os polietilenos não necessariamente será a mesma, e a incorporação das cargas na matriz polimérica poderá ser facilitada ou dificultada em função dos materiais utilizados. Todos esses fatores levantados podem interferir no limite de percolação do material.

A estrutura de um material no estado sólido consiste na forma como átomos ou moléculas estão arranjados geometricamente no espaço. Esse arranjo espacial de átomos ou moléculas pode ser de forma aleatória, chamado de fase amorfa, ou de forma ordenada, regular e repetitiva, chamado de fase cristalina [5].

A facilidade para uma cadeia polimérica formar um cristalito depende de alguns fatores, entre eles estão:

- i) Estrutura química do polímero: Cadeias poliméricas que possuem pouca flexibilidade, grupos laterais volumosos, ramificações ou qualquer tipo de não uniformidade possuem maior impedimento estérico e, conseqüentemente, apresentam maior dificuldade para se aproximar e formar cristalitos. Polímeros lineares e simétricos, formados por ligações covalentes simples, ou cadeias que possuem alta atração intermolecular, como ligações de hidrogênio em poliamidas, podem organizar-se e conseqüentemente atingir altos graus de cristalinidade [4].
- ii) Pureza do material: Cargas ou aditivos podem tanto dificultar o processo de cristalização, formando barreiras ou tornando o meio compósito muito viscoso, impedindo assim a aproximação das cadeias e dificultando a formação dos cristais, quanto podem servir como agentes nucleantes, quando a superfície da carga serve como ponto de ancoragem das cadeias poliméricas. No caso de compósitos de polietileno carregados com NF condutivo, em geral nota-se uma redução no grau de cristalinidade quando comparado ao polímero em sua forma pura [31, 25].
- iii) Condições de processamento: Taxas de resfriamento lentas favorecem a formação de cristais maiores e mais perfeitos. Por outro lado, resfriamento rápido favorece o surgimento de grande número de núcleos, que não se desenvolvem devido ao fator cinético necessário para o crescimento dos grãos [3].

O grau de cristalinidade de um polímero semicristalino está intimamente relacionado com suas propriedades. Em geral, quanto maior o grau de cristalinidade de um polímero, maior sua dureza, resistência à tração, melhores propriedades térmicas e densidade. Por outro lado, o polímero com menor grau de cristalinidade tende a apresentar maior ductilidade e resistência ao impacto, devido à ausência de áreas de tensão entre interfaces cristalinas e amorfas [3].

A cristalização de um polímero a partir do estado fundido não é instantânea e depende de fatores termodinâmicos e cinéticos para que ocorra.

Primeiramente, o fator termodinâmico para que ocorra a cristalização espontânea será quando a energia livre de Gibbs dessa transição líquido-cristal,  $\Delta G$ , for negativa, conforme Eq. 2.5.1, isto é:

$$\Delta G = G_{\text{cristal}} - G_{\text{fundido}} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad 2.5.1$$

O fator cinético está relacionado à taxa de redução de temperatura quando ocorre a cristalização. Para serem formados os cristais, as cadeias do polímero fundido devem possuir mobilidade suficientemente grande para que possam mover-se gradativamente de um estado emaranhado (fundido/amorfo) para um estado organizado na superfície das lamelas, dobrando-se ao longo de um plano de forma cristalina. Acima de  $T_m$  a energia térmica e movimentação das cadeias impedem a formação de cristais. Abaixo da temperatura de fusão o polímero semicristalino fundido inicia o processo de cristalização. Ao cristalizar, quanto mais lento o resfriamento, maior será o tempo para que as cadeias saiam do estado aleatório e se disponham de maneira organizada. Consequentemente, resfriando um material semicristalino dessa forma, tende-se a um grau elevado de cristalinidade, onde se observam cristais maiores e mais perfeitos [5]. No caso de um resfriamento rápido, os cristais tendem a apresentar mais defeitos e serem menos desenvolvidos (cristais pequenos). Em uma situação de resfriamento extremamente rápido (*quenching*), para temperaturas muito abaixo da  $T_g$ , o processo de deposição de cadeias na forma de lamelas pode ser cineticamente impedido: as cadeias são congeladas na forma aleatória, mantendo o material totalmente amorfo no estado sólido [3].

O processo de cristalização a partir do fundido ocorre através do processo de super resfriamento, *supercooling*, devido a uma diferença adicional de energia livre requerida para acomodar segmentos de cadeias na superfície do cristal e

formar esferulitos no *bulk* e depende, portanto, de duas etapas: a formação do núcleo e o crescimento destes.

Keith-Padden [32] desenvolveram uma teoria na qual o crescimento radial de núcleos depende tanto da energia livre de ativação para uma cadeia sair do *bulk* e aderir à superfície do cristal,  $\Delta E$ , como também da energia livre para a formação de uma superfície nuclear de tamanho crítico,  $\Delta F^*$ , como apresentado na Eq. 2.5.2

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_0 e^{\Delta E/RT} e^{-\Delta F^*/RT} \quad \text{Eq. 2.5.2}$$

De acordo com Keith e Padden, são opostas as taxas de transporte molecular do cristal para o fundido, que aumenta com o aumento da temperatura, e a taxa de nucleação, que diminui com o aumento da temperatura. Consequentemente a difusão das cadeias do fundido para o cristal é um fator limitante a baixas temperaturas, enquanto a taxa de nucleação é um fator limitante a temperaturas mais elevadas. Entre os extremos de temperaturas há um máximo da taxa de crescimento dos cristais, onde nucleação e crescimento possuem magnitudes semelhantes [32].

Para núcleos pequenos a altas temperaturas, o decréscimo da energia livre de Gibbs da transição de fases pode ser superado pelo acréscimo da energia interfacial sólido-líquido, e o desenvolvimento dos núcleos fica sujeito à relação entre a área do sólido e seu volume. Portanto, além de  $\Delta \mathbf{G} < 0$  (Eq. 2.5.3), é necessário que o módulo da energia do volume do núcleo seja superior ao módulo da energia de superfície (Eq.2.5.4):

$$\Delta \mathbf{G} = r^2 \left( \frac{4}{3} \pi r \Delta \mathbf{G}_v + 4 \pi \sigma \right) < 0, \quad \text{Eq. 2.5.3, ou}$$

$$\left| \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta \mathbf{G}_v \right| > \left| 4 \pi \sigma r^2 \right| \quad \text{Eq. 2.5.4}$$

onde  $r$  é o raio do núcleo,  $\sigma$  é a energia de superfície por área e  $\Delta \mathbf{G}_v$  é a variação de energia para formação do volume cristalino. Dessa equação encontra-se que há um tamanho crítico  $r^*$  a partir do qual os núcleos tendem a se desenvolver. Abaixo

desse raio crítico a tensão de superfície contribui mais efetivamente no aumento de  $\Delta G$  e o núcleo é dissolvido no meio fundido, conforme mostrado na Figura 2.5.1.

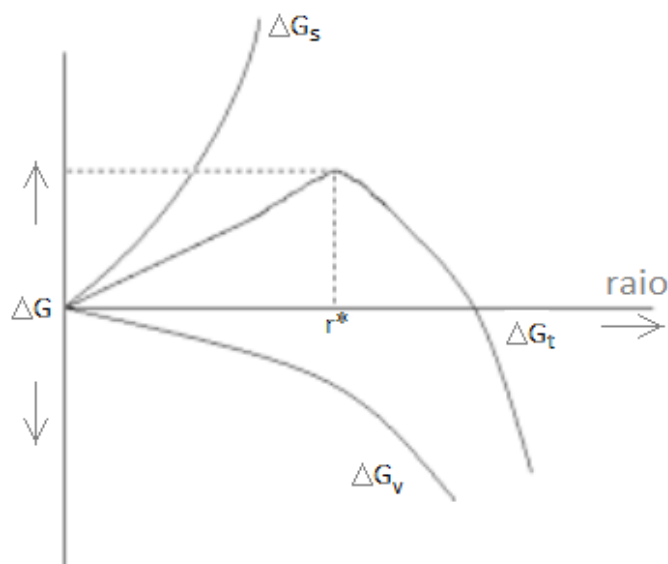


Figura 2.5.1. Variação da energia livre de Gibbs de um polímero fundido em resfriamento em função do raio do núcleo formado [8].

A taxa de resfriamento, frequência de esferulitos e seus tamanhos são de grande importância para a formação da rede de percolação. Durante o processo de solidificação, as cadeias poliméricas podem expulsar partículas sólidas (como o NFC) da região cristalina, e assim podem ser formadas duas fases: uma pobre em partículas (ricas em PE cristalizado) e regiões ricas em partículas (fronteiras entre grãos, pobres em PE cristalizado), o que pode facilitar o contato entre as partículas de NFC devido à menor distância média entre elas. A dispersão de NF em uma matriz pode não ser homogênea ao longo de todo o material no estado sólido, o que pode influenciar positivamente na formação de redes de percolação em concentrações menores de carga condutiva [33].

O efeito do grau de cristalinidade foi avaliado por Wu *et al.* [33], ao ser estudado o limite de percolação elétrica de compósitos preparados com copolímero de polipropileno, cujo grau de cristalinidade é 15%, comparado a um polipropileno

homopolímero com 80% de cristalinidade. No primeiro caso o limite de percolação foi obtido com adição 5% em massa de partícula condutiva, enquanto no segundo caso o limite de percolação obtido foi de 2%. De maneira semelhante Bigg [34] relatou a influência do grau de cristalinidade dispersando negro de fumo em PP semicristalino e resinas amorfas ABS e PC. Disperso em PP, este compósito apresentou menor limite de percolação devido à cristalinidade do PP, que favoreceu a localização do NFC nas interfaces amorfas entre os cristais.

Embora a maioria dos artigos cite que graus mais elevados de cristalização favoreçam a formação de redes de percolação, Deng, Yang e coautores [35] evidenciaram que compósitos i-PP/NFC apresentaram aumento em suas resistividades quando amostras moldadas por compressão foram recozidas. Devido ao processo de cristalização secundária e formação de lamelas durante o recozimento, um afastamento entre as partículas condutivas foi observado, e como consequência notou-se redução da condutividade do compósito. Vale ressaltar que esse resultado é uma exceção ao que foi encontrado nas demais referências analisadas.

Além do grau de cristalinidade, outros fatores podem influenciar significativamente na condutividade do compósito e no limite de percolação. Sumita e colaboradores [36] verificaram o efeito da massa molar de um polímero na condutividade de um compósito carregado com partículas condutivas. O aumento da massa molar média das matrizes termoplásticas EVA, PMMA e PVC-VA levou ao aumento da concentração de percolação, primeiramente por ser mais difícil distribuir o NF ao longo da matriz devido à componente elástica, dificultando assim a formação de redes de condução. Além disso, a viscosidade muito elevada pode dificultar o desenvolvimento dos cristais e, conseqüentemente, manter as partículas aleatoriamente distribuídas ao longo do compósito, o que reduz a probabilidade de criação do caminho condutivo, sendo necessário aumento do teor de aditivo condutivo para que a percolação seja atingida. Importante destacar que, por outro lado, uma massa molar minimamente alta é necessária para provocar tensão

mecânica e romper os aglomerados da carga, o que é fundamental para que o processo de dispersão ocorra [37]. Huang, Chaung, Su, e Grossman [38] evidenciaram ainda que polímeros com larga distribuição de massa molar, assim como o uso de lubrificantes e plastificantes, têm suas viscosidades reduzidas em função do efeito lubrificante de cadeias menores. Isso facilita o processo de dispersão das cargas ao longo da matriz e, por esse motivo, esses compósitos apresentaram aumento de condutividade e redução na concentração de aditivo para que a percolação fosse atingida.

Outra maneira de favorecer a localização preferencial do NFC é através da preparação de blendas. Sumita e colaboradores [39] identificaram que a condutividade ocorre quando há concentração suficiente de partículas condutivas e continuidade da rede, seja ela dispersa de maneira homogênea ou heterogênea em uma matriz, ou na interface entre dois polímeros, em uma situação de blendas. Para resinas de viscosidade próxima, o fator molhabilidade é importante na definição de onde estaria localizado o NF. Conforme equação de Young, Eq. 2.5.5, onde  $\gamma$  é a tensão interfacial entre materiais NFC ( $nf$ ),  $a$  e  $b$  referem-se às fases A e fase B, respectivamente, o NFC estará distribuído na fase que possuir menor energia interfacial.

$$\omega = \frac{\gamma_{nf-b} - \gamma_{nf-a}}{\gamma_{ab}} \quad \text{Eq. 2.5.5}$$

Nessa situação obtém-se que para:

$\omega > 1$ , partículas predominantemente dispersas em A,

$-1 < \omega < 1$ , partículas predominantemente dispersas na interface, ou;

$\omega < -1$ , partículas predominantemente dispersas em B.

Adicionalmente foi constatado por Tchoudakov *et al.* [40], ao conduzir estudos de blendas HIPS/SIS carregadas com NFC, que ao distribuir o aditivo condutivo majoritariamente na interface entre as duas fases da blenda seria possível obter um compósito condutivo com ainda mais baixo teor de carga condutiva. Efeitos semelhantes de aumento de condutividade por localização preferencial do NF na interface entre fases são relatados por Sumita e colaboradores [41] para blendas PP/PMMA e PE/PMMA.

O limite de percolação de um compósito carregado com NFC trata-se portanto de um balanço entre interações NF-NF e NF-polímero, e a condutividade no compósito é resultante entre um equilíbrio onde: se a interação NF-NF é muito forte é difícil dispersar as partículas na resina; por outro lado, se a interação NF-polímero é muito forte, as partículas de negro de fumo são cobertas por camadas mais espessas de polímero, distanciando-se umas das outras, não permitindo a formação de um caminho condutivo [13], o que torna desafiador o processo de preparação desse compósitos.

## **2.6 Preparação de compósitos termoplásticos pelo processo de extrusão**

O processo denominado extrusão, cuja raiz da palavra vem do grego e que possui significado de expelir ou empurrar para fora, consiste em pressionar um material contra uma matriz, de forma que ao atravessá-la o material seja conformando de acordo com a geometria desta, em um processo contínuo.

No ramo de termoplásticos, a extrusão é o processo mais eficiente e amplamente utilizado para plastificar polímeros e misturá-los com outros materiais, cargas, aditivos, fibras, pigmentos ou qualquer outra substância que se deseje incorporar à matriz polimérica. O produto da extrusão pode ser tanto uma peça acabada, como produção de tubos, cabos, fios e chapas, como também de matérias primas intermediárias. No caso de o produto da extrusão ser filamentos, esses

podem na etapa seguinte à extrusão ser cortados em pequenos pedaços, chamados de grânulos ou *pellets*, para posterior processamento e moldagem [6].

As principais vantagens de um processo de extrusão são: a alta produtividade, uma vez que se trata de um processo contínuo; alta capacidade de plastificação do material; capacidade de processar tipos diferentes de resinas com mesmo equipamento; e excelente capacidade de mistura. A principal desvantagem do processo de extrusão é a geometria limitada da peça preparada, uma vez que a geometria da matriz produz o artigo com seção transversal constante [6].

Para a preparação de compósitos condutivos carregados com NF, a mistura dispersiva é um fator importante para que os aglomerados de NFC sejam rompidos, e os agregados encontrem-se bem dispersos na matriz, de forma que a aumentar a probabilidade de contato entre agregados distintos; daí vem a importância de que o NFC possua grande área superficial e seja altamente estruturado, para facilitar esse contato. Embora o grau alto de aglomeração facilite o processo de alimentação do pó no processo de extrusão, quando bem disperso o NFC em uma matriz, alta condutividade do compósito será obtida.

Dispersar significa reduzir as não-uniformidades da composição através da indução de movimentos físicos relativos dos componentes da mistura. Três tipos de mecanismos de mistura podem existir: i) difusão molecular; ii) movimento turbulento; iii) movimento de convecção. Os dois primeiros tipos de mistura ocorrem majoritariamente em gases e fluidos de baixa viscosidade, enquanto apenas o terceiro é significativo para fluidos de alta viscosidade, como é o caso de polímeros fundidos. Estas misturas de polímeros fundidos ocorrem através de fluxo cisalhante (*shear flow*) e fluxo elongacional (*elongational flow*), ambos fluxos laminares, uma vez que fluxo turbulento em polímeros não é atingido devido à sua alta viscosidade [42].

As misturas podem ser dos tipos distributiva ou dispersiva. A mistura distributiva está relacionada com a deformação ou alongamento ao qual a mistura

está exposta. Por outro lado, para que a mistura dispersiva ocorra é necessário que seja aplicada uma tensão ou *stress* mínimo, superior à tensão de ruptura das partículas a serem dispersas, para que os aglomerados sejam rompidos em frações menores. Toda mistura dispersiva é também distributiva, mas o contrário não é verdadeiro. Para que a distribuição cause dispersão é necessário que a tensão aplicada seja superior à energia coesiva [40]. A Figura 2.6.1 ilustra misturas dispersiva em A e distributiva em B. C exemplifica a chamada boa dispersão e distribuição, onde tanto A como B foram realizados de forma eficiente.

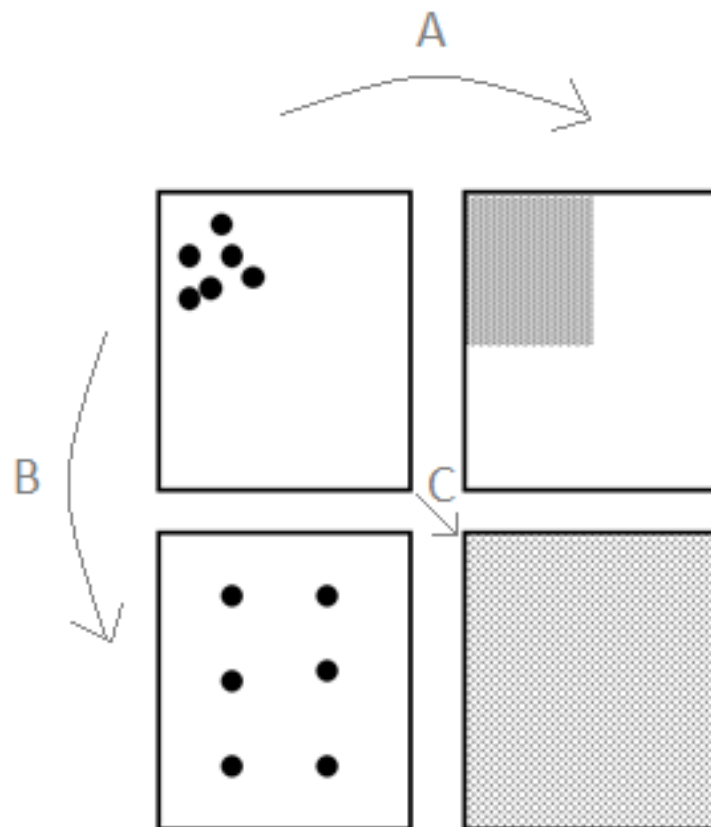


Figura 2.6.1. Formas de mistura de cargas, pigmentos, aditivos e reforços em matrizes poliméricas [11].

Para a preparação de um compósito condutivo de NF, a tensão aplicada no processo de mistura deve ser superior à tensão de ruptura dos aglomerados de

NFC; portanto redes de percolação elétrica dependem criticamente do processo de dispersão [11].

Embora uma boa dispersão e distribuição sejam importantes para reduzir as distâncias médias entre as partículas condutivas, há relatos na literatura que evidenciam que um excesso de energia aplicada para promover a mistura pode desfavorecer a condutividade das cargas do compósito. A consequência de um processo de mistura muito agressivo pode ser o rompimento excessivo dos aglomerados de NF, o que conseqüentemente prejudica a condutividade de elétrons através da rede de percolação, como foi reportado por Mather e Thomas [18] e apresentado na Figura 2.6.2.

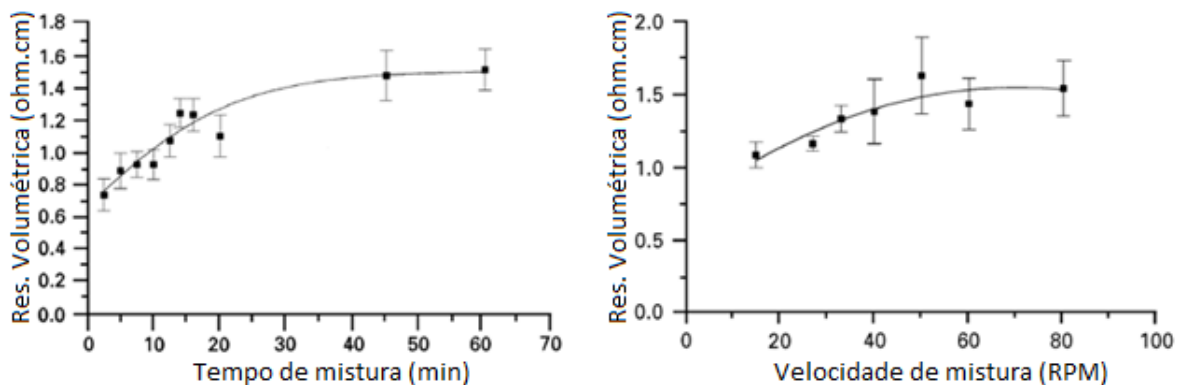


Figura 2.6.2. Aumento da resistividade do compósito em função do aumento de tempo ou RPM de mistura, adaptado [18].

Em outro estudo, Gao e colaboradores [43] mostram que blendas PP/PE carregados com NF pré-dispersos para escala nanométrica em solução aquosa e posteriormente bombeados na extrusora apresentaram menor condutividade do compósito injetado, quando comparado ao processo convencional de pré-mistura de PEAD, PP e NF a seco. Após a moldagem por injeção, amostras dos compósitos pré-misturados a seco apresentaram maiores domínios de PE orientados em direção ao fluxo, o que favoreceu a formação da rede de percolação. Por outro lado,

os compósitos preparados com partículas de NFC previamente dispersas em escala nanométrica foram mais facilmente molhadas pelo PEAD, e a tendência foi a formação de domínios de menores dimensões de fases de PEAD/NFC 3%, representados na Figura 2.6.3.

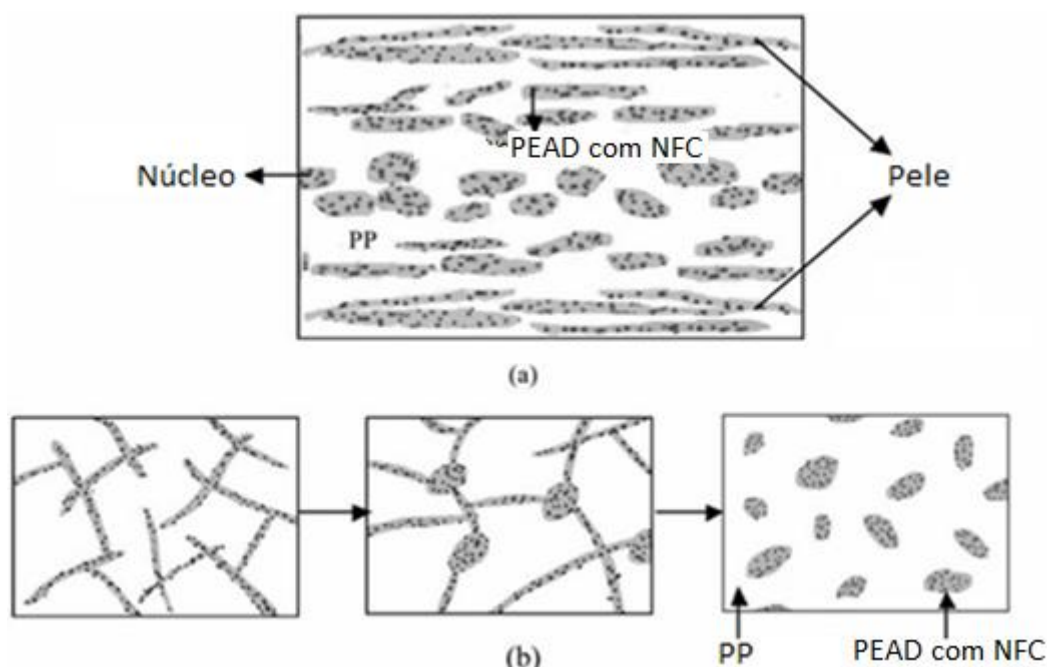


Figura 2.6.3. Representações para amostras contendo 3% de NFC. a) Processo de *Compounding*. b) Processo *Mild*, NF previamente disperso, adaptado [43].

Outros trabalhos indicam que a sequência de mistura do NF em resinas para produção de blends carregadas com NFC pode alterar significativamente a condutividade de compósitos termoplásticos carregados com NFC [44]. Adicionalmente, a dispersão da carga em resina solubilizada pode ser otimizada via método *solvent casting*, sem degradação dos aglomerados de NF [45]. Porém esses assuntos não serão estendidos, uma vez que o objetivo desse trabalho não é identificar variáveis no método de mistura.

Em contraste com o processo de extrusão, que permite o preparo de partes contínuas e seção transversal constante e cujo principal objetivo é atingir alto grau de homogeneização, o processo de moldagem por injeção permite a produção de

partes complexas de dimensões variadas, e por esse motivo as máquinas injetoras são amplamente utilizadas para a preparação de peças acabadas no ramo de termoplásticos.

## **2.7 Moldagem de materiais termoplásticos por injeção e compressão**

O processo de moldagem por injeção consiste em plastificar e homogeneizar um material termoplásticos fornecendo calor e cisalhamento provocado pela rotação de uma rosca recíproca, e forçá-lo contra um molde fechado, moldando a mistura fundida ao formato da cavidade do molde resfriado. Após tempo suficiente longo para que o material se encontre resfriado e solidificado dentro do molde, este é então aberto e a peça preparada é extraída [6].

O processo de injeção é amplamente empregado para a preparação de peças em resinas termoplásticas e compósitos com formatos complexos. Embora não seja um processo contínuo como a extrusão, a principal vantagem do processo de injeção é a produção de peças acabadas prontas para uso, normalmente sem a necessidade de acabamentos adicionais, e com geometrias complexas.

Durante o processo de injeção, a massa fundida é sujeita a um fluxo cisalhante e elongacional não uniforme [6]. Tipicamente espera-se que cargas, como o NF, migrem de regiões de mais altas tensões de cisalhamento para regiões de menor tensão de cisalhamento, e isso varia de acordo com o processamento. Uma consequência desse processo é a localização preferencial das partículas condutivas no interior de peças injetadas [46]. Ao injetar um compósito carregado com NFC espera-se, portanto, que a superfície da peça seja pobre em relação ao aditivo condutivo, e o núcleo mais rico em carga. Consequentemente, resistividade da peça pode ser maior na superfície e menor no núcleo [12].

Em estudos realizados alterando parâmetros de injeção, Wu e coautores [46] mostram que quanto maiores forem a pressão de injeção e a pressão de recalque, maior será a inibição de migração das partículas de NFC durante o preenchimento

do molde e solidificação do material, e conseqüentemente melhor será a condutividade superficial da peça.

Semelhantemente ao processo de injeção, o processo de moldagem por compressão consiste em aquecer e fundir os grânulos e conformá-los sob pressão [44]. A principal característica do processo de moldagem por compressão é o baixo cisalhamento aplicado ao material durante sua moldagem. Estudos da literatura mostram que o cisalhamento no processo de injeção pode por um lado aumentar a quebra de aglomerados ou rompimento de fases dispersas, reduzindo a condutividade do compósito. Por outro lado, o alto cisalhamento pode gerar estruturas anisotrópicas orientadas por indução de fluxo, e conseqüentemente aumentar a condutividade da peça. Portanto a moldagem por compressão possibilita que a morfologia do compósito processado por extrusão seja mantida na peça conformada [47].

Os parâmetros tempo e temperatura de moldagem por compressão foram avaliados por Sumita e colaboradores [48]. A temperaturas baixas, a viscosidade da matriz dificulta a aproximação e coagulação das partículas condutivas. Conseqüentemente é necessário mais NF para que o fenômeno da percolação ocorra. Por outro lado, quanto menor o tempo de moldagem, maior é o limite de percolação. Isso porque em baixas concentrações as partículas estão longe e é necessário tempo para que elas se movam e coagulem.

Com base no exposto ao longo de todo o texto, a preparação de uma peça de PEAD carregada com NFC dissipadora de energia estática depende de características estruturais e químicas da carga, da viscosidade e do grau de cristalinidade da matriz polimérica, de uma dispersão adequada no processo de preparação do compósito por extrusão em dupla rosca e, finalmente, de um processo de moldagem por compressão ou injeção que permita que as partículas condutivas estejam distribuídas ao longo do material a uma distância minimamente próxima, para que assim seja formado o *cluster infinito* e a percolação elétrica ocorra.

O estudo proposto teve como objetivo contribuir para esse campo do conhecimento, uma vez que ao longo do desenvolvimento foram observadas diferenças significativas na condutividade dos compósitos produzidos em função da forma como peças foram moldadas.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados dois *grades* de polietileno de alta densidade (PEAD), BS002W e GM9450F, fornecidos pela Braskem, de índices de fluidez de 24 g/10min e 9,3 g/10min (190 °C e 21,6 kg), e densidades 0,956 g/cm<sup>3</sup> e 0,952 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

Como cargas condutoras de corrente elétrica, dois NFC de estruturas diferentes, o PRINTEX XE-2B, fabricante Degussa, e o Ensaco 350G, fabricante Imerys, foram utilizados. A área superficial e absorção de DBP para os dois materiais são mostradas na Tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1. Características da estrutura dos *grades* de NFC estudados conforme datasheet.

	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Absorção de DBP (ml/100g)
PRINTEX XE2-B	1000	420
Ensaco 350G	770	320

Para a produção dos compósitos também foi utilizado o antioxidante fenólico Irganox 1010, produzido pela BASF. As amostras foram preparadas pelo método de extrusão em dupla rosca.

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1 Preparação de amostras por extrusão

A obtenção dos compósitos de PEAD/NFC foi realizada por mistura no estado fundido em um procedimento em duas etapas: 1) obtenção de concentrados

(*masterbatches*) na proporção mássica de 75/25 (PEAD/NFC); 2) posterior diluição dos concentrados para um teor mássico nominal de PEAD/NFC de 90/10. O material GM9450F é fornecido no formato de pó, enquanto o BS002W foi moído criogenicamente antes da obtenção dos concentrados.

Todos os processos de extrusão foram realizados em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional ( $L/D = 25$ ) da B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19-TC. Com objetivo de dispersar e distribuir adequadamente o NFC, foi utilizado um perfil de roscas com alto grau de cisalhamento. O perfil de temperatura, vazão de alimentação e velocidade de rotação da rosca foram definidos e padronizados. Ao equipamento foi acoplada uma matriz para a obtenção de filamentos contínuos, que foram posteriormente granulados. Os parâmetros de extrusão para preparação das amostras de concentrados encontram-se na Tabela 3.2.1.1.

Tabela 3.2.1.1. Parâmetros de processamento de extrusão para as amostras de concentrados de negro de fumo em polietileno e torque.

Parâmetro	Valor
Rotação da rosca (rpm)	100
Temperatura do barril T1 (°C)	180
Temperatura do barril T2 (°C)	250
Temperatura do barril T3 (°C)	250
Temperatura do barril T4 (°C)	250
Temperatura no cabeçote (°C)	250
Vazão de alimentação (kg/h)	0,5
Torque (%)	40

Os compósitos foram preparados de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 3.2.1.2.

Tabela 3.2.1.2. Parâmetros de processamento de extrusão para os compósitos e matrizes puras.

Parâmetro	Valor
Rotação da rosca (rpm)	100
Temperatura do barril T1 (°C)	180
Temperatura do barril T2 (°C)	250
Temperatura do barril T3 (°C)	250
Temperatura do barril T4 (°C)	250
Temperatura no cabeçote (°C)	250
Vazão de alimentação (kg/h)	2,5
Torque (%)	80

As formulações produzidas são apresentadas na Tabela 3.2.1.3. As amostras compostas majoritariamente pelo polietileno GM9450 (2, 5 e 6) apresentaram uma maior dificuldade no processo de alimentação na extrusão, devido à forma física pó. A vazão de alimentação necessitou ser reduzida para 0,5 kg/h e o torque médio observado durante o processamento ficou na faixa de 40-50%. Para cada *grade* de PEAD foram obtidos compósitos com 10% em massa de cada NFC estudado (formulações 3 a 6); além disso, também foram produzidos compósitos utilizando como matriz uma mistura dos dois *grades* de PEAD (proporção mássica de 80/20 de BS002W/GM9750F, formulações 8 e 9). O motivo pelo qual essa proporção foi utilizada foi seguir a formulação do produto comercial, conforme justificado na introdução. Os materiais puros foram processados nas mesmas condições para efeito de comparação (formulações 1, 2 e 7).

Tabela 3.2.1.3. Formulações 1 a 9 preparadas e estudadas. Todas possuem 0,2 % de Irganox 1010.

Formulação / Amostra	PEAD		NFC	
	BS002W	GM9450F	Printex XE2-B	Ensaco 350G
1	100	0	0	0
2	0	100	0	0
3	90	0	10	0
4	90	0	0	10
5	0	90	10	0
6	0	90	0	10
7	80	20	0	0
8	72	18	10	0
9	72	18	0	10

### 3.2.2 Moldagem por injeção

Os materiais foram injetados utilizando uma injetora Sumitomo Axxicon SE75-EAV, com força de fechamento máxima de 75 kN e rosca com diâmetro de 32 mm acoplado. Foram conformados corpos de prova para ensaios elétricos (placas tipo casinha) e mecânicos sob tração (ASTM D638, tipo 1), conforme mostrado na Figura 3.2.2.1.



Figura 3.2.2.1. Corpos de prova sem e com negro de fumo, injetados em moldes tipo casinha e tração ASTM 638.

Os parâmetros de injeção encontram-se na Tabela 3.2.2.1.

Tabela 3.2.2.1. Parâmetros de injeção utilizados para moldagem de placas tipo casinha e corpos de prova de tração.

Parâmetro	Valor
Temperatura do bico (°C)	240
Temperatura do barril Z4 (°C)	240
Temperatura do barril Z3 (°C)	240
Temperatura do barril Z2 (°C)	220
Temperatura do barril Z1 (°C)	210
Rotação da rosca (rpm)	85
Pressão de injeção (bar)	700
Contrapressão (bar)	100
Velocidade de injeção (mm/s)	25
Pressão de recalque (bar)	350
Tempo de resfriamento (s)	20
Tempo de ciclo (s)	35

### 3.2.3 Moldagem por compressão

A fim de comparar a influência, nas propriedades elétricas, da orientação do fluxo durante a moldagem por injeção na estruturação do compósito, as amostras foram moldadas por compressão. A moldagem por compressão impõe menor orientação preferencial ao fluxo e de maneira geral, o moldado é submetido a um resfriamento mais lento. Utilizou-se uma prensa hidráulica produzida pela Carver 3295, e as amostras foram prensadas por 40 segundos, à 240 °C e 8 bar de pressão. O resfriamento foi realizado deixando as amostras sobre a bancada em temperatura ambiente. A Figura 3.2.3.1 mostra exemplo de placa moldada por compressão.



Figura 3.2.3.1. Placa moldada por compressão de amostra com negro de fumo.

### 3.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos negros de fumo e das amostras injetadas foram realizadas com o auxílio de um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q500, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O intervalo de temperatura foi de 40 a 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) com fluxo de 50 ml por minutos.

Através desta análise foi possível avaliar a estabilidade térmica dos NFCs e confirmar a porcentagem mássica de aditivo incorporada à matriz de polietileno durante o processo de mistura e a influência do NFC na degradação do PEAD. O teor de negro de fumo real ( $\%NF_R$ ) foi corrigido calculado nas amostras pela Equação 3.2.4.1,

$$\%NF_{Ri} = (\%NF_{EXP} \times 100) / (RNF_j) \quad \text{Equação 3.2.4.1}$$

onde  $\%NF_{EXP}$  é o resíduo do TGA à 600 °C, e  $RNF_j$  é o resíduo do TGA do negro de fumo  $j$  usado na amostra  $i$ .

### 3.2.5 Reologia em regime oscilatório

Reologicamente, a formação de estruturas percoladas pode ser avaliada principalmente através de ensaios no regime dinâmico. Tanto os valores dos módulos quanto as inclinações das curvas na região de baixas frequências são sensíveis à presença de cargas.

As análises foram realizadas em um reômetro de deformação controlada AR-G2, da TA Instruments, na temperatura típica de processamento, 240 °C, usando geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25 mm, distância entre as placas de 1mm e atmosfera inerte de nitrogênio. Os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) dos compósitos e matrizes puras foram avaliados em função da frequência na faixa de 0,01 a 500 rad/s, a uma deformação constante dentro da região viscoelástica linear dos materiais.

### 3.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos polímeros e compósitos foram determinados por DSC em um equipamento da TA Instruments, modelo QS100, em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram

submetidas a dois ciclos de aquecimentos e um de resfriamento à taxa de 20 °C/min e temperatura variando de 0 a 180 °C.

A percentagem de cristalinidade do PEAD foi calculada através da Eq. 3.2.6.1.

$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\phi_i \Delta H_m^\circ} \times 100 \quad \text{Eq. 3.2.6.1.}$$

onde  $\Delta H_m$  é o valor absoluto do calor de fusão medido para o PE,  $\Delta H_{cc}$  é o valor absoluto da cristalização medida através do pico de cristalização a frio (caso haja),  $\phi_i$  é a fração mássica do PEAD nos compósitos.  $\Delta H_m^\circ = 290 \text{ J/g}$  [49] é a entalpia de fusão hipotética para o PE 100% cristalino.

Esta análise foi realizada na pele (P) e núcleo (N) de amostras moldadas por compressão e injetadas. Devido à orientação esperada para o processo de injeção, nas placas tipo casinhas injetadas foi feita análise de DSC no centro (C) e extremidade (E), conforme indicado nas Figuras 3.2.6.1 e 3.2.6.2.

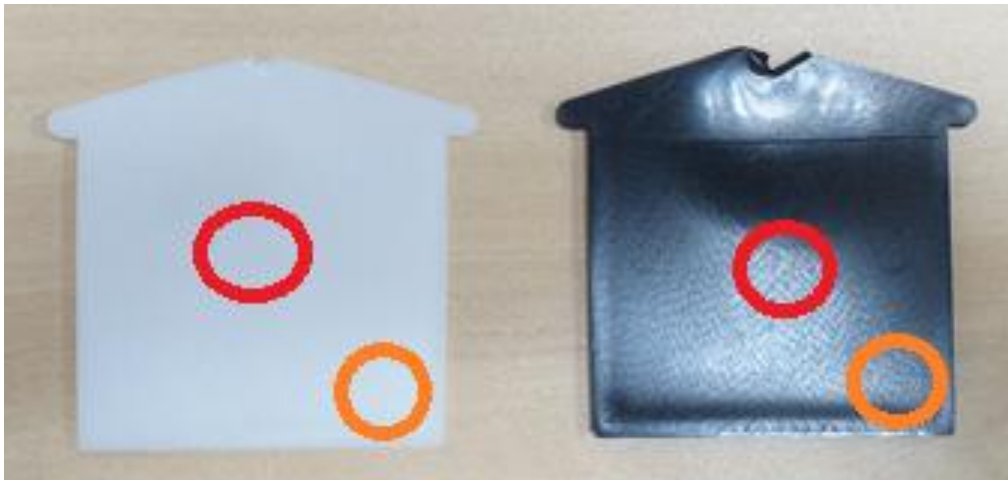


Figura 3.6.2.1. Placas moldadas pelo processo de injeção no formato casinha. O círculo vermelho mostra a posição centro (C), e o laranja a extremidade (E).



Figura 3.6.2.2. Placas moldadas por compressão no formato de disco e posição de central (C) de onde foram coletadas frações para análise de DSC.

O objetivo dessas análises foi avaliar a influência da carga no potencial de cristalização da matriz em função dos parâmetros de processamento e orientação do fluxo.

### 3.2.7 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

As amostras foram previamente microtomadas em um micrótomo da Microm, modelo HM 360, com espessura de 15  $\mu\text{m}$  em temperatura ambiente. Para tanto foram utilizadas as regiões centrais e extremidades de corpos de prova injetados tipo casinha, e região central de placas prensadas, conforme mostrado nas Figuras 3.6.2.1 e 3.6.2.2.

Estas amostras microtomadas foram analisadas em um microscópio óptico de luz polarizada Leica, modelo DMRXP. As imagens foram analisadas no software Image-Pro Plus, versão 4.5, da MediaCybernetics, utilizando aumentos de 50x a 200x. A partir das imagens das morfologias cristalinas, buscou-se obter os valores do tamanho dos cristais para cada condição de conformação e analisar possíveis variações de morfologia cristalina ao longo da espessura dos corpos de prova obtidos.

### 3.2.8 Comportamento elétrico

Os ensaios de resistividade elétrica superficial foram realizados em placas injetadas e moldadas por compressão, em equipamento AGILENT HP4339B (Figura 3.2.8.1), conforme método ASTM D257.



Figura 3.2.8.1. Medidor de resistividade de bancada.

O equipamento utilizado permite a análise de resistividade elétrica superficial de materiais com variação de resistividade  $10^3$  a  $10^{17} \Omega \text{ cm}$ , cobrindo portanto as faixas de interesse desse trabalho.

Para análises em posições específicas de corpos de prova injetados, centro e extremidade, foi utilizado um equipamento medidor de resistividade portátil PINION, modelo VOYAGER, cujo detector consiste em dois polos distantes cerca de 1cm, em formato semelhante a uma caneta. Esse equipamento é mostrado nas Figuras 3.2.8.2 e 3.2.8.3.



Figura 3.2.8.2. Detalhes dos polos na extremidade do equipamento PINION VOYAGER.



Figura 3.2.8.3. Imagem da análise de resistividade utilizando o equipamento PINION VOYAGER.

### **3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia das superfícies de fratura criogênica das amostras injetadas com a presença de NF foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio Philips, modelo XL-30 FEG, operado a uma tensão de 5 kV e magnificações entre 36 e 10000x. Previamente às análises, as amostras foram metalizadas com ouro.

### **3.2.10 Comportamento mecânico sob tração**

Os ensaios de resistência à tração foram realizados, nos corpos de prova injetados, em uma máquina universal INSTRON Modelo 5569, com velocidade de 50 mm/min. Foram testados nesse ensaio 5 corpos de prova por amostra. A aquisição e o tratamento dos dados foram realizados utilizando o Software Bluehill, com ensaios padronizados segundo a norma ASTM D638-01.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Avaliação da estabilidade térmica por TGA

Um dos fatores determinantes para que a percolação elétrica ocorra é o teor de carga condutiva dispersa na matriz isolante. Segundo os fabricantes dos NFCs utilizados neste projeto, a percolação elétrica ocorre para teores inferiores a 10% em massa. O ensaio de TGA, além de utilizado para avaliar a influência da presença do negro de fumo na estabilidade térmica da matriz, também foi realizado para se confirmar os teores reais de carga incorporada, após os processamentos realizados. A análise consistiu na determinação de massa percentual retida após aquecimento constante a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), de 40 °C a 600 °C. Na Figura 4.1.1. são apresentados os resultados obtidos para os NFs puros.

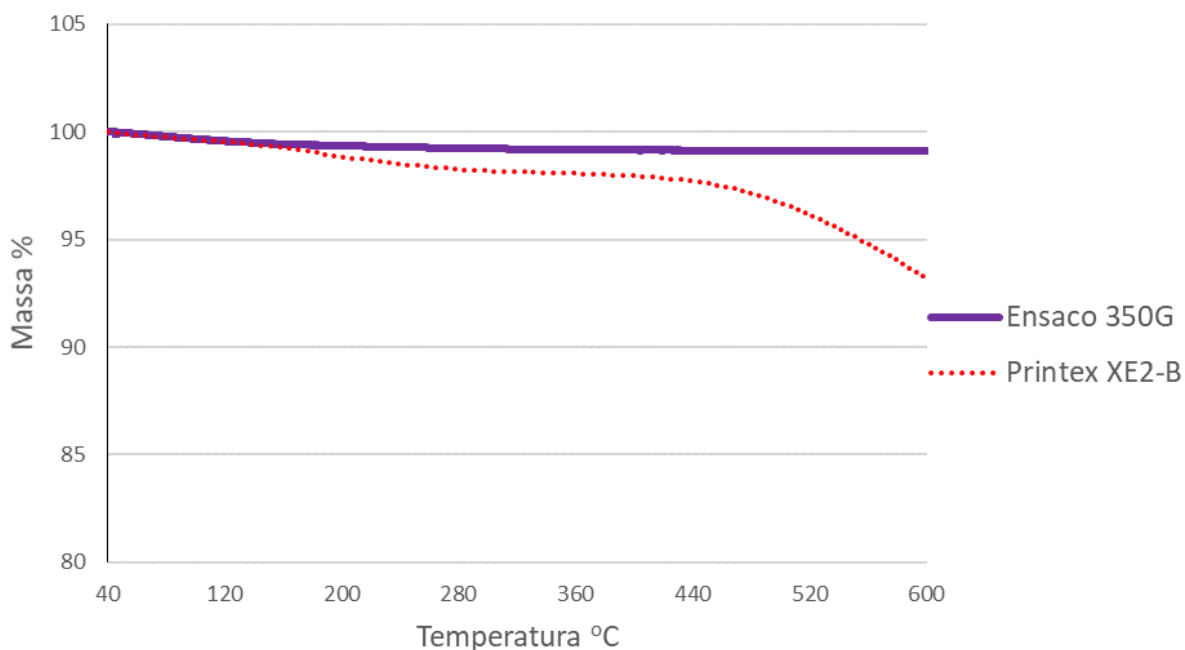


Figura 4.1.1. TGA dos negros de fumo Ensaco 350G e Printex XE2-B.

Observa-se que os dois negros de fumo apresentam perda de massa na faixa de temperatura estudada, sendo essa perda mais significativa para o Printex XE2-B entre 400 °C e 600 °C, sendo o resíduo final de ensaio 93,2% da massa inicial, contra 99,1% para o Ensaco 350G. As perdas de massa e diferença de estabilidade térmica podem ser explicadas pela presença de maior quantidade de grupos oxigenados nas partículas do negro de fumo Printex XE2-B, sendo as perdas mássicas entre 40°C e 200°C resultantes da formação de H<sub>2</sub>O, proveniente de grupos –OH, e as perdas entre 440°C e 600°C resultantes da formação de CO<sub>2</sub>, originado de grupos –COO– [50]. A perda mássica do NFC Printex XE2-B não era esperada. No entanto essa análise foi feita em triplicata e os resultados foram repetidos apenas para esse negro de fumo.

Para os ensaios de TGA das amostras 1 a 9, foram utilizadas partes de corpos de prova tipo casinha injetados, retirados da região próxima ao *gate*. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.1.2. (variação de massa em função da temperatura) e 4.1.3. (derivada da variação de massa em função da temperatura, DTG).

As amostras de PEAD puro, BS002W (1) e GM9450F (2) apresentaram comportamentos térmicos diferentes, sendo a amostra 1 termicamente menos estável do que a amostra 2. Essa diferença pode ser explicada devido à massa molar inferior da resina 1 quando comparada à resina 2 [51], cujos índices de fluidez são respectivamente 24 g/10min e 9,3 g/10min.

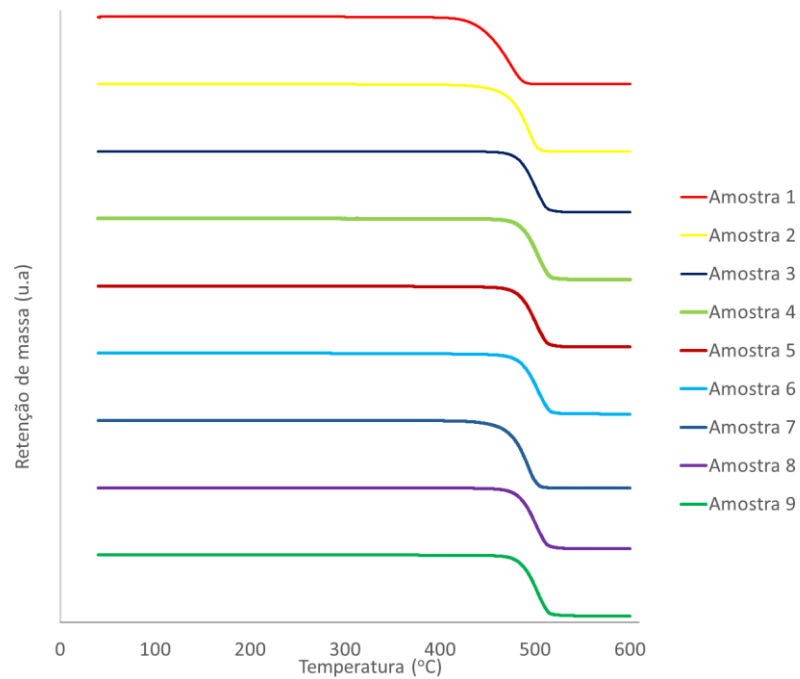


Figura 4.1.2. Resultado dos ensaios de TGA das amostras 1 a 9.

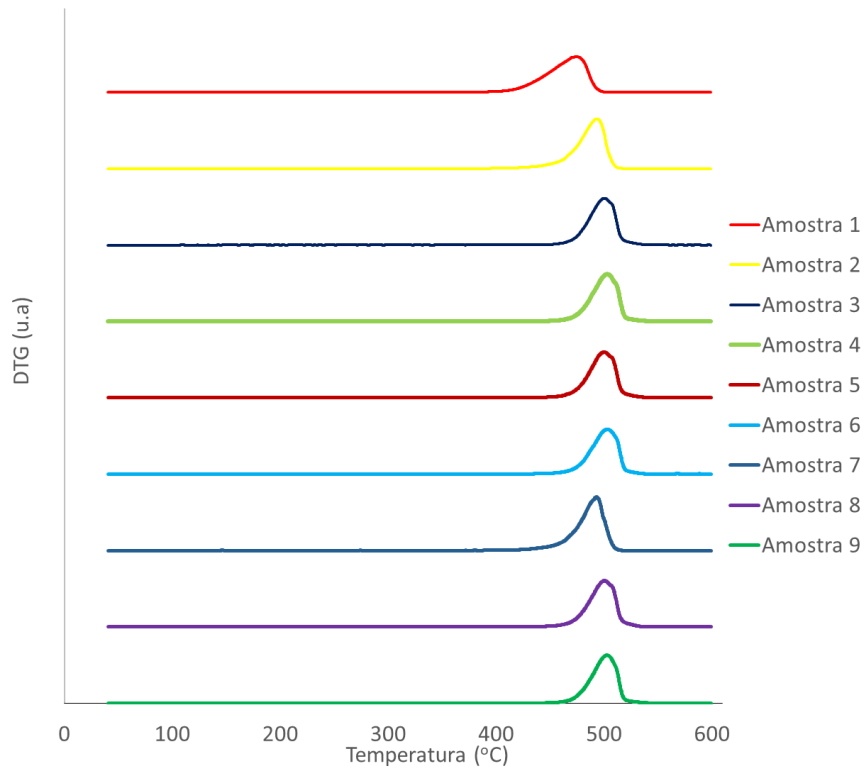


Figura 4.1.3. Derivadas dos ensaios de TGA das amostras 1 a 9.

Nota-se em geral que a adição do negro de fumo aumenta a estabilidade térmica do material, uma vez que esse aditivo atua também como uma barreira de carbono atrasando a degradação da cadeia polimérica polímero, como já era previsto na literatura por HUANG *et al* [13].

A Tabela 4.1.1 apresenta valores de resíduo à 600°C das amostras 1 a 9 e dos NFs, bem como os valores de início (Ti), pico (Tp) e final (Tf) de decomposição térmica. A fórmula utilizada para corrigir o teor de negro por amostra devido à perda mássica do NF puro é dada pela Equação 3.2.4.1. e os valores obtidos também são apresentados na tabela. Nota-se que em geral o teor de negro de fumo presente nas amostras foi próximo ao valor nominal, 10%.

Tabela 4.1.1. Resultados das análises de TGA das amostras 1 a 9 e negros de fumo.

Amostra	Resíduo a 600°C (%)	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	%NF Corrigido
1	0,0	443	475	487	0
2	0,2	471	493	503	0
3	9,5	483	501	513	10,2
4	9,6	485	503	515	9,7
5	9,2	483	500	513	9,9
6	9,6	485	504	515	9,7
7	0,0	472	493	502	0
8	9,6	482	501	513	10,3
9	9,6	485	503	514	9,7
Printex XE2-B	93,2	----	N/A	----	----
Ensaco 350G	99,1	----	N/A	----	----

Ao comparar amostras puras de polietileno, 1, 2 e 7, com amostras carregadas com negro de fumo, nota-se que a adição do negro de fumo em geral aumentou as temperaturas de início ( $T_i$ ), máximo ( $T_p$ ) e fim ( $T_f$ ) da decomposição. A maior variação foi notada para a amostra 1 que possuía menores valores de  $T_i$ ,  $T_p$  e  $T_f$ , e ao ser carregada com NF, essas amostras apresentaram valores semelhantes às demais, com  $T_i$ ,  $T_p$  e  $T_f$  atingindo valores acima de 480 °C, 500 °C e 510 °C. Esses resultados nos levam a crer que, para os polietilenos estudados, 10% de negro de fumo foram uma quantidade suficientemente grande para promover máxima estabilização térmica possível da resina dentro das condições utilizadas.

Foi levantado na revisão bibliográfica que o teor de negro de fumo e distância entre partículas condutivas são fatores críticos para que a rede de percolação elétrica fosse construída. Por essa perspectiva, considerando um fluxo complexo durante o preenchimento da cavidade do molde e taxas de cisalhamento diferentes em regiões de corpos de prova injetados, e ainda a migração de cargas de regiões de mais altas tensões de cisalhamento para regiões de menor tensão, o processo de injeção poderia gerar uma localização preferencial das partículas condutivas no interior (núcleo) das peças [46].

Buscando avaliar a possibilidade de formação de uma região superficial (pele) com teor de NF reduzido e, conseqüentemente, de comportamento elétrico mais isolante, foram coletadas amostras da pele dos corpos de prova injetados dos compósitos (amostras 3, 4, 5, 6, 8 e 9), retiradas da região central. As curvas de variação da massa em função da temperatura obtidas são apresentadas na Figura 4.1.4, e os valores de resíduos, temperaturas de degradação e teores calculados de NF são mostrados na Tabela 4.1.2.

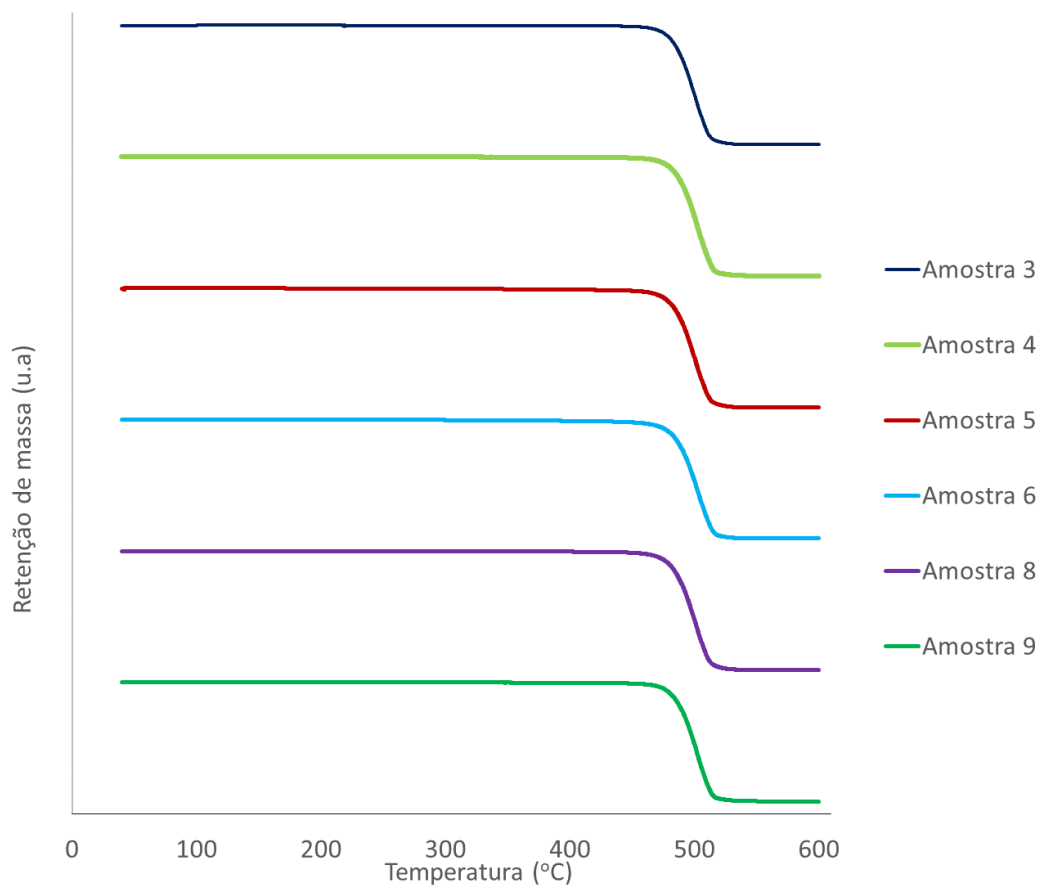


Figura 4.1.4. Resultado de TGA da região superficial (pele) das amostras 3, 4, 5, 6, 8 e 9 removidas na região central de corpos de prova injetados.

Tabela 4.1.2. Resultados das análises de TGA da região superficial (pele) das amostras 3, 4, 5, 6, 8 e 9.

Amostra	Resíduo a 600°C (%)	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	%NF Corrigido
3 (pele)	9,3	484	501	512	10,0
4 (pele)	9,5	481	503	513	9,6
5 (pele)	9,2	485	501	513	9,9
6 (pele)	9,5	485	504	511	9,6
8 (pele)	9,6	485	502	513	10,3
9 (pele)	9,5	483	501	513	9,6

Em relação à distribuição de cargas condutivas, não houve variação significativa no teor de negro de fumo da pele dos corpos de prova injetados, quando comparada à região do *gate*. Isso indica, considerando apenas o teor de NF, que não são esperadas variações da concentração de NF ao longo da espessura da amostra e, a princípio, esse fator não deverá influenciar significativamente no comportamento elétrico dos compósitos analisados.

## 4.2 Reologia em regime oscilatório

Foram realizados ensaios reológicos em regime oscilatório utilizando-se os grânulos extrudados das amostras 1 a 9, buscando encontrar evidências de percolação reológica no estado fundido e possíveis diferenças nos comportamentos viscoelásticos entre os compósitos preparados com os diferentes NFCs (Printex XE2-B e Ensaco 350G). Buscando facilitar a visualização, os dados de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência foram plotados em diferentes grupos, utilizando-se como comparativo o comportamento da respectiva matriz polimérica pura. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.2.1 a 4.2.3.

Analisando o comportamento das amostras preparadas com BS002W (Figura 4.2.1), GM9450F 2 (Figura 4.2.2) e com os dois polietilenos (Figura 4.2.3), é possível verificar que os PEADs utilizados apresentam elasticidades muito acentuadas, consequência de suas altas massas molares e presença de emaranhamentos entre as longas cadeias poliméricas, quando comparado com outros termoplásticos de uso cotidiano. A inserção de NF resulta em um aumento de  $G'$  e  $G''$  em todos os compósitos, quando comparados à suas respectivas matrizes de PEAD, indicando uma ação efetiva como ponto de ancoramento molecular.

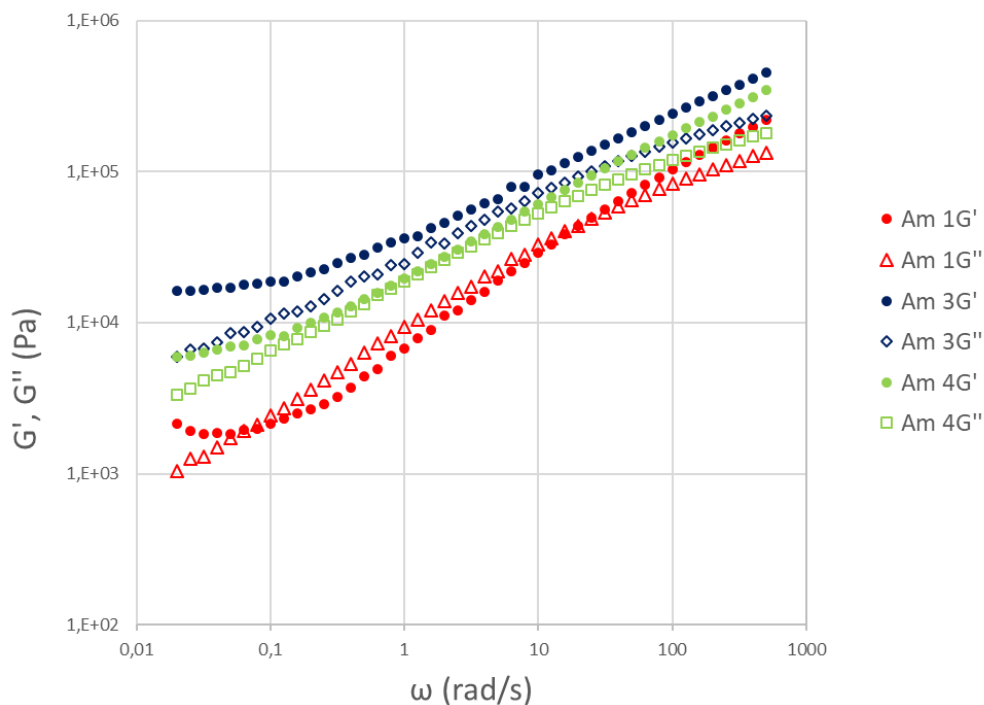


Figura 4.2.1. Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência, das amostras 1, 3 e 4. Matriz: PEAD BS002W.

A presença dos dois NFs, em todas as amostras dos compósitos, leva a um comportamento elástico predominante ( $G' > G''$ ) em toda faixa de frequências analisadas, além de ser observada pouca influência do aumento da frequência no valor de  $G'$  em  $\omega \rightarrow 0$  (ou seja, na zona terminal); portanto, há uma tendência dessas amostras apresentarem comportamento de pseudosólidos, indicando a formação de redes percoladas no estado fundido. Em relação aos diferentes NFs utilizados, observa-se claramente na Figura 4.2.1 que o aumento de  $G'$  e  $G''$  para a amostra 3 (com NF Printex XE2-B) é maior quando comparado à amostra 4 (com NF Ensaco 350G). Como os teores adicionados de cada NF foram similares, é possível

correlacionar essa diferença de comportamento ao estado de dispersão e/ou estruturação do NF no compósito.

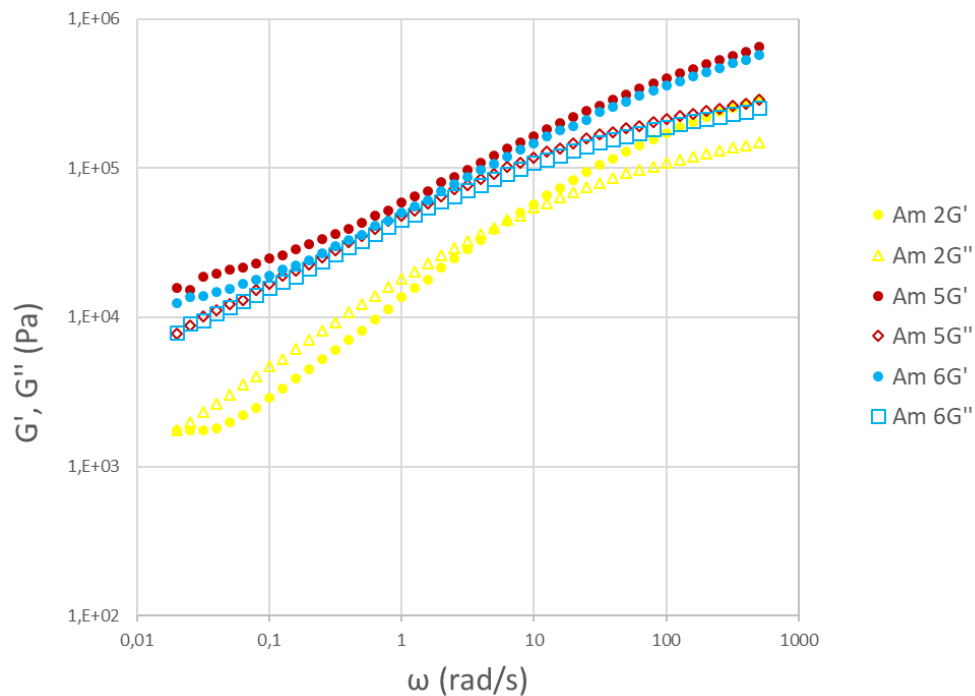


Figura 4.2.2. Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência, das amostras 2, 5 e 6. Matriz: PEAD GM9450F.

A mesma tendência é observada quando comparados os resultados obtidos para as amostras 5-6 e 8-9: o NF Printex XE2-B altera de maneira mais significativa o comportamento viscoelástico da matriz polimérica de PEAD, provavelmente por estar mais bem disperso e/ou apresentando melhor interação com ela. Os indícios de percolação reológica para as amostras 3, 5 e 8 são mais contundentes e, possivelmente, o comportamento elétrico dessas amostras, quando comparado às amostras 4, 6 e 9, também deverão ser superiores, com maior condutividade.

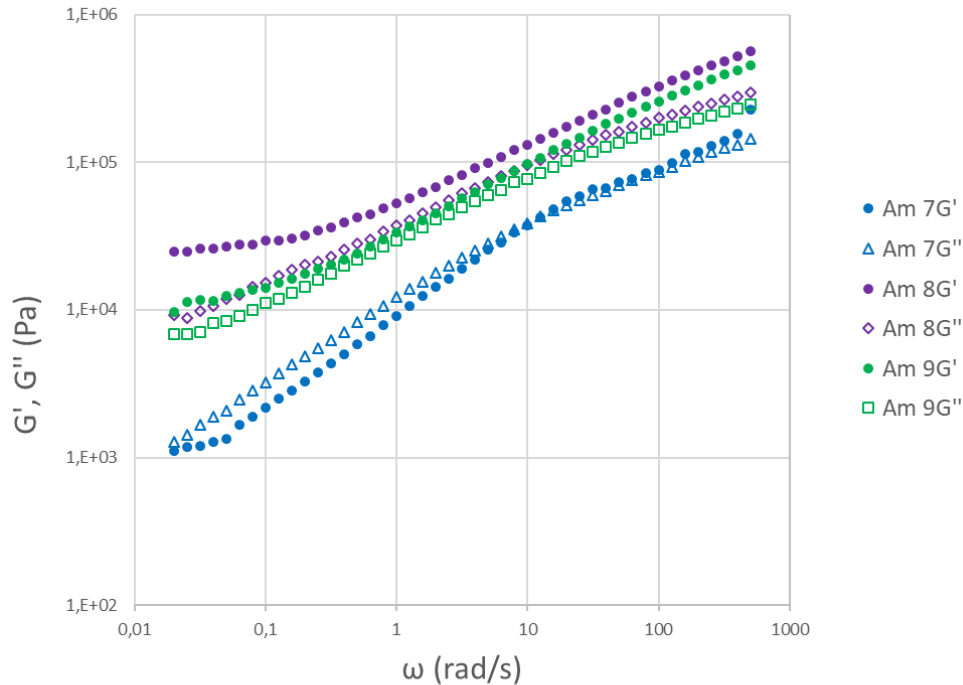


Figura 4.2.3. Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência, das amostras 7, 8 e 9. Matriz: BS002W/GM9450F (80/20).

Na Figura 4.2.4 são apresentadas as curvas de viscosidade complexa em função da frequência, para todas as amostras analisadas. O comportamento peculiar do PEAD é bastante ressaltado, uma vez que as amostras 1, 2 e 7 apresentam comportamento pseudoplástico mesmo em baixas frequências, não sendo observado o platô Newtoniano. Como esperado, a amostra 1, de maior índice de fluidez (24 g/10 min), apresenta menores valores de viscosidade quando comparada à amostra 2 (9,3 g/10 min) e a amostra 7, obtida pela mistura dos dois PEADs, apresenta comportamento intermediário entre eles. A presença de NF levou a aumentos significativos da viscosidade dos compósitos quando comparados com as matrizes puras, além de tornar o comportamento ainda mais pseudoplástico.

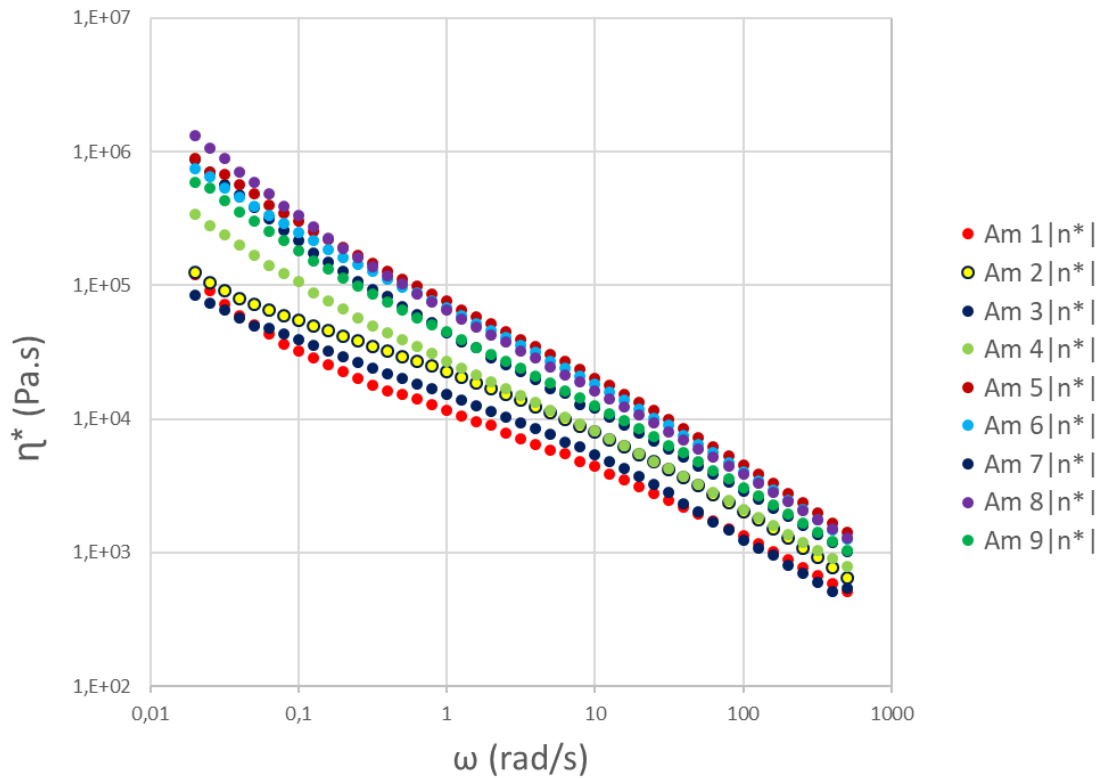


Figura 4.2.4. Viscosidade complexa em função da frequência, das amostras 1 a 9.

Mais uma vez nota-se a maior influência do NF Printex XE2-B, uma vez que os maiores valores de viscosidade foram observados para as amostras 3, 5 e 8. A estruturação do NF apresentou influência direta no comportamento viscoelástico da matriz polimérica e também na formação das redes percoladas. Porém, a correlação entre percolação reológica (no estado fundido) e percolação elétrica (no estado sólido) das amostras não é direta, uma vez que a cristalinidade e a morfologia cristalina também apresentam influência no comportamento elétrico destes materiais.

Para avaliar a morfologia das amostras moldadas por compressão e injeção, foram realizados ensaios de DSC e MOLP.

### **4.3 Análise por DSC**

Com objetivo de avaliar a influência dos NFCs nas amostras preparadas por injeção e compressão e a influência do efeito pele-núcleo em frações distintas de corpos de prova injetados, foram conduzidos ensaios de DSC para avaliação de calores e temperaturas de transições térmicas, bem como o grau de cristalinidade das amostras.

Por se tratar de um número grande de ensaios, a discussão foi dividida em 3 tópicos: influência dos NFCs no comportamento térmico dos PEADs, avaliação da cristalinidade nos corpos de prova moldados por compressão e injeção e, por fim, a influência do processo de moldagem.

#### **4.3.1 Influência do NF no comportamento térmico dos PEADs**

A influência dos NFs no comportamento térmico e cristalinidade dos PEADs foi avaliado em condições controladas de resfriamento e aquecimento, sendo apresentado, portanto, as curvas e valores obtidos nos ciclos de resfriamento e segundo aquecimento das amostras injetadas (I). A Figura 4.3.1.1 apresenta as curvas de resfriamento para as amostras 1 a 9, e a Figura 4.3.1.2 apresenta o segundo aquecimento.

Devido à rápida cristalização do polietileno, não se observa uma mudança significativa na faixa, intensidade ou formato dos picos de fusão ou cristalização em todas as amostras testadas. Nota-se que as curvas das amostras dos compósitos são muito semelhantes às das amostras da respectiva matriz pura, e que o PEAD

BS002W apresenta valores de  $T_c$  e  $T_m$  mais altos, sendo os picos das amostras 1, 3, 4, 7, 8 e 9, formadas majoritariamente pelo PE BS002W, mais deslocados para a direita. Isso fica mais evidente nas curvas do segundo aquecimento, Figura 4.3.1.2.

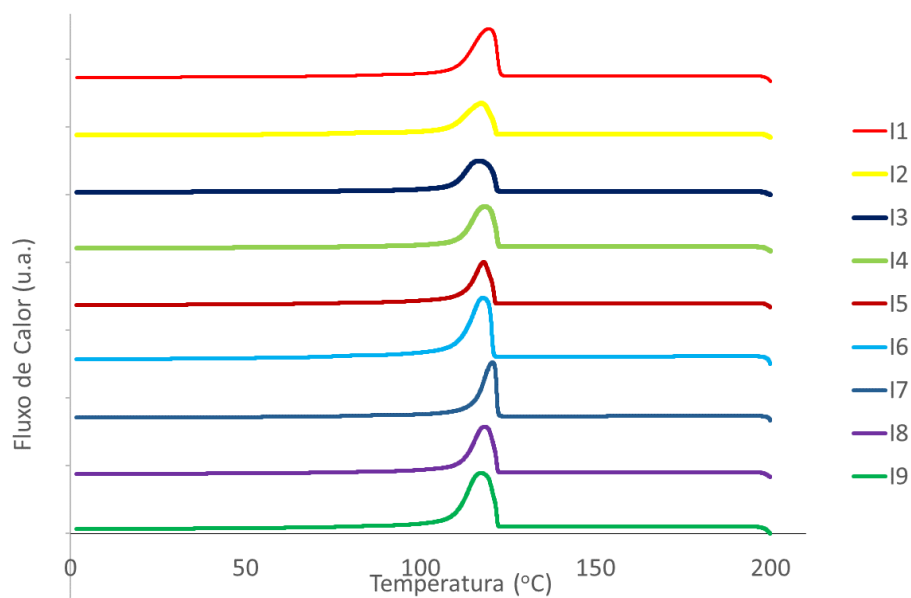


Figura 4.3.1.1. Resfriamento de amostras 1 a 9.

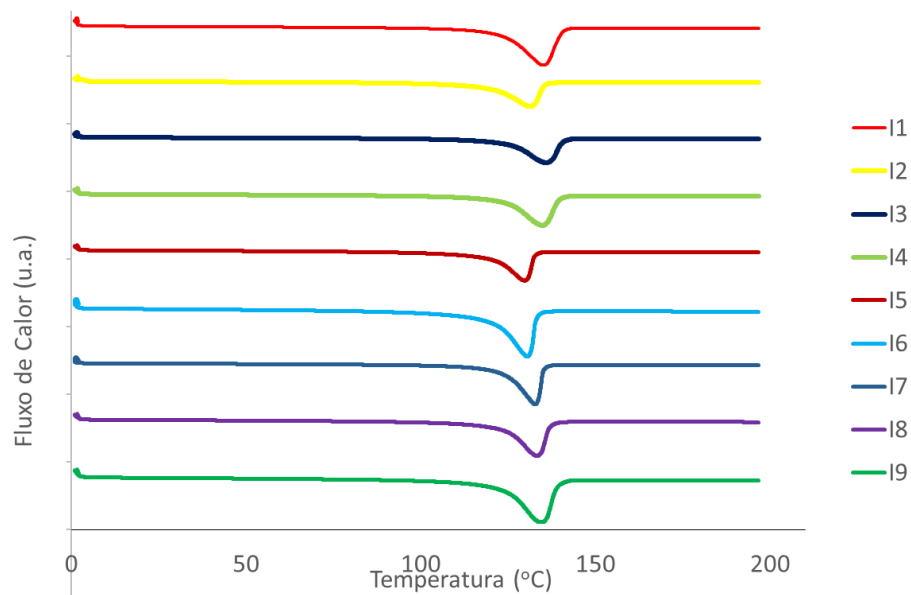


Figura 4.3.1.2. Segundo aquecimento de amostras 1 a 9.

A Tabela 4.3.1.1 apresenta os valores de entalpia e temperatura de cristalização, bem como a entalpia e temperatura de fusão no segundo aquecimento, e o grau de cristalinidade calculado para o segundo aquecimento, já considerando o teor de NF obtido pelo ensaio de TGA.

Tabela 4.3.1.1. Valores de entalpia ( $\Delta H_c$ ) de e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) para resfriamento, entalpia ( $\Delta H_m$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) no segundo aquecimento e grau de cristalinidade calculado para amostras 1 a 9.

Amostra	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ 2aq (J/g)	$T_m$ 2aq (°C)	%Crist 2aq
I1	189	119	205	135	71
I2	156	117	184	132	64
I3	162	116	172	136	66
I4	173	118	184	135	70
I5	136	118	153	130	59
I6	146	118	166	130	63
I7	200	121	223	132	77
I8	159	118	172	133	66
I9	159	118	179	134	66

Em relação às amostras de PEs puros, nota-se que amostra 1 possui  $T_c$  e grau de cristalinidade maiores do que amostra 2. Era esperado que, por se tratar de uma mistura entre PE1 e PE2, a amostra 7 apresentasse valores intermediários à 1 e 2. No entanto, isso não foi sempre observado, uma vez que o grau de cristalinidade para amostra 7 foi superior. Isso pode ser relacionado a erro experimental, uma vez que foi feita apenas uma análise por amostra, não sendo possível concluir estatisticamente que o grau de cristalinidade é realmente superior para amostra 7.

Um resultado interessante é a relação do grau de cristalinidade no segundo aquecimento. Para todos os grupos de mesma matriz, BS002W (amostras 1, 3 e 4), GM9450F (amostras 2, 5 e 6) e a mistura de polietilenos (amostras 7, 8 e 9), há uma tendência de que as amostras carregadas com NF apresentem menor grau de cristalinidade em relação às amostras não carregadas. Isso vai novamente de encontro com a hipótese de que o NF dificulta o processo de cristalização da matriz [25,31]. Quando apropriadamente distribuído na matriz, o NF pode confinar as moléculas de PE no interior da rede de percolação e aumentar a viscosidade do compósito, dificultando o desenvolvimento de esferulitos. O efeito foi mais evidente para o NF altamente estruturado, amostras 3, 5 e 8. Isso provavelmente ocorre em consequência do menor tamanho e maior área superficial das partículas de Printex XE2-B. A maior estruturação das partículas pode restringir mais intensamente a formação de cristais, o que vai de encontro com relatado por outros autores.

Com objetivo de avaliar a influência dos métodos de moldagem por injeção e compressão dos corpos de prova, foram feitas análises de DSC considerando apenas o primeiro aquecimento.

#### **4.3.2. Avaliação da cristalinidade nos corpos de prova moldados por compressão e injeção**

Para facilitar a compreensão, as amostras foram nomeadas com prefixo I quando injetadas e P quando prensadas (moldadas por compressão). O número seguinte corresponde à amostra de 1 a 9. Apenas amostras injetadas “I” possuem a codificação “C” ou “E”, que indicam se a amostra foi coletada do centro ou extremidade da placa tipo casinha (Figura 3.6.2.1). A letra final N ou P corresponde ao núcleo ou pele. Desta forma, a amostra I6CP indica que foi realizada a análise de uma amostra injetada (I), referente ao composto número (6), obtida do centro da placa (C), e removida da pele (P).

Primeiramente são discutidos os resultados de DSC de amostras “I”, moldadas pelo processo de injeção.

#### 4.3.2.1. Corpos de prova moldados por injeção

Nota-se entre as Figuras 4.3.2.1.1 e 4.3.2.1.2, uma tendência de que os picos de fusão de amostras CN sejam mais alargados que os picos das amostras CP. Isso pode estar relacionado a um processo mais lento de resfriamento na região de núcleo no centro de placas injetadas. A espessura das placas injetadas foi de 3,2 mm.

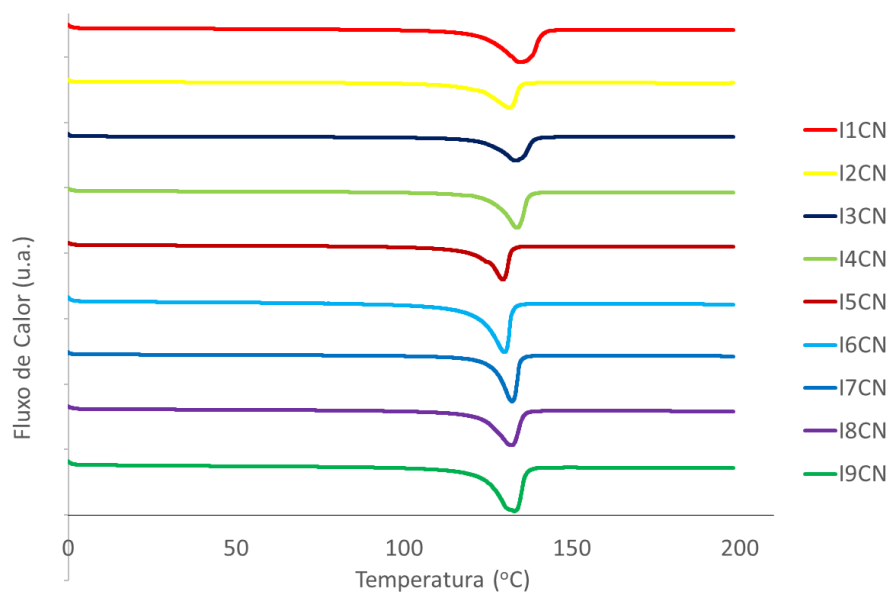


Figura 4.3.2.1.1. Primeiro aquecimento de amostras ICN.

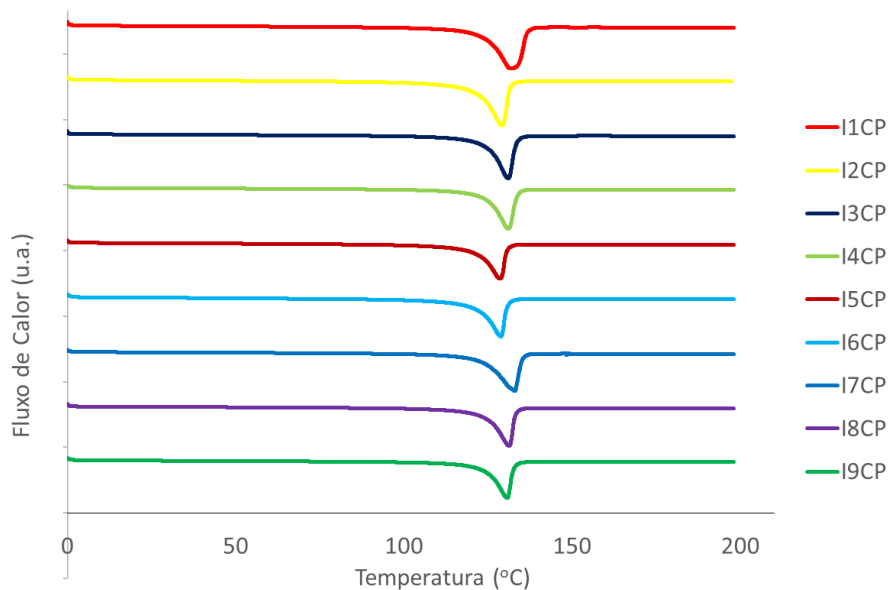
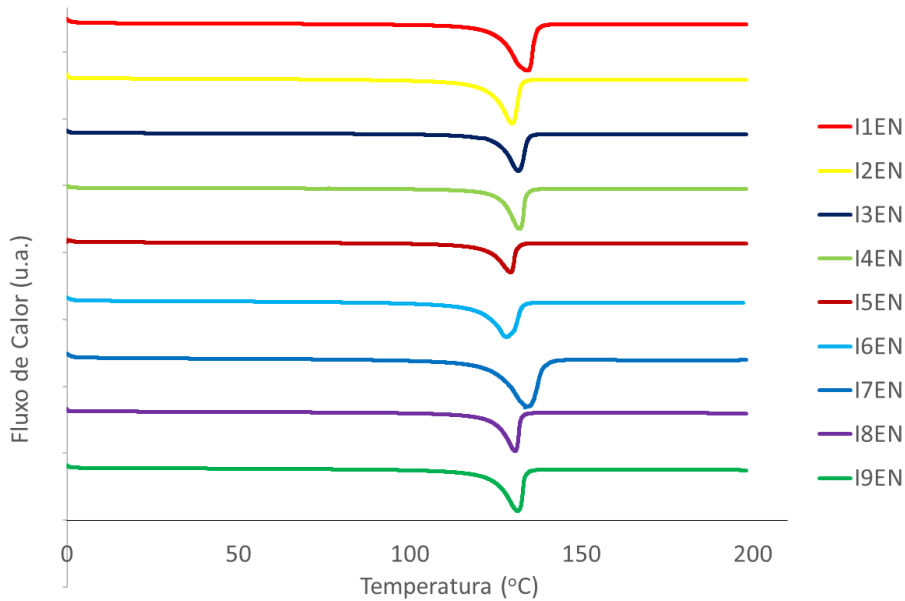
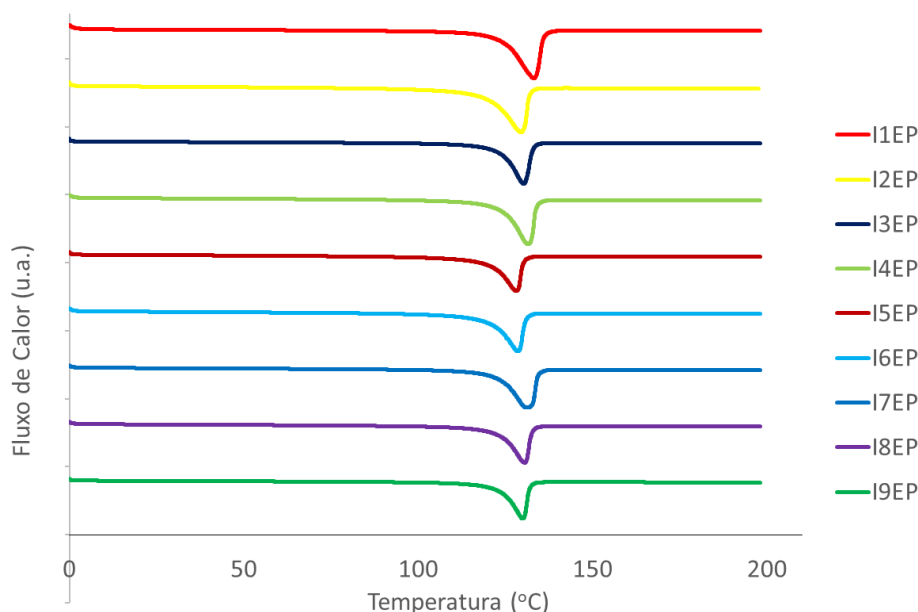


Figura 4.3.2.1.2. Primeiro aquecimento das amostras ICP.

Este mesmo efeito de picos alargados para a região do núcleo, no entanto, não é observado para as amostras IEN e IEP. As curvas de DSC são apresentadas nas Figuras 4.3.2.1.3 e 4.3.2.1.4.



Figuras 4.3.2.1.3. Primeiro aquecimento para amostras IEN.



Figuras 4.3.2.1.4. Primeiro aquecimento para amostras IEN.

Para as amostras de extremidade de placas injetadas, pele e núcleo apresentam picos de fusão menos alargados. Isso pode indicar que o processo de resfriamento é mais rápido e mais semelhante nas extremidades e na pele no centro, EP, EN e CP, contra um resfriamento mais lento para as amostras CN. Isso é esperado, uma vez que a região no centro e núcleo é mais isolado, enquanto na extremidade do molde o processo de cristalização ocorre mais rapidamente por dois motivos. O primeiro, por se tratar de um final de molde, o material já chega mais frio nessa região. O segundo, em função de essa região ser próxima do final do molde, além da superfície superior e inferior, as laterais do molde exercem troca de calor com o material, resfriando-o ainda mais rapidamente.

Das amostras injetadas analisadas por DSC, foi obtido o calor de fusão, temperatura de fusão e o grau de cristalinidade. Esses resultados são apresentados na tabela 4.3.2.1.1.

Tabela 4.3.2.1.1. Calor de fusão, temperatura de fusão e o grau de cristalinidade das amostras injetadas.

Amostra	$\Delta H_m$ 1aq (J/g)	$T_m$ 1aq (°C)	%Cris 1aq
I1CN	202	135	70
I1CP	200	131	69
I1EN	201	134	69
I1EP	197	132	68
I2CN	177	132	61
I2CP	180	128	62
I2EN	174	129	60
I2EP	171	129	59
I3CN	166	134	64
I3CP	169	130	65
I3EN	166	131	64
I3EP	157	130	60
I4CN	176	133	67
I4CP	167	131	64
I4EN	168	132	64
I4EP	161	131	61
I5CN	149	129	57
I5CP	141	128	54
I5EN	139	129	53
I5EP	141	128	54
I6CN	159	129	61
I6CP	141	128	54
I6EN	149	128	57
I6EP	148	128	56
I7CN	208	132	72
I7CP	176	133	61
I7EN	187	134	64
I7EP	176	131	61
I8CN	164	132	62
I8CP	176	131	67
I8EN	162	130	62
I8EP	146	130	56
I9CN	166	130	63
I9CP	171	130	65
I9EN	165	131	63
I9EP	163	130	62

Embora o grau de cristalinidade calculado e o número restrito de amostras testadas não permita a conclusão de que o processo de cristalização ocorreu mais lentamente para as amostras CN, observa-se uma tendência mais constante de que a  $T_m$  das amostras CN seja sempre superior que as demais. Isso é um indicativo de que independentemente da composição da amostra, na região do centro e núcleo das amostras injetadas, há uma tendência de estruturas cristalinas mais refinadas. Isso era esperado, uma vez que a pele deve atuar como isolante térmico e permitir um resfriamento mais lento no núcleo. Para todas as amostras injetadas, o valor médio de cristalinidade foi superior no centro (pele e núcleo) do que na extremidade (pele e núcleo).

Apesar de ser verificada certa coerência entre os resultados, alguns desvios são observados e podem ser consequências de três fatores: i) o aquecimento do molde conforme amostras foram injetadas, ii) a condutividade térmica superior de amostras com NF, minimizando o efeito isolante da pele, e iii) o método de coleta de amostras pele e núcleo, feita manualmente com estilete e sujeito a variações de espessura.

A análise de corpos de prova moldados por compressão foi feita, e os resultados seguem na seção 4.3.2.2.

#### 4.3.2.2. Corpos de prova moldados por compressão.

Seguindo a mesma lógica de nomenclatura, as amostras moldadas pelo processo de compressão iniciam com a letra “P” (prensadas), seguidas pelo número da amostra de 1 a 9. Em função de não haver um fluxo cisalhante ou orientação significativos quando os pellets são prensados, todas as amostras coletadas foram de centros de placas prensadas (Figura 3.6.2.2), portanto as siglas “C” e “E” não são utilizadas. A letra final “N” ou “P” indicam se a amostra foi coletada do núcleo ou superfície, respectivamente. Desta forma, a nomenclatura P7N refere-se à

amostra preparada pelo processo de moldagem por compressão (P, prensada), composto número 7, obtida do núcleo (N) do corpo de prova. As Figuras 4.3.2.2.1 e 4.3.2.2.2 apresentam curvas de DSC para as amostras PN e PP.

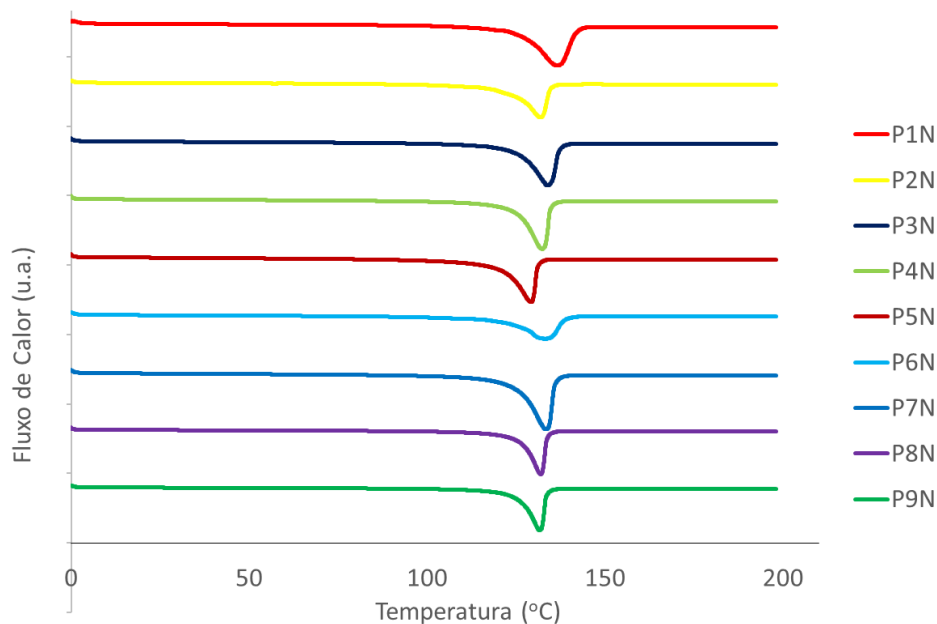


Figura 4.3.2.2.1. Primeiro aquecimento de amostras PN.

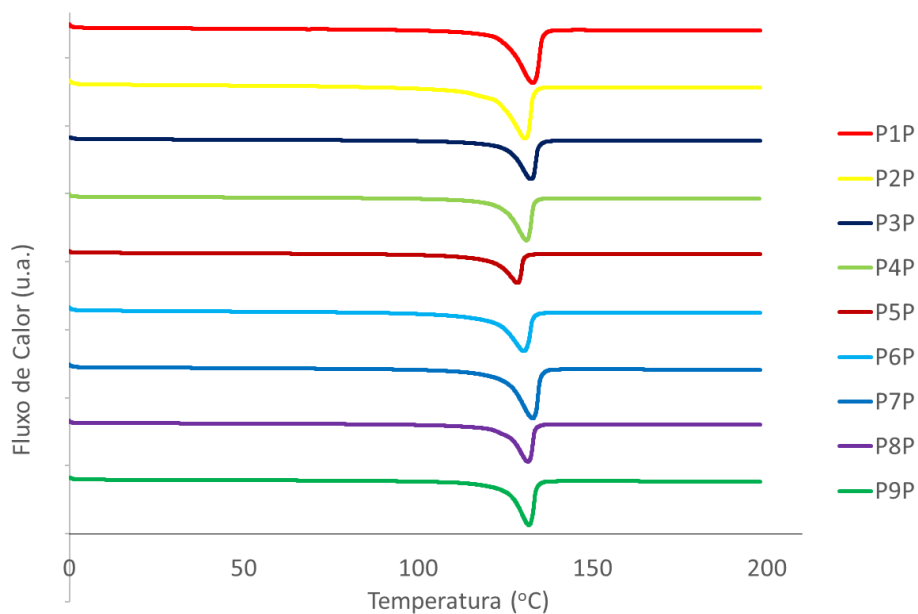


Figura 4.3.2.2.2. Primeiro aquecimento de amostras PP.

Assim como para as amostras obtidas pelo processo de injeção, não foi observada variação significativa entre curvas de amostras moldadas por compressão. Em geral, nota-se que os picos são mais alargados, o que pode estar relacionado ao processo mais lento de resfriamento. Nesse processo, após prensadas à 240°C, as amostras foram depositadas sobre a bancada.

Para avaliar o grau de cristalinidade, foram obtidos os valores de calor de fusão. Esses valores são apresentados na Tabela 4.3.2.2.1, bem como as temperaturas de fusão.

Tabela 4.3.2.2.1. Calores e temperaturas de fusão e grau de cristalinidade das amostras prensadas.

Amostra	$\Delta H_m$ 1aq (J/g)	T <sub>m</sub> 1aq (°C)	%Cris 1aq
P1P	200	132	69
P1N	195	136	67
P2P	177	130	61
P2N	179	132	62
P3P	178	132	68
P3N	180	134	69
P4P	175	132	67
P4N	176	132	67
P5P	152	128	58
P5N	155	128	59
P6P	172	130	65
P6N	155	133	59
P7P	214	132	74
P7N	195	133	67
P8P	167	131	64
P8N	162	132	62
P9P	188	131	72
P9N	161	131	61

Assim como para amostras injetadas, nota-se uma tendência de que amostras com negro de fumo apresentem menores graus de cristalinidade do que as respectivas matrizes não carregadas com negro de fumo, novamente indicando

que as partículas condutivas criam dificuldades para que as cadeias poliméricas se organizassem em cristais.

Em relação ao efeito pele e núcleo, não foi observado uma tendência no grau de cristalinidade. Isso pode ser justificado por quatro fatores. O primeiro seria a extração da camada de pele, feita com estilete, não sendo precisa a espessura da amostra coletada. O segundo seria o resfriamento mais lento das amostras moldadas por compressão, que foram depositadas na superfície da bancada do laboratório. O aquecimento da bancada conforme amostras foram depositadas poderia também interferir, sendo esse considerado o terceiro fator. Por último, a espessura da placa moldada por compressão, de apenas 2,0 mm.

Embora o grau de cristalinidade não indique uma tendência da presença de pele e núcleo, observa-se na tabela 4.3.2.2.1 que para as amostras 1 a 8, as  $T_m$  das amostras de núcleo foram sempre superiores às amostras de pele, exceto para a amostra 9, em que as  $T_m$  de pele e núcleo foram iguais. Aqui há uma indicação de que o resfriamento ocorre mais lentamente no núcleo, e que essa região possui estruturas cristalinas mais refinadas. Por fim, no tópico 4.3.3 será discutido diferença entre os processos de moldagem.

### **4.3.3. Influência do processo de moldagem**

Comparando as Tabelas 4.3.2.1.1 e 4.3.2.2.1, nota-se que o grau de cristalinidade das amostras moldadas pelo processo de compressão é em geral ligeiramente superior ao de amostras injetadas. Esse comportamento era esperado em função da taxa mais lenta de resfriamento do processo de moldagem por compressão. Por outro lado, embora mais lento, o resfriamento nesse método é menos controlado do que o resfriamento no processo de injeção, provável razão pela qual a amostra 1 prensada apresentou grau de cristalinidade levemente superior quando injetado.

As conclusões sobre os ensaios de DSC podem ser resumidas por:

- i) O grau de cristalinidade das amostras 1, 2 e 7 confirmam que os polietilenos usados são de alta densidade.
- ii) A incorporação do negro de fumo causou a redução no grau de cristalização dos polietilenos para amostras injetadas.
- iii) O grau de cristalinidade das amostras nas extremidades é menor do que no centro das placas injetadas.
- iv) De um total de 27 amostras avaliadas, alterações ao longo da espessura (efeito pele-núcleo) foram observadas para 17 amostras considerando % de cristalinidade e para 25 amostras considerando a temperatura de fusão.
- v) O grau de cristalinidade das amostras prensadas tende a ser superior ao de amostras injetadas.

As diferenças entre métodos de processamento, pele e núcleo e centro e extremidade de placas injetadas indicaram que possa haver diferença de condutividade elétrica entre peças moldadas por injeção em posições distintas, devido às variações de tensões de cisalhamento e taxas de resfriamento em cada uma dessas partes.

#### **4.4 Análises de MOLP**

Buscando ainda identificar diferenças na morfologia das placas moldadas por injeção em regiões de centro e extremidade e placas moldadas por compressão, foram preparados filmes de 15  $\mu\text{m}$  utilizando um micrótomo para posterior análise de microscopia ótica de luz polarizada. As amostras foram coletadas nas mesmas seções como feito para ensaios de DSC. As imagens das amostras sem negro de fumo são mostradas nas Figuras 4.4.1 a 4.4.6.

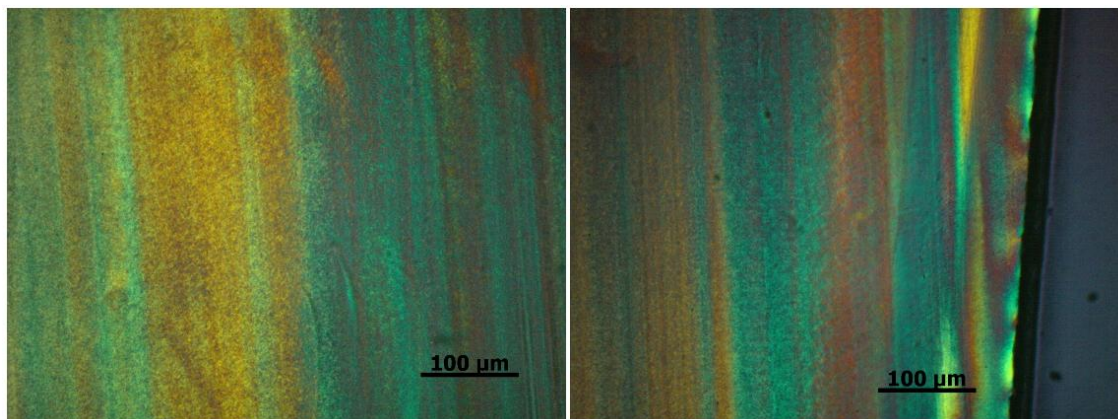


Figura 4.4.1. Imagens de MOLP de amostras I1CN e I1CP

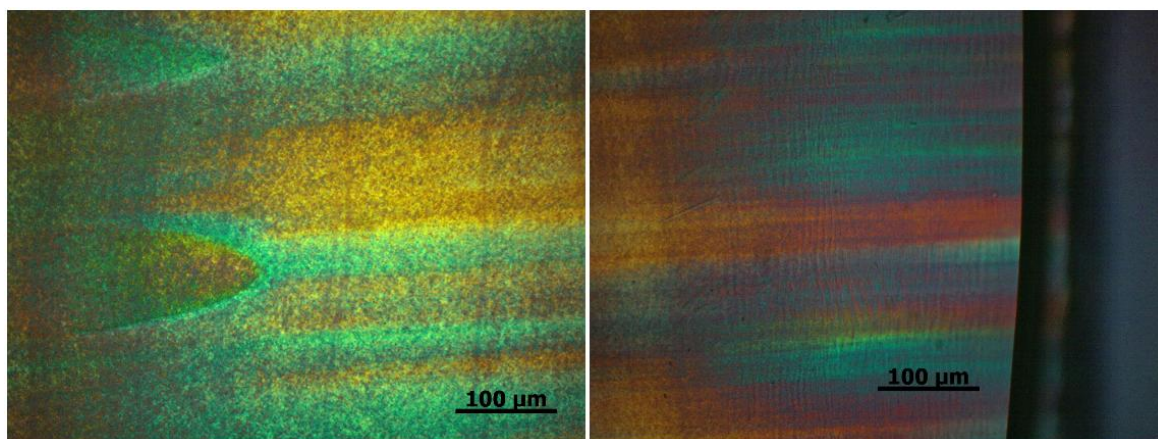


Figura 4.4.2. Imagens de MOLP de amostras I1EN e I1EP.

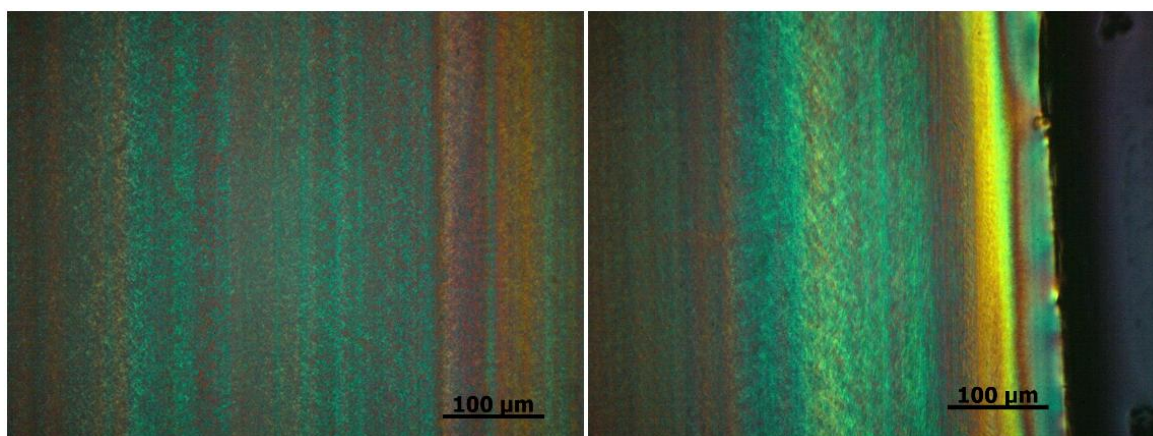


Figura 4.4.3. Imagens de MOLP de amostras I2CN e I2CP.

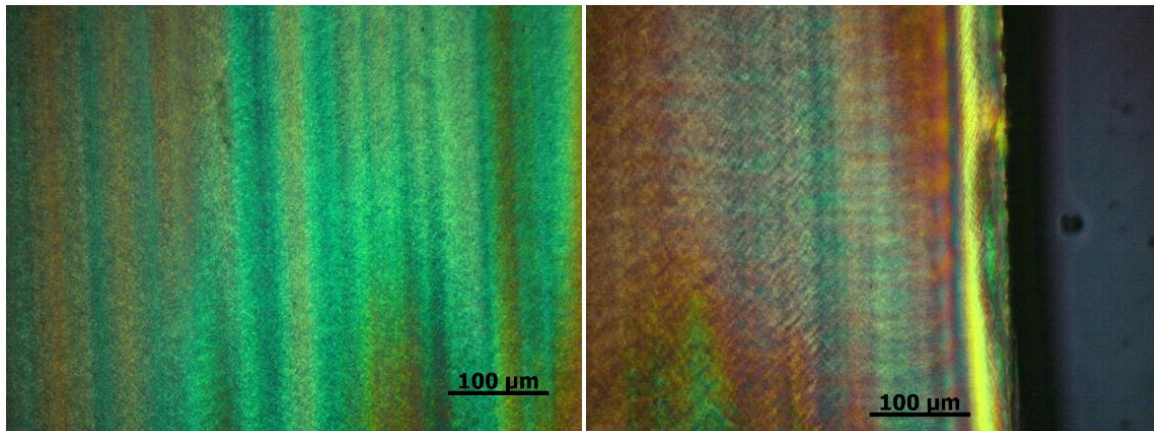


Figura 4.4.4. Imagens de MOLP de amostras I2EN e I2EP.

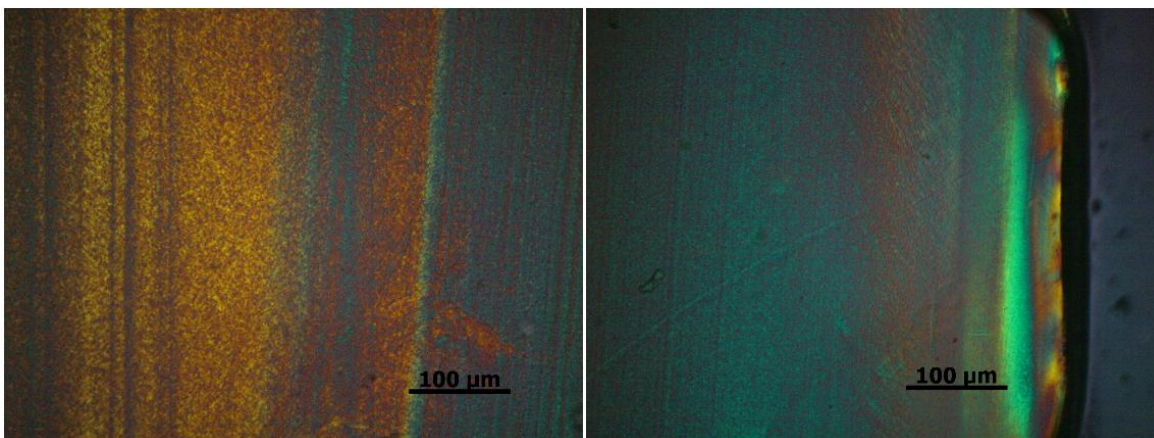


Figura 4.4.5. Imagens de MOLP de amostras I7CN e I7CP.

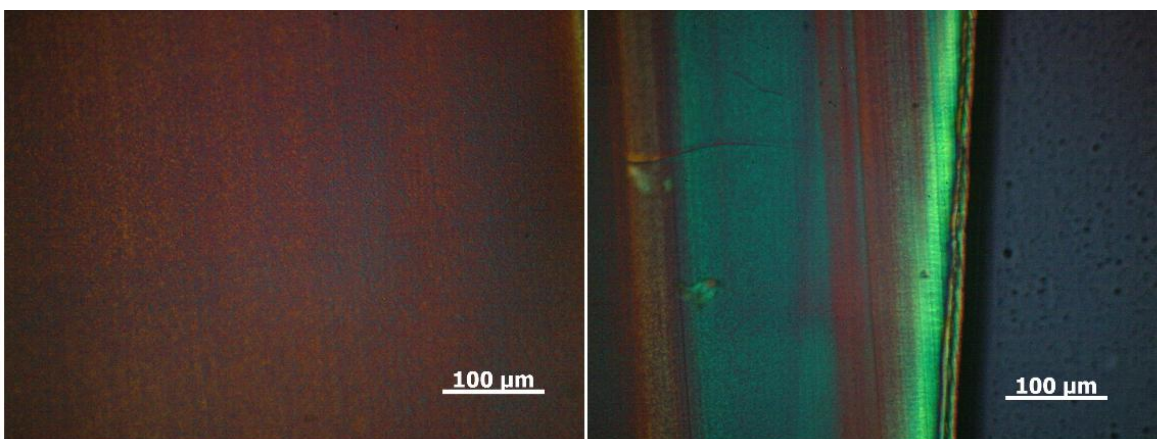


Figura 4.4.6. Imagens de MOLP de amostras I7EN e I7EP.

Para as amostras de polietilenos sem negro de fumo, observa-se comportamento óptico de sistemas cristalinos, com um número grande de esferulitos formados de tamanhos pequenos, típicos para matrizes de polietileno de alta densidade.

Nas imagens I2CP e I7CP, nota-se que há uma tendência à formação de cristais maiores no núcleo do que na pele, conforme mostrado nas imagens 4.4.7 e 4.4.8. O motivo para essa diferença morfológica pode estar relacionado à presença do PE 2 (GM9450F), que possui maior viscosidade que o BS002W. Devido à sua alta viscosidade, o material pode não ter tido energia térmica suficientemente grande para formação de cristais maiores assim que resfriado na parede do molde. Nota-se que na extremidade direita da figura 4.4.7 há menor presença de cristais quando comparado à região central. De forma semelhante, na figura 4.4.8 uma frequência mais alta de cristais é observada na região do núcleo (à esquerda na foto) do que na pele (à direita).

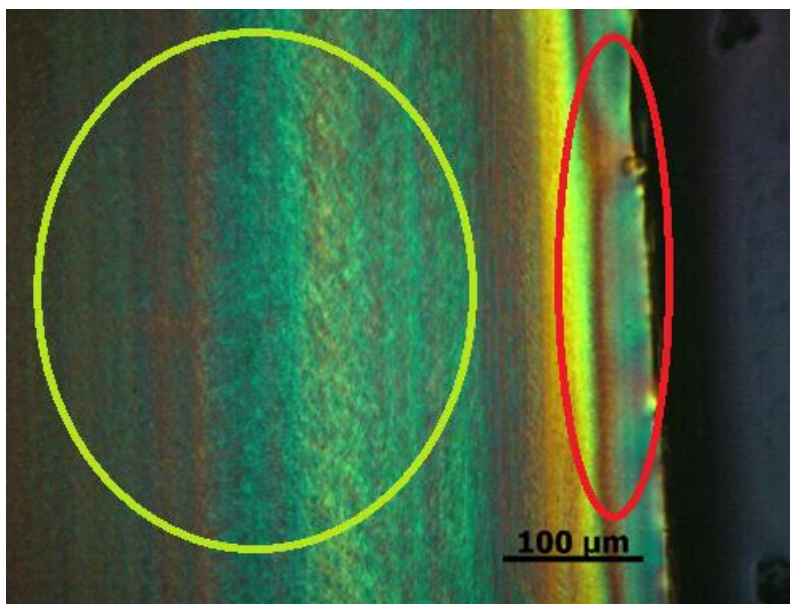


Figura 4.4.7. Amostra I2CP. Região com maior frequência de cristais maiores em verde (núcleo), com regiões menos frequência de cristais em vermelho (pele).

Esses resultados são coerentes com os resultados de DSC, indicando que embora não muito evidentes, pode haver uma diferenciação entre as morfologias da pele e núcleo de corpos de prova injetados.

Esse comportamento não foi observado para as amostras I2EP e I7EP, provavelmente como consequência de dois aspectos do processo de injeção: *i)* a taxa de resfriamento mais rápida na extremidade da cavidade do molde, onde além da parede superior e inferior há paredes nas laterais para troca de calor, e *ii)* o fato da massa fundida chegar na extremidade do molde já em temperaturas mais baixas do que na região central, dificultando crescimento de grãos no interior da peça.

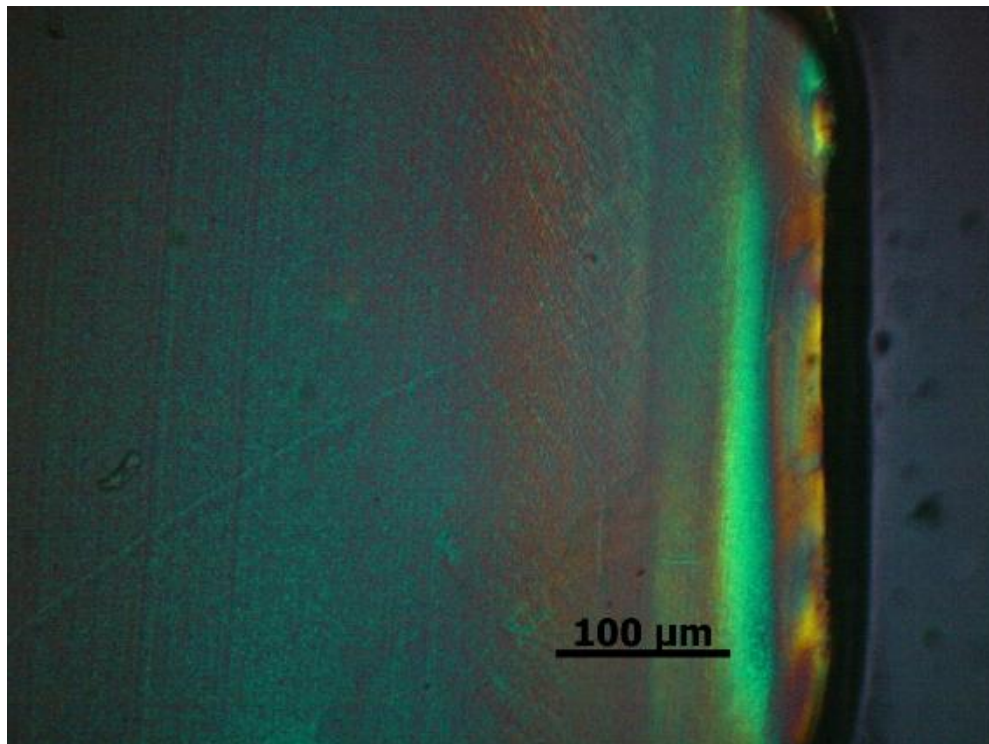


Figura 4.4.8. Ampliação da imagem de MOLP da amostra I7CP.

Para as amostras prensadas o efeito pele núcleo não foi observado, como era esperado. Núcleos e peles das amostras 1, 2 e 7 são mostrados nas figuras 4.4.8 a 4.4.10.

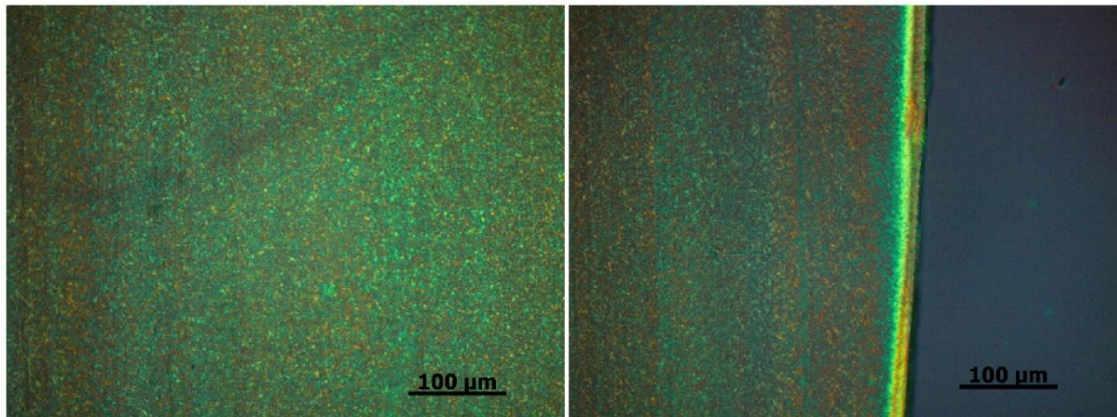


Figura 4.4.9. Imagens de MOLP de amostras P1N e P1P.

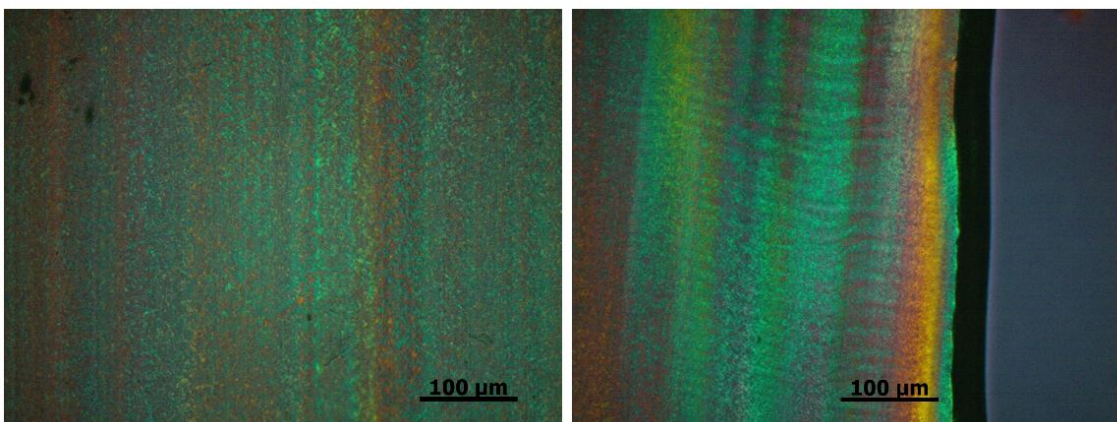


Figura 4.4.10. Imagens de MOLP de amostras P2N e P2P.

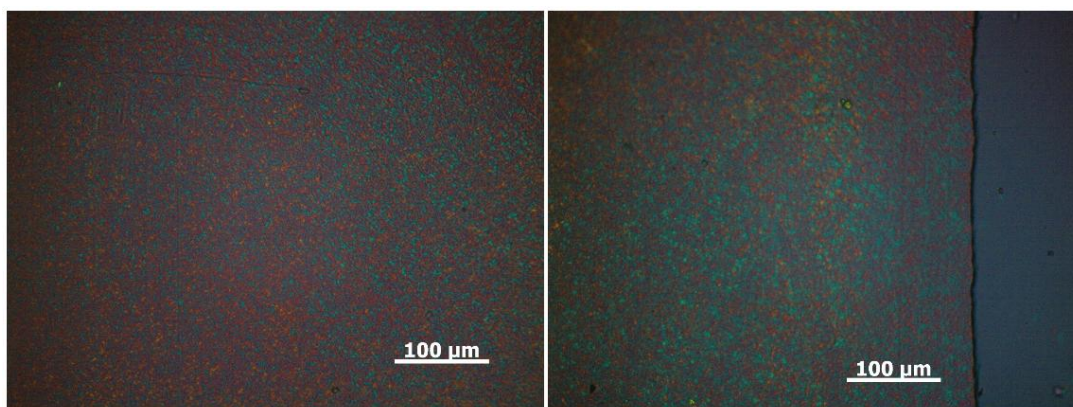


Figura 4.4.11. Imagens de MOLP de amostras P7N e P7P.

Tentou-se obter imagens de MOLP das amostras dos compósitos com negro de fumo, no entanto não foi possível. Devido ao alto teor de NF, as amostras tornam-se rígidas e quebradiças, sendo inviável a preparação de filmes de espessura inferior à 15  $\mu\text{m}$ . Mesmo para filmes coletados com essa espessura, devido ao alto teor de NF, a passagem de luz foi totalmente impedida. Buscou-se imagens com luz polarizada e luz normal, no entanto observou-se apenas um filme preto, totalmente opaco, conforme mostrado na Figura 4.4.8.

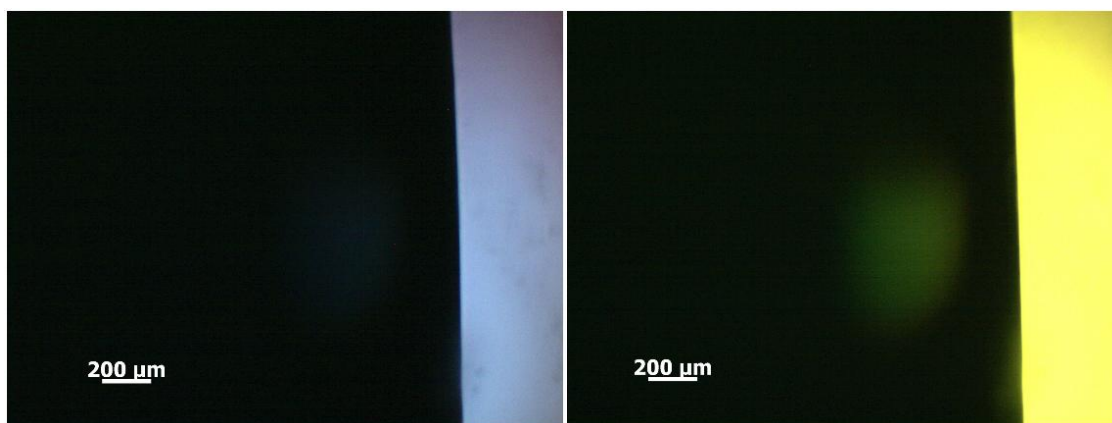


Figura 4.4.12. Imagens de MOLP de amostras I9C com luz polarizada e luz normal.

A mancha amarelada mais pronunciada na imagem da direita na Figura 4.4.8 trata-se de um efeito ótico da luz na lente do microscópio. Essa mancha visível em todas as amostras opacas analisadas com luz normal no mesmo local. Embora com base na análise de MOLP não seja possível concluir se há alguma diferença de morfologia entre pele e núcleo, a imagem de um filme de 15  $\mu\text{m}$  totalmente opaco aponta na direção de que a dispersão dos NF na matriz foi obtida.

#### 4.5 Avaliação da condutividade elétrica das amostras injetadas e prensadas

Buscando avaliar o comportamento elétrico das amostras moldadas por injeção e compressão, foram realizados ensaios de resistividade elétrica superficial no medidor de resistividade de bancada, conforme norma ASTM D257. Por conta do teor de negro de fumo estar acima do sugerido na ficha técnica dos dois NFCs, era esperado que todos os compósitos apresentassem comportamento de polímeros dissipadores estáticos. A Tabela 4.5.1 apresenta os resultados de resistividade elétrica obtidos em  $\Omega.cm$ .

Tabela 4.5.1. Resultados de ensaios de resistividade superficial.

<b>Amostra</b>	<b><math>\rho_s</math> (<math>\Omega.cm</math>) / Compressão</b>	<b><math>\rho_s</math> (<math>\Omega.cm</math>) / Injeção</b>
1	$1,0 \times 10^{17}$	$5,6 \times 10^{16}$
2	$7,8 \times 10^{15}$	$5,6 \times 10^{16}$
3	$3,6 \times 10^5$	$1,4 \times 10^6$
4	$2,1 \times 10^5$	$1,8 \times 10^{12}$
5	$1,1 \times 10^5$	$1,6 \times 10^6$
6	$2,8 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{12}$
7	$7,4 \times 10^{15}$	$9,3 \times 10^{17}$
8	$7,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$
9	$2,6 \times 10^6$	$1,3 \times 10^{12}$

Importante destacar que, por se tratar de valores analisados em ordem de grandeza, a tabela não apresenta desvios padrões, uma vez que eles mostrariam desvios de ordens muito elevadas para todas as amostras. Por apresentar uma queda muito acentuada uma vez que a percolação ocorre, estamos buscando variações de ordens de grandezas entre as amostras, de forma que valores como  $1,0 \times 10^{17} \Omega.cm$  ou  $7,8 \times 10^{15} \Omega.cm$ , na prática, apresentam comportamento elétrico

isolante. Para tanto, são considerados para o estudo apenas as faixas que seguem abaixo, na Tabela 4.5.2:

Tabela 4.5.2. Faixas de resistividade elétricas de interesse.

$\rho_s$ ( $\Omega.cm$ )	Comportamento elétrico
$\geq 10^{13}$	Isolante
$10^7 - 10^{13}$	Antiestático
$10^3 - 10^6$	Dissipador elétrico

A Tabela 4.5.3 apresenta os resultados exponenciais de resistividade elétrica das amostras moldadas por compressão e injeção. Os valores são os mesmos da Tabela 4.5.1, porém o exponencial permite observar mais claramente a diferença do comportamento elétrico das amostras obtidas. Nota-se que para todas as amostras carregadas com NFC, as amostras preparadas por compressão apresentaram menor resistividade elétrica do que quando moldadas por injeção. Nota-se claramente também que as amostras 4, 6 e 9, preparadas com o NF Ensaco 350G, apresentaram comportamento de materiais antiestáticos quando injetadas, e por isso foram destacadas em vermelho na tabela.

Tabela 4.5.3. Resultado exponencial de resistividade superficial de amostras 1 a 9.

Amostra – NF	Método de moldagem	
	$\rho_s$ / Compressão (exp, $\Omega.cm$ )	$\rho_s$ / Injeção (exp, $\Omega.cm$ )
1	$17 \pm 1$	$16 \pm 1$
2	$15 \pm 2$	$16 \pm 1$
3 – Printex XE2-B	$5 \pm 1$	$6 \pm 1$
4 – Ensaco 350G	$5 \pm 1$	$12 \pm 1$
5 – Printex XE2-B	$5 \pm 1$	$6 \pm 1$
6 – Ensaco 350G	$5 \pm 1$	$12 \pm 1$
7	$15 \pm 1$	$17 \pm 2$
8 – Printex XE2-B	$5 \pm 1$	$6 \pm 1$
9 – Ensaco 350G	$6 \pm 1$	$12 \pm 1$

Observa-se que o processo de moldagem por compressão favoreceu a formação de redes de percolação para todas as amostras de compósitos, independentemente do grau de estruturação dos NFCs. Dessa forma, todas as amostras com NFC moldadas por compressão apresentaram comportamento de dissipador elétrico.

Amostras injetadas, por outro lado, apresentaram tendência de menor condutividade, em especial as amostras preparadas com NFC menos estruturado, o Ensaco 350G. Para essas, a estrutura de rede de percolação não foi formada no estado sólido e o comportamento de dissipador elétrico não foi alcançado. O comportamento obtido para amostras 4, 6 e 9 foi de material antiestático. As amostras injetadas preparadas com Printex XE2-B, mais estruturado, apresentaram formação de rede de percolação e comportamento de dissipador elétrico, porém a resistividade elétrica foi superior quando comparada à das amostras prensadas.

Embora não tenha sido possível pelas análises de TGA, DSC e MOLP identificar a presença de diferenças significativas de teor de NFC e de cristalinidade ao longo da espessura das amostras, a formação de uma região superficial (pele) com características menos condutivas seria uma possível explicação para as diferenças entre mesmas amostras moldadas por processos distintos.

No ensaio adicional de resistividade superficial com equipamento portátil (canetinha), notou-se em geral que amostras injetadas apresentam resistividade inferior nas extremidades das placas tipo casinha, conforme mostrado na figura 4.5.1. A Figura 4.5.1 mostra que para uma mesma placa injetada do tipo casinha, a região da extremidade apresenta resistividade elétrica de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ , enquanto a região central os valores são da ordem de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ .



Figura 4.5.1. Resistividade elétrica de amostra 3, mostrado resistividade elétrica de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  na extremidade (foto à esquerda) e  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  no centro (foto à direita).

A fim de aprofundar o estudo de resistividade elétrica e entender a origem das diferenças observadas, foram feitas análises adicionais com os corpos de prova tipo casinha injetados. Dois tratamentos térmicos foram realizados: recozimento das amostras injetadas em estufa na temperatura  $T_c$  ( $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ), por 40 minutos, a fim de remover tensões residuais e permitir a total cristalização; recozimento em estufa, mantendo-as em  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (acima de  $T_m$ ) também por 40 minutos. Nesses dois métodos as placas foram posteriormente resfriadas a temperatura ambiente sobre a bancada. Um terceiro e último teste realizado, sem tratamento térmico, consistiu na remoção com estilete da camada superficial das placas para avaliar a condutividade no núcleo. Em função da deformação das peças após fusão e de ser necessária análise pontual das amostras com superfície removida com estilete, os

resultados apresentados foram todos obtidos usando o medidor de resistividade portátil. Como referência, os valores iniciais medidos nas peças injetadas são apresentados na segunda coluna da tabela 4.5.4.

Tabela 4.5.4. Resultados de placas injetadas tipo casinha após tratamentos térmicos de recozimento e remoção da pele.

Amostra	$\rho_s$ (exp, $\Omega.cm$ )			
	Inicial	Recozimento em Tc 110°C	Recozimento em 140°C	Remoção de pele
3 – Printex XE2-B	6 ± 1	6 ± 1	5 ± 1	5 ± 1
4 – Ensaco 350G	12 ± 1	12 ± 1	5 ± 1	6 ± 1
5 – Printex XE2-B	6 ± 1	6 ± 1	5 ± 1	5 ± 1
6 – Ensaco 350G	12 ± 1	12 ± 1	5 ± 1	6 ± 1
8 – Printex XE2-B	6 ± 1	6 ± 1	5 ± 1	5 ± 1
9 – Ensaco 350G	12 ± 1	12 ± 1	5 ± 1	6 ± 1

As placas tipo casinha que foram recozidas em Tc por 40 minutos não apresentaram variação de resistividade elétrica. Isso indica que processos de relaxação que devem ter levado à remoção de tensões residuais e possível orientação preferencial das cadeias poliméricas não possibilitou a organização dos agregados de NF Ensaco 350G em uma rede percolada, necessária para que houvesse aumento na condutividade elétrica.

Já todas as placas tipo casinha que foram aquecidas acima de Tm, à 140°C por 40 minutos apresentaram baixa resistividade elétrica e valores semelhantes à quando foram moldadas por compressão. Isso indica que a estruturação do processo de injeção foi totalmente perdida após o tratamento térmico, e no estado fundido foi possível a formação de redes percoladas de NFC. Como consequência, todas as amostras apresentaram aumento na condutividade e foram altamente deformadas devido à fusão total das amostras.

Os resultados obtidos para os diferentes tratamentos térmicos indicam que a estruturação obtida durante o processo de injeção está diretamente relacionada com o comportamento elétrico das amostras.

Para comprovar a existência de uma região superficial (pele) de menor condutividade, todas as amostras dos compósitos tiveram parte de suas superfícies removidas e suas resistividades elétricas medidas com medidor de resistividade portátil. Notou-se então que a resistividade elétrica no interior da peça (núcleo) foi inferior do que na superfície (pele) para todas as amostras, conforme apresentado na última coluna da Tabela 4.5.3. As fotos na Figura 4.5.2 mostram esse comportamento, em que à esquerda observa-se a medida na superfície não alterada, com comportamento de material antiestático. Por fim, à direita, a medida de resistividade no núcleo, com comportamento de dissipador estático.

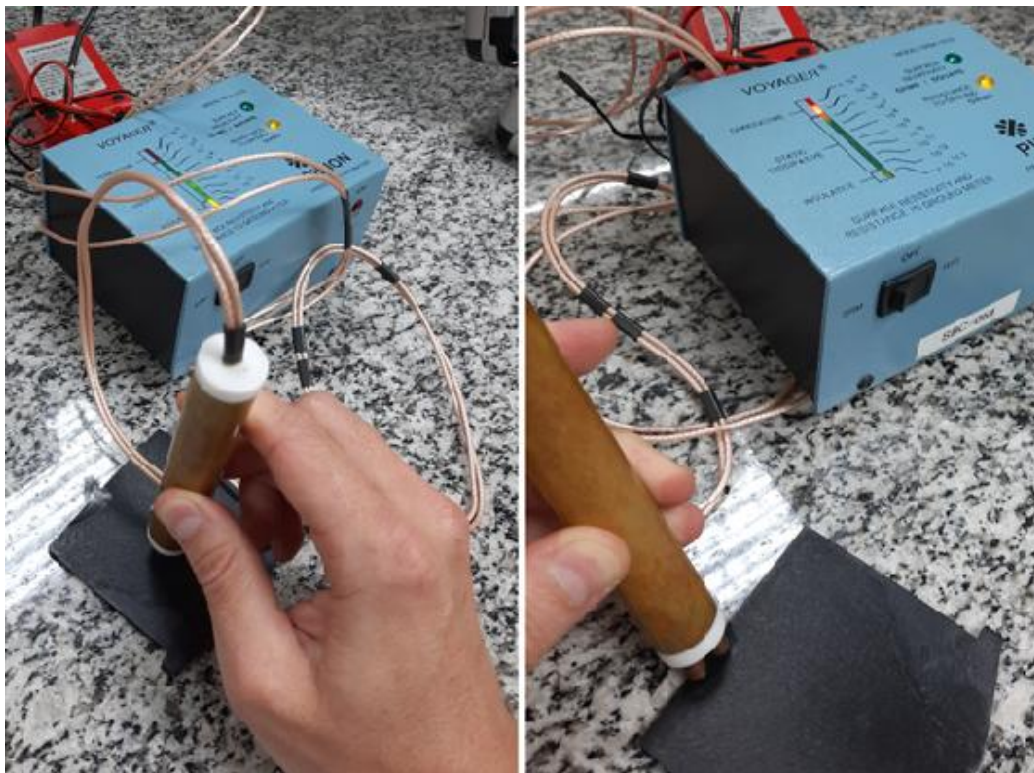


Figura 4.5.2. Diferença de resistividade observada entre pele e núcleo.

Como as análises de DSC e TGA não apresentaram indícios de variações muito significativas de cristalinidade ou de teor de NFC ao longo da espessura das amostras, outros fatores necessitam ser considerados para se compreender o comportamento elétrico observado. Uma possível hipótese é a presença de diferentes níveis de orientação molecular e dos agregados de NFC ao longo da espessura das amostras injetadas. Durante o preenchimento do molde de injeção, os níveis de tensão são máximos próximos à parede, levando a uma orientação preferencial das cadeias poliméricas e dos agregados de NFC; a parede do molde, por estar em temperatura inferior ao da massa polimérica possibilita um rápido resfriamento do material em contato com ela. O comportamento reológico predominantemente elástico dos compósitos com NFs indica que esses materiais apresentam tempos de relaxação significativos e, portanto, essa orientação devido ao fluxo pode ser mantida na peça final injetada. Essa orientação tende a ser maior na região superficial, já que essa pele orientada formada atua como isolante térmico, possibilitando que o núcleo seja resfriado mais lentamente, em condições quase quiescentes. Essa orientação da região superficial pode aumentar a distância entre os agregados de NF, impedindo a formação de uma rede percolada nessa região; esse efeito é mais pronunciado para o NF Ensaco 350G, de menor estruturação. Dessa forma, em função da maior área superficial e maior estruturação, mesmo com essa possível orientação das cadeias poliméricas e dos agregados em placas injetadas, os compostos com Printex XE2-B apresentam comportamento de dissipador estático, enquanto os compostos preparados com Ensaco 350G apresentam apenas comportamento antiestático.

Quando recozidas à 110°C por 40 min, espera-se que o processo de relaxação das cadeias poliméricas possa ter ocorrido, levando a um rearranjo molecular e perda da orientação proveniente da injeção. No entanto, a alta viscosidade da matriz nessa temperatura não deve ter permitido que os agregados de NFC pudessem se reorganizar, e por conta disso as amostras preparadas com NF Ensaco 350G permaneceram com comportamento antiestático após o

recozimento. O aumento da temperatura de tratamento térmico permitiu esse rearranjo e, nesse caso, todas as amostras de compósitos apresentaram comportamento de dissipador elétrico.

A orientação dos agregados de NFC na superfície ser um fator de interferência na formação da rede de percolação é uma provável explicação para o fenômeno mostrado na Figura 4.5.1, em que a extremidade da placa apresenta maior condutividade do que o centro.

Com essas evidências indicando diferença de morfologia entre pele e núcleo e não sendo possível concluir isso através das análises de MOLP, DSC ou TGA, a superfície de fratura das amostras foi observada por MEV, visando avaliar diferenças entre amostras e suas morfologias ao longo da espessura.

#### **4.6 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Placas injetadas tipo casinhas dos compósitos com NF foram criogenicamente fraturadas e a seção transversal foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Em função do cenário de pandemia de COVID-19 não foi possível acompanhar a realização desses ensaios, e por esse motivo nem todas as imagens obtidas estão devidamente padronizadas.

As imagens das seções transversais completas mostram a tendência de formação de pele. Especificamente para as amostras 3 e 6, nota-se uma delaminação da pele que ocorreu no momento da fratura criogênica. Essa pele está destacada por círculos vermelhos nas Figuras 4.6.1 e 4.6.2.

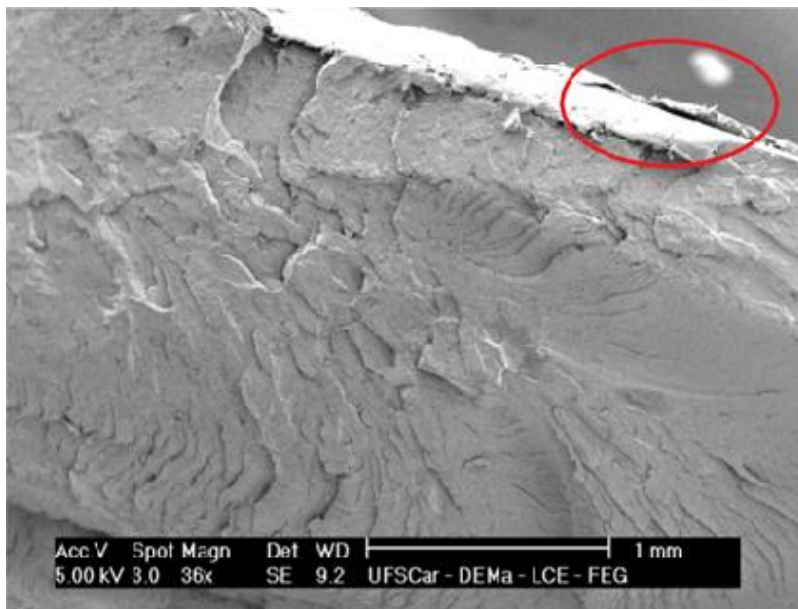


Figura 4.6.1. Imagem de MEV da seção transversal da amostra 3, com a pele delaminada na parte superior da imagem.

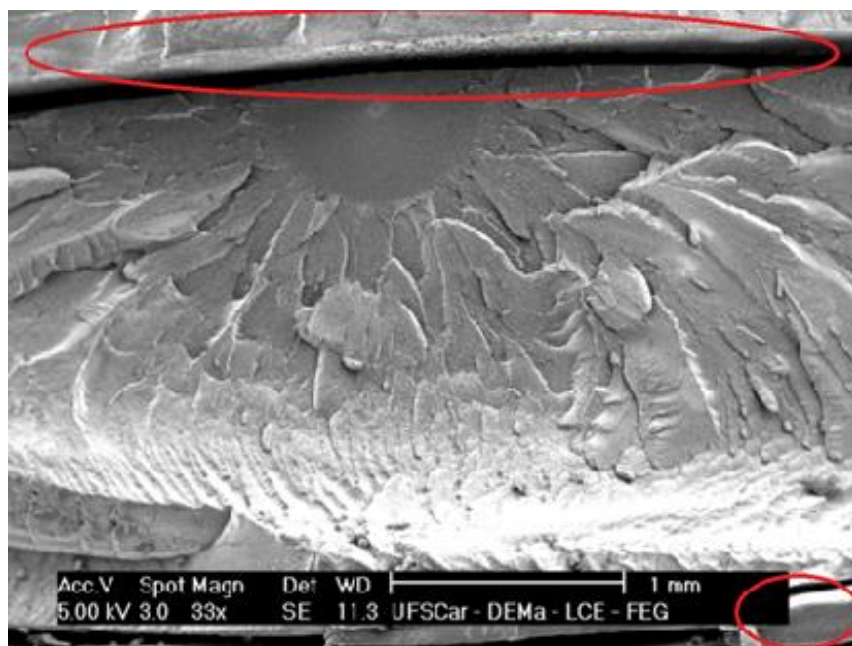


Figura 4.6.2. Imagem de MEV da seção transversal da amostra 6, com a pele delaminada na parte superior e inferior da imagem.

Embora a amostra 4 não apresente uma pele tão claramente quando as amostras 3 e 6, é possível observar marcas, como se fossem interfaces, entre a região do núcleo e pele da amostra. Essas são mostradas na Figura 4.6.3, destacadas por círculos vermelhos novamente.

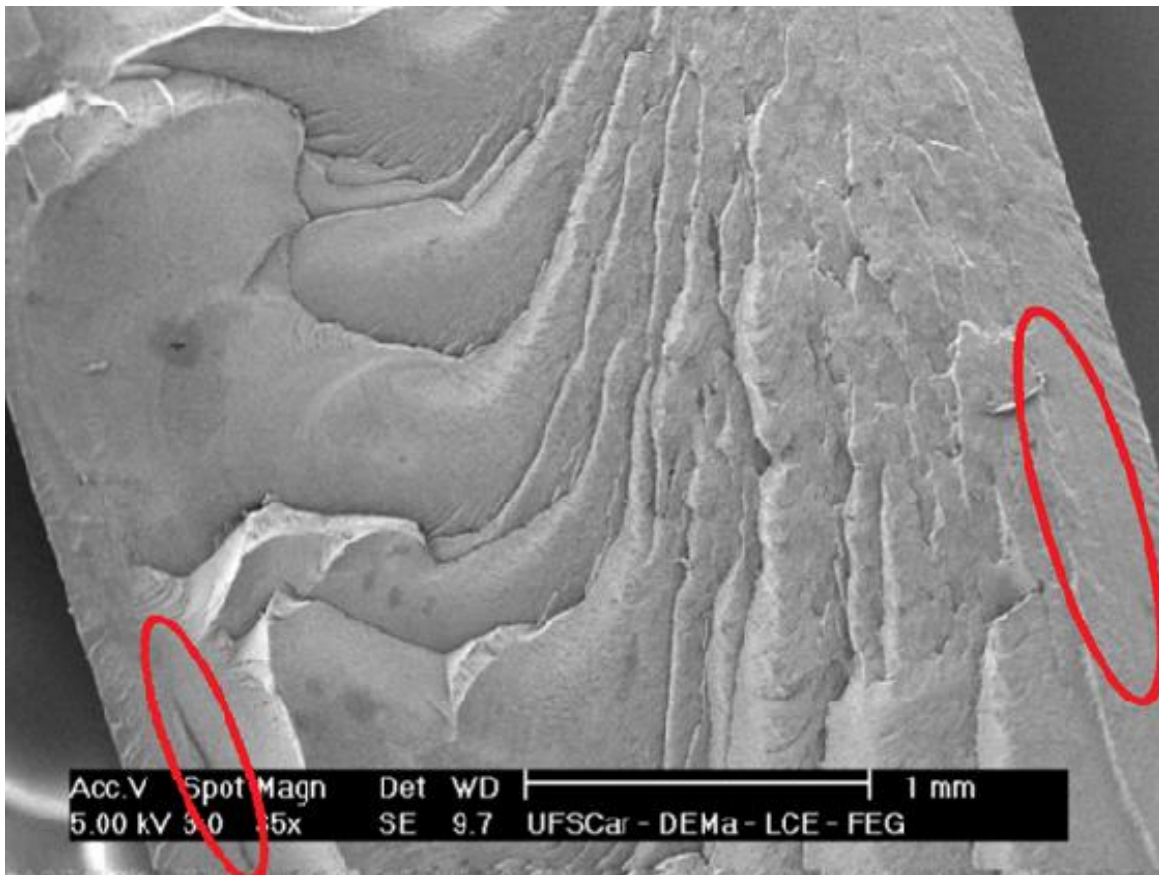


Figura 4.6.3. Imagem de MEV da seção transversal da amostra 4, com fendas indicando início de separação entre pele e núcleo.

Nota-se também que, em geral, todas as amostras apresentaram fratura dúctil no centro, confirmando que mesmo com o resfriamento em nitrogênio líquido não foi possível atingir a temperatura de transição vítrea do polietileno, em cerca de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Micrografias com maiores aumentos de regiões de centro e pele também foram obtidas buscando analisar a dispersão do NF na matriz polimérica e eventuais diferenças entre a organização das partículas nos compósitos injetados. Essas imagens são mostradas abaixo nas Figuras 4.6.4 a 4.6.7. Nas imagens, a fim de facilitar o entendimento, alguns poucos agregados de NFC são circunscritos em vermelho, porém pode-se ver muitos em todas elas.

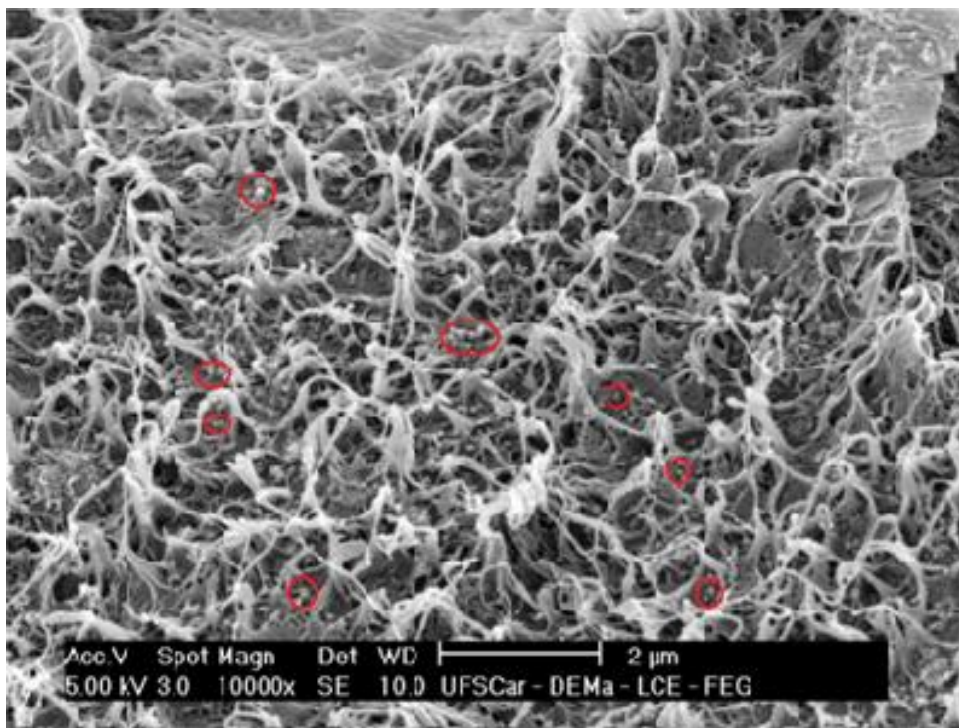


Figura 4.6.4. Micrografia de MEV da de região da pele da amostra 3.

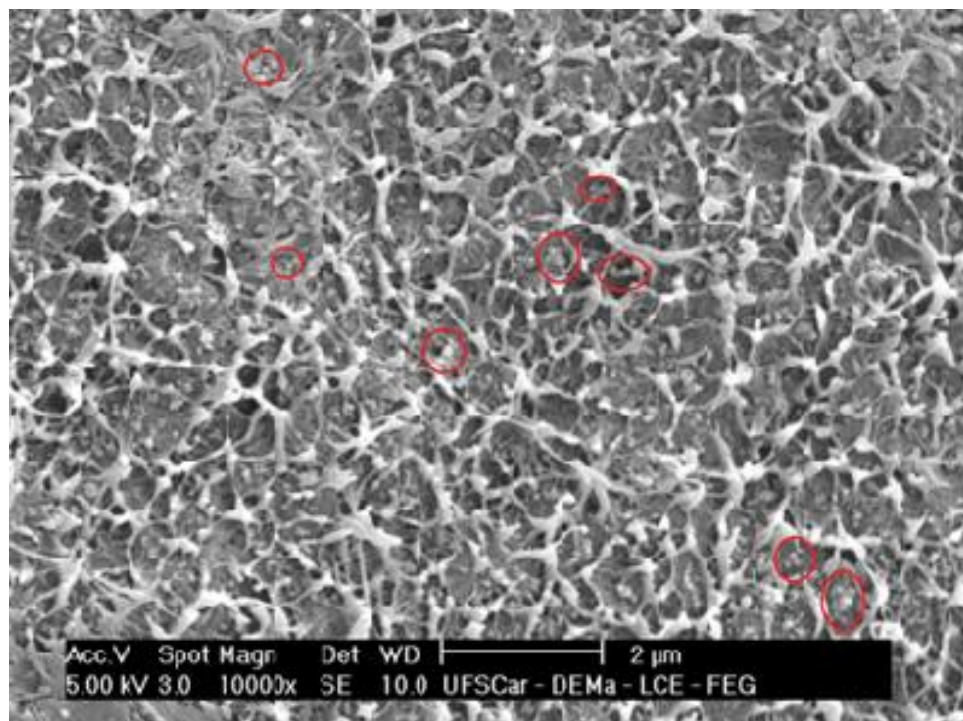


Figura 4.6.5. Micrografia de MEV da região da pele da amostra 4.

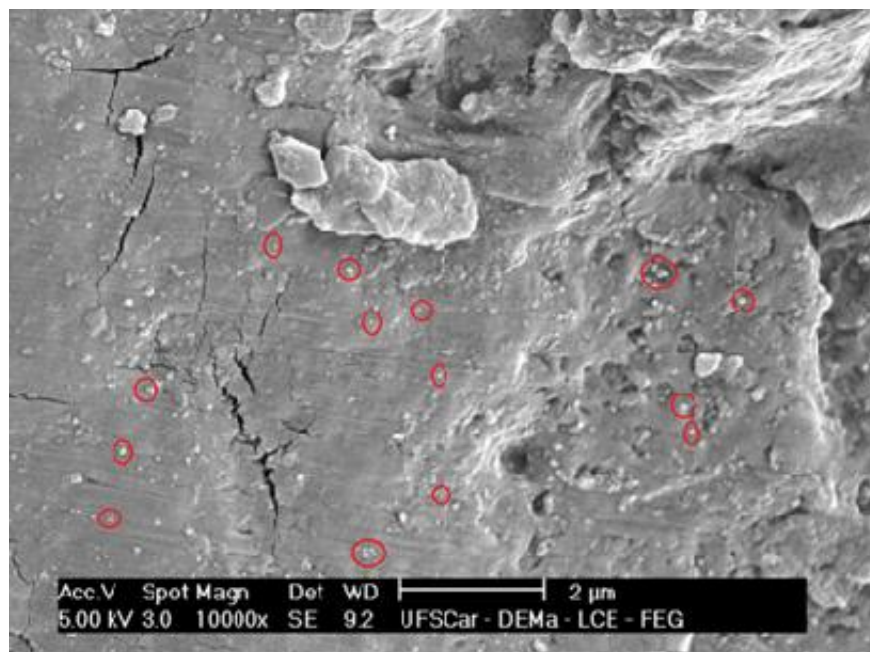


Figura 4.6.6. Micrografia de MEV da região do núcleo da amostra 3.

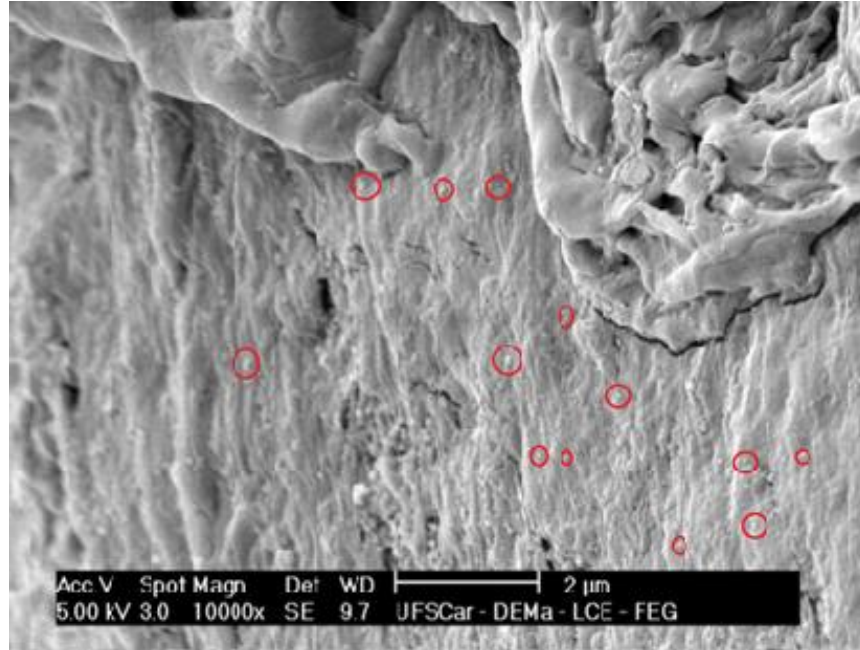


Figura 4.6.7. Micrografia de MEV da região do núcleo da amostra 4.

As micrografias de MEV indicam que alta dispersão dos agregados NFC foi conseguida no processo de extrusão. Infelizmente não foi possível obter pelas imagens de MEV diferenças significativas que possam justificar a formação ou não formação das redes de percolação.

Buscando ainda avaliar a influências das cargas condutivas no comportamento mecânico das matrizes poliméricas, foram conduzidos ensaios de tração uniaxial.

#### **4.7 Avaliação do comportamento mecânico sob tração**

Para avaliar a resistência à tração dos polietilenos e o efeito da incorporação do negro de fumo nessa propriedade, ensaios mecânicos de tração de acordo com

a norma ASTM D638 foram realizados para amostras 1 a 9, e os resultados são apresentados abaixo.

Primeiramente, para amostras de polietilenos puros 1, 2 e 7 as curvas de tensão-deformação são mostradas na Figura 4.7.1. Nota-se que a amostra 7 possui comportamento intermediário às amostras 1 e 2, como era esperado. Observa-se também que a amostra 2 apresentou menor alongamento entre as amostras, com um resultado inferior inclusive ao informado na ficha técnica desse material, cerca de 80%. Acredita-se que por conta da dificuldade de processamento desse material moído, vazão baixa, e inclusive aparência do filamento levemente amarelado, ocorreu degradação desse material em algum grau durante o processo de extrusão, e daí a redução significativa na deformação de ruptura.

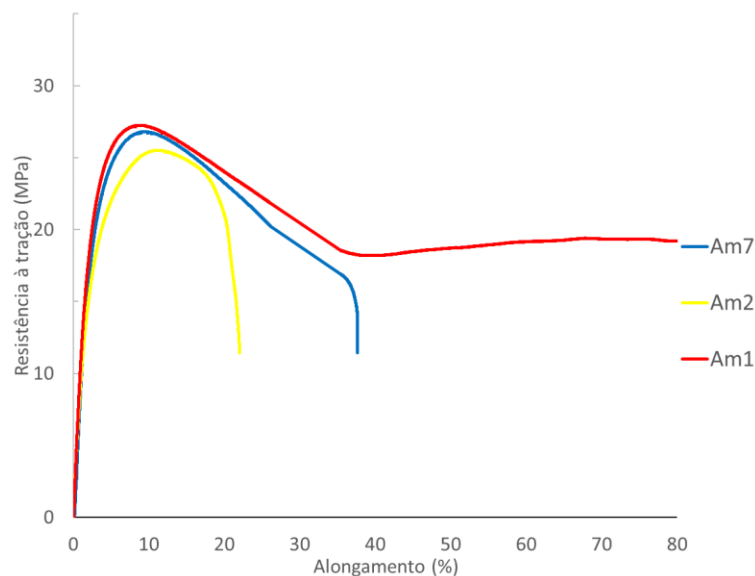


Figura 4.7.1. Curvas de tensão-deformação das amostras 1, 2 e 7.

A incorporação de partículas de NFC Printex XE2-B e Ensaco 350G, independentemente da matriz polimérica usada como referência, promoveu um aumento do módulo e na resistência à tração. Isso era esperado, uma vez que

diversos relatos da literatura [11] apontam as cargas inorgânicas, entre elas o NFC, como um agente de reforço para materiais poliméricos.

As Figuras 4.7.2 a 4.7.4 apresentam as curvas de tensão-deformação para os compósitos com os NFC e suas respectivas matrizes poliméricas puras. Os resultados são muito semelhantes e não permitem grande aprofundamento em relação à influência maior ou menor de um NF em relação à estruturação formada e sua influência no comportamento mecânico sob tração.

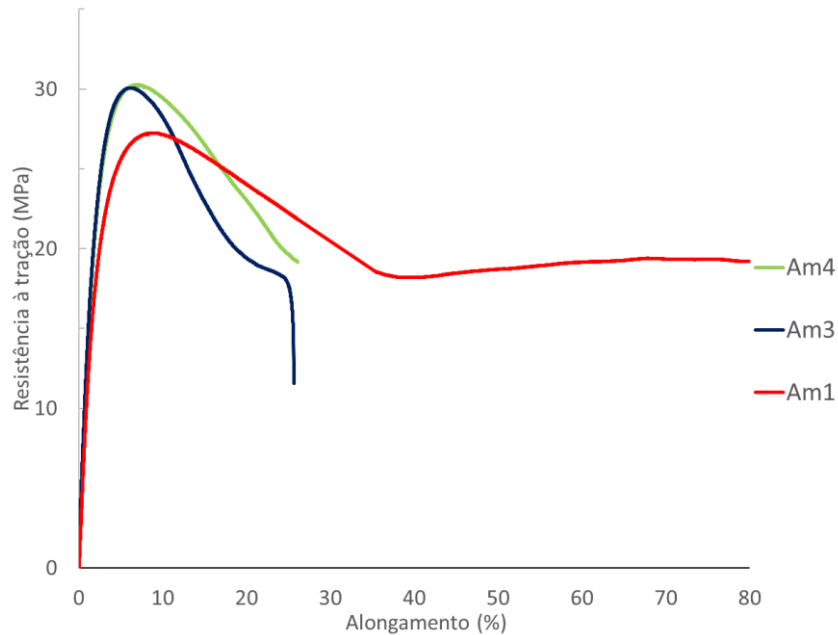


Figura 4.7.2. Curvas de tensão-deformação das amostras 1, 3 e 4.

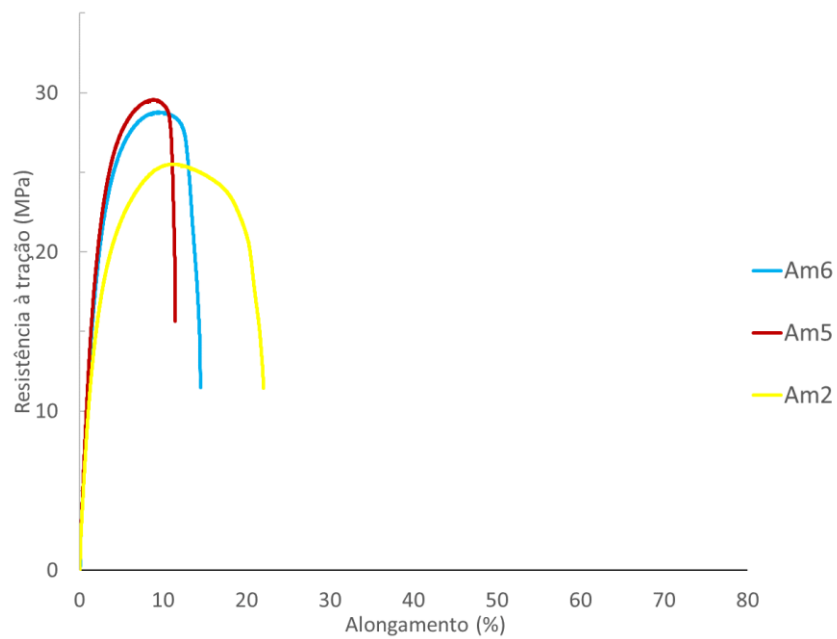


Figura 4.7.3. Curvas de tensão-deformação das amostras 2, 5 e 6.

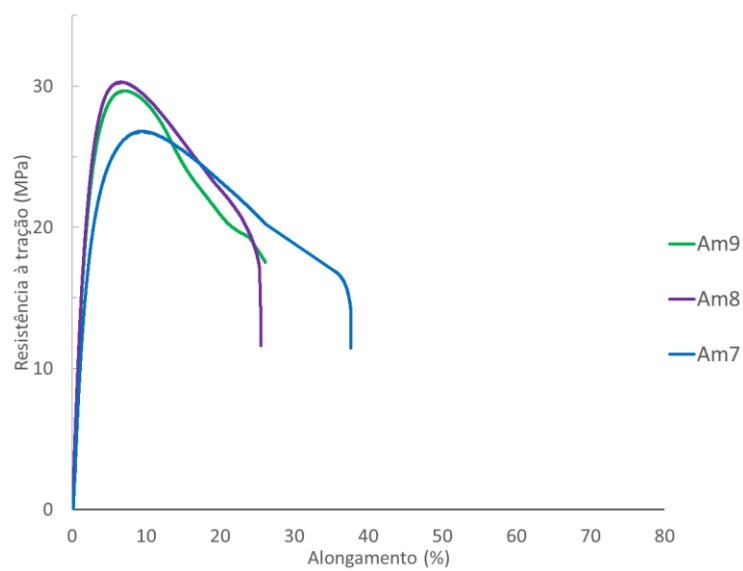


Figura 4.7.4. Curvas de tensão-deformação das amostras 7, 8 e 9.

Os resultados de resistência à tração no escoamento, módulo de tração e alongamento na ruptura são apresentados na tabela 4.8.1.

Tabela 4.7.1. Valores de módulo e resistência à tração das amostras 1 a 9.

<b>Amostra</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Módulo de tração (0,05%-0,25%, MPa)</b>	<b>Alongamento na Ruptura (%)</b>
1	27,0 ± 0,4	1598,7 ± 183,9	97,8 ± 15,7
2	24,9 ± 0,5	1487,6 ± 162,9	22,6 ± 1,6
3	29,9 ± 0,3	2214,1 ± 321,1	28,5 ± 5,2
4	30,4 ± 0,2	2955,7 ± 365,0	39,8 ± 18,3
5	29,2 ± 0,3	1977,2 ± 228,5	10,8 ± 0,7
6	28,4 ± 0,5	2051,8 ± 116,8	12,9 ± 0,8
7	26,8 ± 0,1	2050,2 ± 352,9	35,2 ± 2,3
8	29,9 ± 0,3	2430,5 ± 274,2	26,6 ± 3,6
9	29,2 ± 0,2	2450,2 ± 623,2	27,3 ± 1,1

Como esperado e evidenciado em bibliografia referenciada [11], para todos os casos, a incorporação dos negros de fumo aumentou o valor de resistência e módulo de tração, e reduziu a tenacidade dos materiais, representada pelo alongamento na ruptura.

Poderia se esperar que, por conta da rede de percolação mais coesa evidenciada nos ensaios de reometria em regime oscilatório e pela própria condutividade das amostras preparadas com Printex XE2-B (3, 5 e 7), essas estruturas apresentariam maiores valores de resistência e módulo de tração. No entanto, isso não pode ser confirmado por conta da variação nos resultados obtidos.



## 5 CONCLUSÕES

Foram obtidas nove formulações diferentes através de extrusão de rosca dupla, das quais três eram compostas apenas por PEADs de diferentes índices de fluidez e seis compósitos obtidos com teores constantes de dois negros de fumo condutivos (NFCs) com diferentes níveis de estruturação (Printex XE2-B e Ensaco 350G). Esses materiais foram conformados através de moldagem por injeção e compressão e a correlação entre estrutura-propriedade-processamento foi analisada, com o enfoque de se compreender o comportamento elétrico desses materiais, utilizados para a produção de bocal de tanque de combustível.

As amostras de PEADs puros apresentaram comportamento elétrico isolante, independentemente do método de preparação utilizado. Todas as amostras contendo NFCs apresentaram comportamento elétrico de dissipadores estáticos quando preparadas pelo método de moldagem por compressão. Apenas amostras preparadas com o negro de fumo de maior estruturação (Printex XE2-B) apresentaram comportamento de dissipadores estáticos quando moldadas pelo processo de injeção. Moldadas por esse mesmo método, as amostras com NFC Ensaco 350G apresentaram comportamento de isolante elétrico.

Ensaio de TGA e DSC não demonstraram a obtenção de variações significativas de teor de NFC ou cristalinidade ao longo da espessura das amostras injetadas. A técnica de MOLP também não permitiu a visualização de uma diferenciação entre a região superficial (pele) e central (núcleo), devido ao alto teor de NFC, material de altíssima absorção de luz.

Por outro lado, os resultados de reometria em regime oscilatório indicam que compósitos aditivados com o NFC Printex XE2-B apresentam indícios mais claros de formação de redes percoladas do que àqueles obtidos com Ensaco 350G, indicando a importância da estruturação do NFC para o ancoramento molecular do PEAD.

Tratamentos térmicos de recozimento e remoção de camadas superficiais confirmaram a influência da moldagem por injeção na estruturação dos compósitos; uma possível orientação molecular e dos agregados de NFC na região superficial, juntamente com a menor estruturação do NFC Ensaco 350G podem explicar a formação de uma região superficial (pele) de menor condutividade. Apesar dos compósitos obtidos com o NFC Printex XE2-B também apresentarem menor condutividade elétrica quando conformados por injeção, em comparação com aqueles moldados por compressão, devido a sua maior estruturação, ainda assim foi possível obter comportamento de dissipador elétrico.

Em suma, os fatores críticos para que a percolação elétrica seja atingida, considerando os materiais e parâmetros estudados, são o método de moldagem (e, conseqüentemente, a morfologia obtida) e a estrutura das partículas de negro de fumo condutivo. Esses fatores podem ou não viabilizar a formação de estruturas em rede tridimensional. A viscosidade da matriz polimérica e seu grau de cristalinidade mostraram-se fatores de menor influência para a ocorrência do fenômeno da percolação elétrica.

## **6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

O trabalho abre duas possíveis frentes para estudo. A primeira seria um aprofundamento em parâmetros do processo de moldagem por injeção, buscando reduzir a orientação molecular e de agregados na superfície, reduzindo o efeito pele-núcleo e permitindo a obtenção de uma peça tão condutiva quanto a moldada pelo método de compressão; para isso seria necessário alterar parâmetros como temperatura do molde, temperatura do fundido, velocidade e pressão de injeção. Uma segunda frente seria um aprofundamento da análise morfológica utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (AFM), raios-X de alto (WAXS) e baixo (SAXS) ângulos, visando uma melhor caracterização dos agregados de NFC dispersos ao longo da matriz formando as redes de percolação.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Site ANFAVEA (<http://www.anfavea.com.br/>), consultado em janeiro de 2019.
- [2] Plastics – the Facts 2017. PlasticsEurope. Association of Plastics Manufacturers. 2017.
- [3] BILLMEYER JR, F.W. Textbook of Polymer Science. 3ª edição. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- [4] CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição. São Paulo: Editora Artliber, 2006.
- [5] AKCELRUD, L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. 1ª edição. Barueri: Editora Manole, 2006.
- [6] STRONG, A. B. Plastics: Materials and Processing. 1ª edição. New Jersey: Editora Prentice-Hall, 1996.
- [7] HALLIDAY, D.; RESNICK, R. Fundamentos da Física: Eletromagnetismo Vol 3. 8ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2009.
- [8] CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.
- [9] MARGOLIS, J.M. Conductive Polymers and Plastics. 1ª edição. London: Chapman and Hall, 1989.
- [10] RABELLO, M. De Paoli, M.A. Aditivação de Termoplásticos. 1ª edição. São Paulo: Editora Artliber, 2013.
- [11] ROTHON, R. N. Particulate-Filled Polymer Composites. 1ª edição. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1995.

- [12] DANNENBERG, E. M. Carbon Black: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed.; Vol 4. New York: Wiley-Interscience, 1978.
- [13] HUANG, J-C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology*, v. 21, p. 299–313, 2002.
- [14] ICBA Guia do Utilizador do Negro de Fumo. Associação Internacional do Negro de Fumo. Segurança, Saúde e Informação Ambiental, 2016.
- [15] PANTEA, D.; DARMSTADT, H.; KALIAGUINE, S.; ROY, C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science*, v. 217, p. 181–193, 2003.
- [16] LIANG, J-Z; YANG, Q-Q. Effects of carbon black content and size on conductive properties of filled high-density polyethylene composites. *Advanced Polymer Technology*, v. 37, p. 2238–2245, 2018.
- [17] SUN, D.; WEI, Y. Study of the conductive paths of carbon-black-filled polyethylene composites by the alternating-current impedance method. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, p. 3748–3752, 2008.
- [18] MATHER, P. J.; THOMAS, K. M. Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 401-407, 1997.
- [19] YUI, H.; WU, G.; SANO, H.; SUMITA, M.; KINO, K. Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene. *Polymer*, v. 47, p. 3599–3608, 2006.
- [20] Brochure: Imerys Graphite and Carbon. Specialty Carbons for Polymer Compounds.
- [21] WU, C.; ASAI, S.; SUMITA, M.; MIYASAKA, K. *Japanese Journal of Polymer Science and Technology*, v. 49, p. 927–932, 1992.

[22] POLLEY, M. H.; BOONSTRA, B. B. Carbon blacks for highly conductive rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 30, p. 170–179, 1957.

[23] BUNDE, A.; KANTELHARDT, J. W. Introduction to Percolation Theory (Part A). ([http://www.physik.uni-halle.de/Fachgruppen/kantel/07-98\\_vieweg\\_buch.pdf](http://www.physik.uni-halle.de/Fachgruppen/kantel/07-98_vieweg_buch.pdf)), consultado em janeiro de 2019.

[24] REN, D.; ZHENG, S.; WU, F.; YANG, W.; LIU, Z.; YANG, M. Formation and evolution of the carbon black network in polyethylene/carbon black composites: rheology and conductivity properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, 39953, 2014.

[25] HUANG, C-L.; CHEN, Y-C.; WANG, C.; TU, C-F.; LIAO, F-S. Structural variations and morphological features of polyethylene/carbon black conductive composites after processing in an internal mixer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, 39251, 2013.

[26] ZALLEN, R. *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley, 1998.

[27] BUECHE, F. Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix. *Journal of Applied Physics*, v. 43, p. 4837–4838, 1972.

[28] WU, G.; ASAI, S.; ZHANG, C.; MIURA, T.; SUMITA, M. A delay of percolation time in carbon-black-filled conductive polymer composites. *Journal of Applied Physics*, v. 88, p. 1480-1487, 2000.

[29] SMOLUCHOWSKI, R. J.; BOTET, R. *Aggregation and Fractal Aggregates*. World Scientific, 1987.

[30] MIYASAKA, K.; WATANABE, K.; JOJIMA, E.; AIDA, H.; SUMITA, M.; ISHIKAWA, K. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *Journal of Materials Science*, v. 17, 1610-1616, 1982.

- [31] REN, D.; ZHENG, S.; HUANG, S.; LIU, Z.; YANG, M. Effect of the carbon black structure on the stability and efficiency of the conductive network in polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, p. 3382-3389, 2013.
- [32] SPERLING, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 4<sup>a</sup> edição. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2006.
- [33] WU, C-L. Doctoral thesis. *Plastics Engineering Department, University of Massachusetts*. Lowell, MA, 1996.
- [34] BIGG, D. M. An investigation of the effect of carbon black structure, polymer morphology and processing history on the electrical conductivity of carbon-black-filled thermoplastics. *Journal of Rheology*, v. 28, p. 501–516, 1984.
- [35] JIEDENG; LIU, Z-Y.; ZHENG, S-D.; HUANG, Y-Z.; YANG, W.; YANG M-B. New understanding for the formation of conductive network in the nanocomposites during the crystallization of matrix. *Journal of Polymer Research*, v. 23, 47, 2016.
- [36] SUMITA, M.; ABE, H.; KAYAKI, H.; MIYASAKA, K. Effect of melt viscosity and surface-tension of polymers on the percolation–threshold of conductive-particle-filled polymeric composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 25, p. 171–184, 1986.
- [37] BOUSMINA, M. Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, v. 39, p. 4259-4263, 2006.
- [38] HUANG, J.-C.; CHAUNG, S.-F.; SU, T.-Y.; GROSSMAN, S. J. The effects of plasticizers on carbon black-filled elastomers. *Journal of Polymer Engineering*, v. 19, p. 38–52, 1999.
- [39] SUMITA, M.; SAKATA, K.; ASAI, S.; MIYASAKA, K.; NAKAGAWA, H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer Bulletin*, v. 25, p. 265-271, 1991.

- [40] TCHOUDAKOV, R.; BREUER, O.; NARKIS, O. M.; SIEGMANN, A. Conductive polymer blends with low carbon black loading: high impact polystyrene/thermoplastic elastomer (styrene-isoprene-styrene). *Polymer Engineering and Science*, v. 37, p. 1928–1935, 1997.
- [41] SUMITA, M.; SAKATA, K.; HAYAKAWA, Y.; ASAI, S.; MIYASAKA, K. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid and Polymer Science*, v. 270, p. 134–139, 1992.
- [42] RAUWENDAAL, C. *Polymer extrusion*. Munich: Hanser Publisher, 2001.
- [43] LIU, Z-Y.; GAO, Y-J.; YIN, C-L.; HUAND, S-L.; YANG, M-B. Effect of extrusion process on the morphology and electrical conductivity of injection-moulded PP-HDPE-carbon black composites. *Polymer and Polymer Composites*. v. 20, p. 359-366, 2012.
- [44] YIN, C-L.; LIU, Z-Y.; GAO, Y-J.; YANG, M-B. Effect of compounding procedure on morphology and crystallization behavior of isotactic polypropylene/high-density polyethylene/carbon black ternary composites. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 23, p. 1112-1120, 2012.
- [45] AZIZI, S.; DAVID, E.; FRÉCHETTE, M. F.; NGUYEN-TRI, P.; OUELLET-PLAMONDON, C. M. Electrical and thermal phenomena in low-density polyethylene/carbon black composites near the percolation threshold. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, 47043, 2019.
- [46] WU, H.; FENG, L.; JIANG, A.; ZHANG, B. Effect of the processing of injection-molded, carbon black-filled polymer composites on resistivity. *Polymer Journal*, v. 43, p. 930–936, 2011.
- [47] BREUER, O.; TCHOUDAKOV, R.; NARKIS, M. Shear rate effect on the resistivity of HIPS/LLDPE/carbon black extrudates. *Polymer Engineering and Science*, v. 38, p. 1898-1905, 1998.

[48] ZHANG, C.; HAN, H-F., YI, X-S, ASAI, S., SUMITA, M. Selective location of the filler and double percolation of ketjenblack filled high density polyethylene/isotactic polypropylene blends. *Composite Interfaces*, v. 6, p. 227-236, 1998.

[49] PEACOCK, A.J., *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc., 2000.

[50] STRZEMIECKA, B.; VOELKEL, A.; ROBLES, J. D.; MARTÍNEZ, J. M. M. Assessment of the surface chemistry of carbon blacks by TGA-MS, XPS and inverse gas chromatography using statistical chemometric analysis. *Applied Surface Science*, v. 316, p. 315-323, 2014.

[51] ABBAS-ABADI, M. S.; HAGHIGHI, M. N.; YEGANEH, H. Effect of the melt flow index and melt flow rate on the thermal degradation kinetics of commercial polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 126, p. 1739-1745, 2012.