

## **ANÁLISE DIELÉTRICA COMO FERRAMENTA PARA O ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE RESINAS E COMPÓSITOS EPOXÍDICOS**

C.Y. Shigue<sup>1\*</sup>, M.M.S.P. de Abreu<sup>1</sup>, A.C.M. Marques<sup>1</sup>, A.A. Ferreira Neto<sup>1</sup>, R.G.S. dos Santos<sup>1</sup>, C.A. Baldan<sup>1,2</sup>, A.L.M. Robin<sup>1</sup>, E. Ruppert Filho<sup>3</sup>

\*<sup>1</sup>Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP, Caixa Postal 116, CEP 12602-810 Lorena - SP, cyshigue@www.eel.usp.br

<sup>2</sup>Faculdade de Engenharia, UNESP, Guaratinguetá - SP

<sup>3</sup>Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, UNICAMP, Campinas - SP

### **RESUMO**

*O desenvolvimento de formulações de polímeros termorrígidos a base de epóxi requer o emprego de diversas técnicas de caracterização por causa da diversidade de resinas, agentes de cura, catalisadores, modificadores e cargas que podem ser usados na preparação de sistemas epoxídicos. A aplicação de técnica analítica baseada nas propriedades elétricas que estão relacionadas com a estrutura do material à medida que ocorre a sua cura possibilita a caracterização de diversas propriedades físicas e químicas simultâneas, com relativa simplicidade de preparação e medição e possibilidade de reprodução das condições experimentais semelhantes ao que o material será submetido no processamento. Neste trabalho, apresentamos os resultados da aplicação da técnica de análise dielétrica para dois sistemas epóxi-amina nos quais se determinaram os diferentes estágios de cura e suas características reocinéticas. Para comparação foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial e de viscosidade nas mesmas condições dos ensaios dielétricos.*

Palavras-chave: Resina epóxi, compósitos, análise dielétrica, espectroscopia de impedância.

## INTRODUÇÃO

O estudo dos polímeros termorrígidos epoxídicos tem experimentado um renovado interesse por causa do desenvolvimento de novas formulações que combinam componentes convencionais, tais como o éter diglicidil de bisfenol A e os endurecedores a base de amina e anidridos, com diferentes agentes modificadores, como diluentes, compatibilizantes e cargas. Graças também às recentes aplicações tecnológicas em condutores elétricos extrínsecos, em materiais dielétricos de elevada constante dielétrica, em compósitos funcionais com propriedades elétricas e térmicas e em compósitos estruturais reforçados com nanocargas minerais com elevada resistência à fratura, propriedades de barreira e resistência ao choque térmico, o estudo dos processos de polimerização dos polímeros termorrígidos epoxídicos constitui-se portanto em área de pesquisa de interesse científico e tecnológico.

A formulação de sistemas epoxídicos representa um desafio por causa da variedade de resinas, agentes de cura, catalisadores e cargas disponíveis para se obter propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas requeridas por diferentes aplicações. Na área de materiais elétricos, embora os sistemas epoxídicos venham sendo empregados há vários anos como impregnante, reforço estrutural e isolante elétrico de máquinas e equipamentos elétricos de potência, os requisitos ambientais, de estabilidade térmica e a demanda por materiais com características mecânicas, térmicas e elétricas mais exigentes tem demandado o desenvolvimento de novas formulações de sistemas epoxídicos de alto desempenho. Em particular, na fabricação de dispositivos elétricos de potência que utilizam materiais supercondutores refrigerados em temperaturas criogênicas, a disponibilidade de sistemas epoxídicos com elevada resistência mecânica a temperatura ambiente, resistência ao choque térmico, boa condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica é essencial para se viabilizar comercialmente essas aplicações. Como as propriedades finais são determinadas pelas características de processamento (tempo, temperatura e concentração dos materiais de partida), a avaliação da cinética de cura e dos mecanismos envolvidos durante a cura do material torna-se importante no desenvolvimento de formulações de sistemas epoxídicos.

Dentre as técnicas de caracterização do processo de cura de polímeros termorrígidos, a técnica de análise dielétrica é comumente empregada no monitoramento e avaliação do processo de cura de sistemas epoxídicos desde a década de 1980 <sup>(1)-(3)</sup>. Recentemente, trabalhos realizados por diversos grupos <sup>(4)-(7)</sup> mostraram que a análise dielétrica pode ser utilizada na avaliação da reocinética de cura <sup>(4),(5)</sup>, na determinação dos principais eventos que ocorrem durante o processo de cura, tais como o ponto de gel e o ponto de vitrificação <sup>(6)</sup> e também na avaliação de propriedades mecânicas finais <sup>(7)</sup>.

A cura de sistemas epoxídicos compreende os seguintes estágios:

1. **Indução:** estágio no qual ocorre a difusão no estado líquido das moléculas de resina e endurecedor.
2. **Gelificação:** estágio descrito pela cinética de Arrhenius, onde há crescimento e ramificação das cadeias. O material passa de um estado líquido para um estado borrachoso sendo que a rede reticulada que se forma neste estágio tem propriedades elásticas não presentes nas moléculas de baixo peso molecular e nos pré-polímeros lineares ou ramificados. Neste estágio, a transição do estado líquido para o estado borrachoso ocorre no ponto de gel.
3. **Vitrificação:** governado pela difusão no estado sólido, apresenta uma estrutura rígida por causa da reticulação total das cadeias. Envolve uma transição de um estado líquido ou estado de borracha em um estado vítreo como uma consequência do incremento no peso molecular antes da gelificação, ou um aumento na densidade de emaranhamento depois da gelificação.

Os estágios de cura podem ser representados na curva de impedância (Fig. 1).

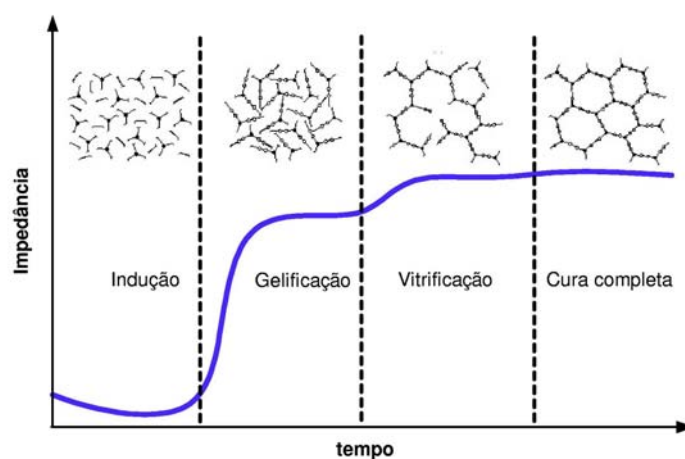


Figura 1 – Estágios de cura observados na análise dielétrica

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras analisadas consistiram de duas formulações epoxídicas comerciais com diferentes características físico-químicas para distintas aplicações:

1. Resina Stycast 1266: sistema tri-componente, fabricado pela empresa norte-americana Emerson & Cuming, composto pela resina éter diglicidil de bisfenol A (DGEBA), pelo endurecedor poliglicol diamina e pelo diluente reativo éter o-cresil glicidílico (CGE), misturados na proporção estequiométrica de 100:28:1 em peso. Este sistema epoxídico é empregado no encapsulamento de componentes elétricos e eletrônicos, sendo curado na temperatura ambiente em 24 horas e a mistura possui uma baixa viscosidade inicial na temperatura ambiente (900 mPa.s) por causa do diluente reativo.
2. Resina Stycast 2850FT: sistema tri-componente, fabricado pela empresa norte-americana Emerson & Cuming, constituído pela resina DGEBA carregada com 3% em peso de negro de fumo e endurecedor 4, 7, 10-trioxitridecano-1, 13-diamina, misturados na proporção 100:3,5 em peso. Esta resina é utilizada como impregnante e adesivo com condutividade térmica superior ao das resinas epoxídicas normais conferida pela carga de negro de fumo. A viscosidade da mistura à temperatura ambiente é elevada (> 5000 mPa.s) sendo necessário o aquecimento a temperaturas acima de 40 °C para melhorar a fluidez da mistura. Pode ser curada a temperatura ambiente, com tempo total de 24 horas para completo endurecimento.

O equipamento de análise dielétrica utilizado foi o Analisador de Impedância Solartron SI1260 acoplado à Interface Eletroquímica SI1250 (Fig. 2). As amostras foram confeccionadas em forma de capacitores de placas paralelas utilizando duas placas de fenolite cobreado e conectados a uma resistência de polarização em série. Os ensaios foram feitos variando a frequência na faixa de 0,1 Hz a 1 MHz e aplicando-se um sinal de tensão senoidal de 1 V de amplitude.

As análises cinéticas foram realizadas em um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) TA Instruments modelo Q10 seguindo método isotérmico <sup>(8)</sup>. As amostras foram colocadas em cadinhos herméticos de alumínio, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (vazão de 50 mL/min) e analisadas em condições isotérmicas na temperatura de 20°C, com razão de aquecimento de 10 C/min.

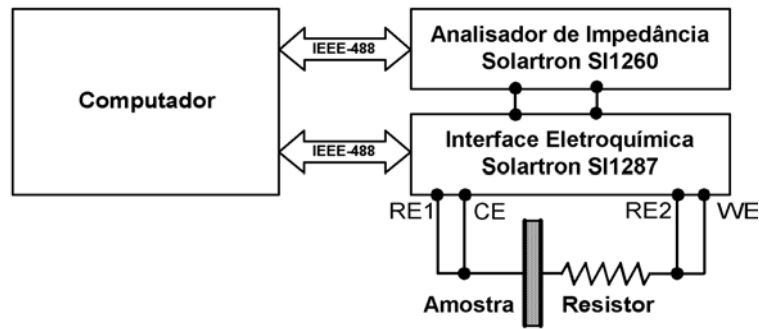


Figura 2 – Esquema do sistema de análise dielétrica

A viscosidade das misturas reacionais foi medida no reômetro de cilindros concêntricos Brookfield modelo LVDV-III+, utilizando o rotor cilíndrico de 3,2 mm de diâmetro, para medição da viscosidade na faixa de 0,1 a 100 Pa.s.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Resina Stycast 1266

A Fig. 3 apresenta os diagramas de resposta em frequência das componentes real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  da impedância como função do tempo de cura medido na temperatura de 25 °C. Observa-se para  $Z'$  à medida que a reação se processa ocorre o aparecimento de dois patamares de impedância na faixa de frequência medida sendo que o patamar mais a esquerda se desloca para o intervalo de baixas frequências. A curva  $Z''$  apresenta um pico em alta frequência no início e que se desloca para frequências mais baixas à medida que a reação prossegue.

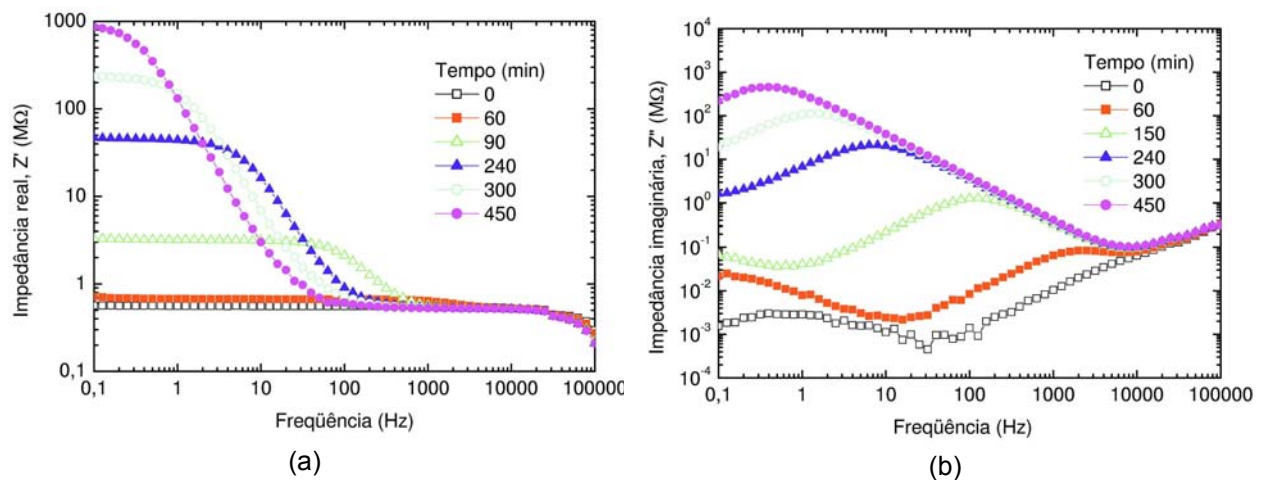


Figura 3 – Curvas de resposta em frequência da (a) componente real da impedância  $Z'$  e (b) da componente imaginária  $Z''$  para diferentes tempos de cura a 25 °C.

Os dados de impedância foram desenhados na forma do diagrama de Nyquist ( $Z'$  vs.  $Z''$ ) mostrado na Fig. 4a. Observa-se a presença de dois arcos a partir do início da reação, conforme mostra o inserto gráfico na Fig. 4a. O arco à esquerda está presente desde o início da medição e não se modifica com o avanço da reação. O arco à direita, por sua vez, é formado após alguns segundos do início da reação e aumenta continuamente com o avanço da reação até atingir a cura completa após o estágio de vitrificação. O grau de conversão isotérmico  $\alpha$  foi avaliado por DSC e por análise dielétrica usando três freqüências distintas: 10, 100 e 1000 Hz, objetivando comparar os resultados de um método com o outro. A figura 4b apresenta as curvas de conversão isotérmica em função do tempo na qual observa-se que as curvas calculadas por análise dielétrica apresentam a mesma tendência da curva de DSC. Entretanto, as curvas de análise dielétrica apresentam um formato sigmoidal em contraste com o comportamento potencial da curva de DSC e pelas quais pode-se admitir que as curvas dielétricas apresentam o comportamento viscoso característico do estágio de indução. Este fato é evidenciado na curva de conversão dielétrica a 1000 Hz, na qual aparecem dois patamares que, por comparação com a curva de viscosidade, estão relacionados com o estágio de gelificação e de vitrificação, como veremos adiante.

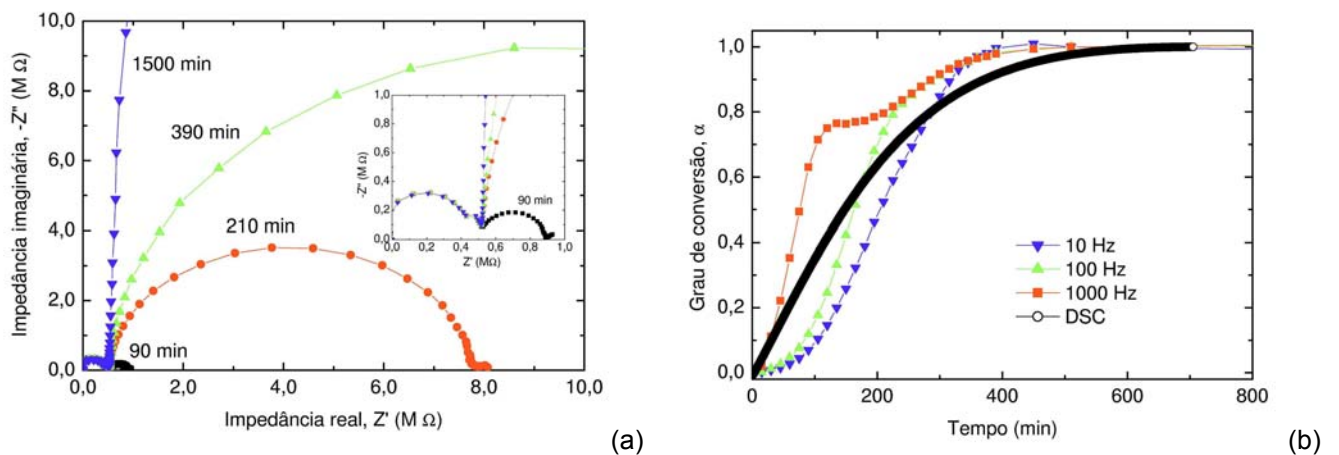


Figura 4 – (a) Diagrama de Nyquist ( $Z'$  vs.  $Z''$ ) e (b) grau de conversão em função do tempo calculado a partir da análise dielétrica em diferentes freqüências e comparação com a curva de DSC a 25 °C.

A Fig. 5a apresenta somente a curva de conversão isotérmica calculada a partir da análise dielétrica a 1000 kHz, freqüência na qual onde ficaram evidenciados os dois patamares relacionados com os estágios de gelificação e de vitrificação da

amostra. O patamar de vitrificação se estende para tempos maiores do que 800 min, de acordo com a recomendação do fabricante da resina para se atingir a cura completa do material. Como a evolução da componente real da impedância está relacionada com a variação da viscosidade do material, a figura 5b apresenta as curvas de viscosidade e de resistividade em função do tempo de cura. O sistema reativo inicial apresenta uma viscosidade que aumenta com tempo de reação enquanto a massa molecular média aumenta e tende ao infinito no ponto de gel. As propriedades dielétricas, mostradas na forma da resistividade iônica, são caracterizadas por valores próximos do zero no começo da reação e aparecem depois do ponto do gel. Estas características delimitam o estado líquido e o estado de gel do material. A determinação do ponto do gel requer a extrapolação da viscosidade ao infinito <sup>(2)</sup>. Para a resina Stycast 1266, a viscosidade de 14 Pa.s indica o tempo de gel  $t_1$ . Porém, para a determinação do ponto de gel, a literatura <sup>(2)</sup> aponta para algumas dificuldades: (i) o ponto de gel pode depender da taxa de cisalhamento, que diminui para altas taxas; (ii) a estrutura da rede reticulada perto do ponto do gel é muito frágil e pode ser rompida pela taxa de cisalhamento e (iii) a viscosidade infinita não é um indicador somente da gelificação, pode igualmente ser causada pela vitrificação (tempo  $t_2$ ). Isto significa que o método de análise dielétrica é necessário para distinguir ambos os fenômenos. O tempo  $t_3$  indica o momento em que o polímero atingiu cura completa, a partir do qual a resistividade não varia mais e o grau de conversão atingiu 100%.

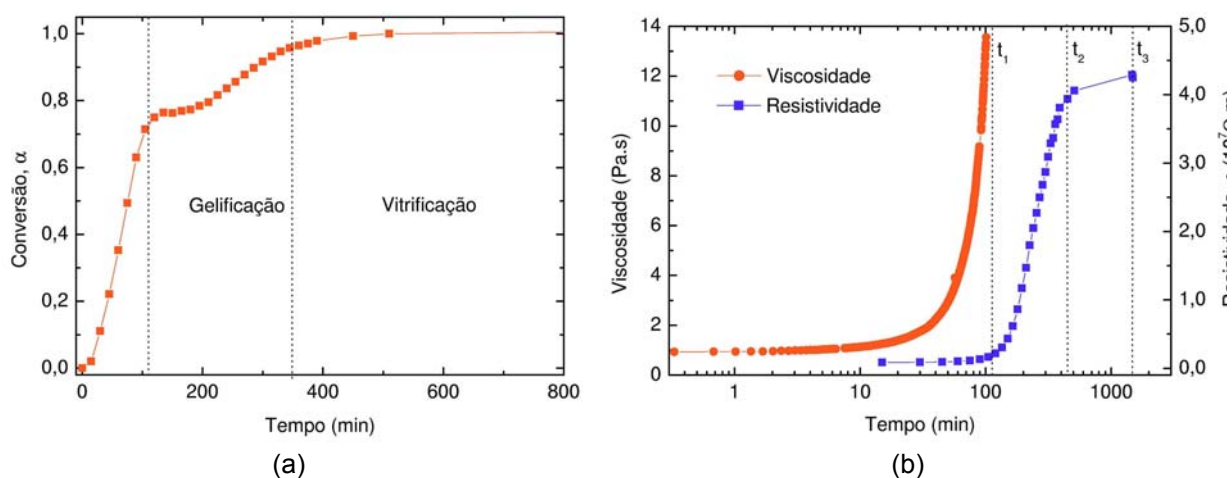


Figura 5 – (a) Grau de conversão calculado pela análise dielétrica a 1 kHz e (b) comparação entre as curvas de viscosidade e resistividade ( $f = 100$  Hz) em função do tempo a 25 °C.

## Resina Stycast 2850FT

Os resultados da espectroscopia de impedância da resina Stycast 2850FT a 25°C mostrados na figura 6 mostram que a curva da componente real da impedância (Fig. 6a) apresenta inicialmente apenas um patamar de impedância na faixa de frequência do intervalo de medição (0,1 Hz a 1 MHz). Entretanto, à medida que o tempo passa dois patamares de  $Z'$  aparecem. O ponto de inflexão entre os dois patamares de  $Z'$  coincide com o pico de  $Z''$  nas curvas de impedância imaginária mostradas na Fig. 6b. Os picos das curvas de impedância imaginária tendem para baixas frequências à medida que o tempo de reação passa. Essas características se devem ao aumento da viscosidade no sistema, pois a variação da impedância do sistema está ligada à mobilidade dos íons responsáveis pelo sinal dielétrico medido pelo analisador de impedância <sup>(3)</sup>.

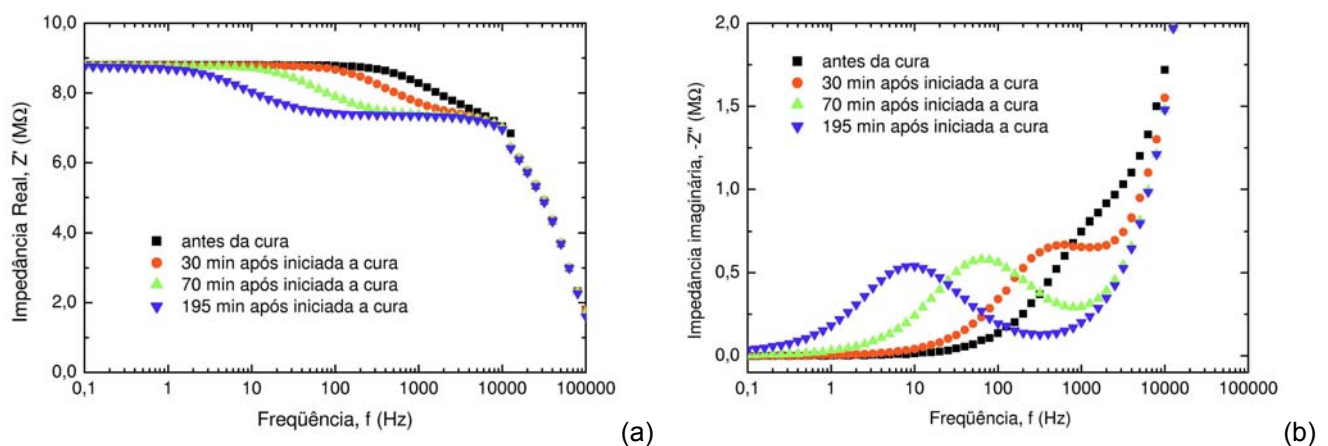


Figura 6 – Curvas de resposta em frequência da (a) componente real  $Z'$  e (b) da componente imaginária  $Z''$  da impedância para diferentes tempos de reação a 25 °C.

Traçando-se os dados de espectroscopia de impedância na forma do diagrama de Nyquist ( $Z'$  vs.  $Z''$ ), mostrado na Fig. 7a, observa-se a presença de dois arcos a partir do início da reação, sendo que o arco à direita está sobreposto parcialmente pelo segundo arco. Igualmente ao resultado da resina Stycast 1266, o arco à esquerda está presente desde o início da medição e não se modifica com o avanço da reação. Entretanto, o arco à direita, diferentemente do resultado da resina Stycast 1266, é deconvolvido do arco à esquerda com o avanço da reação e ambos arcos não apresentam variação nos seus valores máximos. Este resultado deve ser atribuído à presença da carga de negro de fumo condutora, responsável pelo

decréscimo do valor absoluto da impedância da resina 2850FT curada em relação à resina isolante 1266.

Na figura 7b estão traçadas as curvas de conversão isotérmica  $\alpha$  avaliadas por DSC e por análise dielétrica na frequência de 100 Hz a 45 °C. Observa-se que ambas as curvas apresentam mesmo comportamento para todos os tempos de cura. As curvas de conversão para outras frequências é semelhante à de 100 Hz, de modo que a influência da elevada viscosidade no estágio de indução torna-o menos evidente na curva de conversão, exceto pela redução na viscosidade inicial e na conversão dielétrica durante o aquecimento da amostra da temperatura ambiente para a temperatura de medição (45 °C).

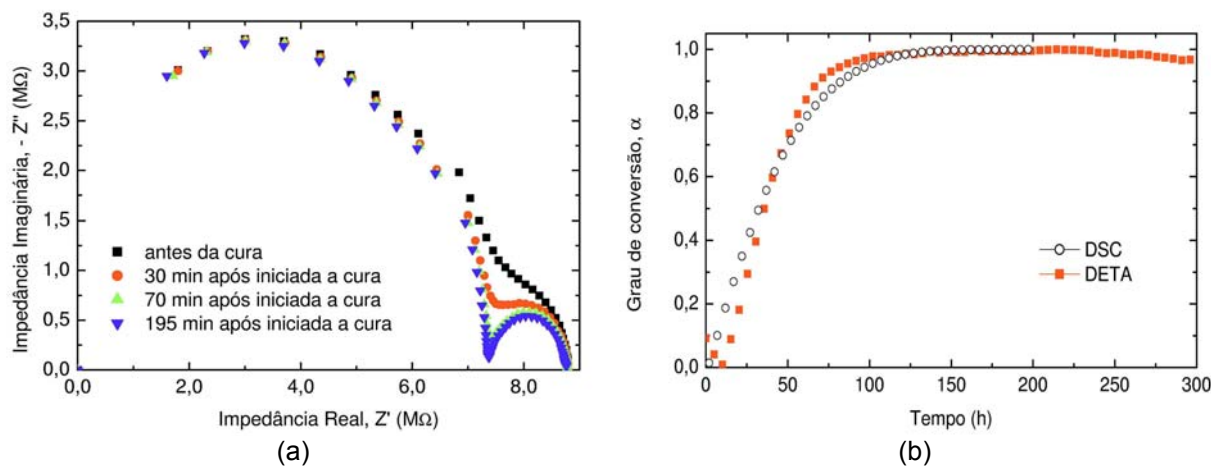


Figura 7 – (a) Diagrama de Nyquist para diferentes tempos de reação a 25 °C e (b) grau de conversão determinado por DSC e por análise dielétrica ( $f = 100$  Hz) a 45 °C.

O resultado do ensaio de viscosidade está mostrado na figura 8 juntamente com a curva de impedância em função do tempo a 45°C. A resina Stycast 2850FT apresenta elevada viscosidade inicial (~ 1000 mPa.s) e apresenta a transição para o estado gel de maneira análoga à observada para a viscosidade da resina 1266. Embora não seja evidente na curva de conversão dielétrica a presença dos três estágios de cura, também de maneira análoga à resina 1266, a curva do módulo da impedância apresenta os três estágios de cura bem evidenciados como mostrado no gráfico.

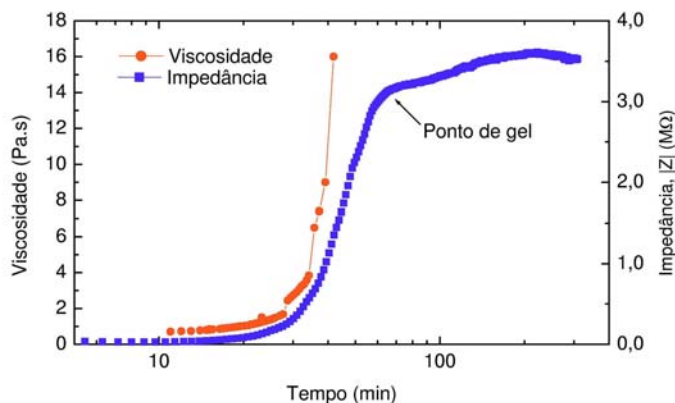


Figura 8 - Curvas de viscosidade e de impedância a 100 Hz em função do tempo para a resina Stycast 2850FT a 45°C.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho, apresentamos os resultados da análise dielétrica por espectroscopia de impedância dielétrica no estudo da cinética de cura de formulações de sistemas epóxi-amina, objetivando a aplicação desta técnica na caracterização da reocinética de cura. As análises foram realizadas durante a reação de cura para se avaliar os distintos estágios de cura e observar se a resposta dielétrica apresentava características distintas para diferentes formulações de sistemas epoxídicos. Para comparação e validação dos resultados obtidos por análise dielétrica, foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial e de viscosimetria nas mesmas condições dos ensaios dielétricos. Como conclusão, a técnica de análise dielétrica determinou os principais parâmetros que caracterizam os distintos estágios de cura de sistemas reativos epoxídicos com uma sensibilidade superior ao das técnicas analíticas convencionais. Por fim, a técnica de análise dielétrica está sendo utilizada no desenvolvimento de formulações de resinas e compósitos epoxídicos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao financiamento da Companhia Paulista de Força e Luz – CPFL. Mariane M.S.P. de Abreu agradece a bolsa de iniciação científica concedida pela FAPESP (Processo Nº 2005/00520-8).

## REFERÊNCIAS

1. HADAD, D.K. Physical and chemical characterization of epoxy resins. In: MAY, C.A. (Ed) ***Epoxy Resins Chemistry and Technology***. New York: Marcel Dekker, 1988, p.1089-1172.
2. PASCAULT, J.P.; SAUTEREAU, H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R.J.J. ***Thermosetting Polymers***. New York: Marcel Dekker, 2002.
3. SENTURIA, S.D.; SHEPPARD, N.F. Dielectric analysis of thermoset cure. ***Advances in Polymer Science***, Heidelberg, Alemanha, v.80, p.1-47, 1986.
4. BELLUCI, F.; VALENTINO, M.; MONETTA, T.; NICODEMO, L.; KENNY, J.; NICOLAIS, L.; MIJOVIC, J. Impedance spectroscopy of reactive polymers. ***Journal of Polymer Science B: Polymer Physics***, New York, US, v.32, p.2519-2527, 1994.
5. CASALINI, R.; COREZZI, S.; LIVI, A.; LEVITA, G.; ROLLA, P.A. Dielectric parameters to monitor the crosslink of epoxy resins. ***Journal of Applied Polymer Science***, New York, US, v.65, n.1, p.17-25, 1997.
6. CADENATO, A.; SALLA, J.M.; RAMIS, X.; MORANCHO, J.M.; MARROYO, L.M.; MARTIN, J.L. Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques. ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, Budapeste, Hungria, v.49, p.269-279, 1997.
7. DIAS FILHO, N.L.; AQUINO, H.A.; PIRES, G.; CAETANO, L. Relationship between the dielectric and mechanical properties and the ratio of epoxy resin to hardener of the hybrid thermosetting polymers. ***Journal of Brazilian Chemistry Society***, São Paulo, Brasil, v.17, n.3, p.533-541, 2006.
8. PRIME, R. B. Thermosets. In: TURI, E. A. (Ed). ***Thermal Characterization of Polymeric Materials***. San Diego, US: Academic Press, 1977, cap.6, p.1380.

## DIELECTRIC ANALYSIS AS AN ANALYTICAL TOOL FOR THE STUDY AND THE DEVELOPMENT OF EPOXY RESIN FORMULATIONS AND COMPOSITES

### ABSTRACT

*The development of epoxy-based thermoset polymers requires the use of diverse analytical techniques because of the variety of resins, curing agents, catalysts, modifier agents, and fillers. The use of an analytical technique based on electrical properties related to the structural changing due to polymerization stages can be employed in the fast and simultaneous evaluation of different properties with relative*

*simplicity. The dielectric analysis technique also can be applied to in situ measurements under real processing conditions. In this work we present the results of spectroscopy dielectric analysis of curing reaction of epoxy-amine system in which the main chemorheological parameters are seamlessly determined. For comparison purpose differential scanning calorimetry and rotational viscosimetric measurements were done under the same conditions of dielectric analysis.*

Key-words: Epoxy, Dielectric analysis, Cure kinetics, Differential scanning calorimetry, Viscosity.