

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE SISTEMAS EPÓXI-ANIDRIDO COM
DIFERENTES COMPOSIÇÕES**

Mestranda: ALINE NICOLAU

Orientador: PROF. DR. DIMITRIOS SAMIOS

Co-orientadora: PROFA. DRA. EMILSE M. AGOSTINI MARTINI

Dissertação de mestrado

abril de 2005

A presente dissertação, feita inteiramente pela autora, foi realizada no período de abril de 2003 à março de 2005, no Instituto de Química da UFRGS sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios e co-orientação da Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini.

Alíne Nicolau

Comissão Examinadora:

- ◆ Profª. Dra. Nádyá Pesce da Silveira
Instituto de Química - UFRGS

- ◆ Prof. Dr. César Liberato Petzhold
Instituto de Química - UFRGS

- ◆ Profª. Dra. Iduvirges Lourdes Muller
Escola de Engenharia - UFRGS

aos meus pais ...

Agradecimentos

- ◆ A minha querida mãe pelo exemplo de bravura, luta e coragem que nos deixou. Não existem palavras que possam designar esta pessoa.
- ◆ Ao meu querido pai pelo incentivo, amizade, amor e pelos cuidados com a caçula.
- ◆ Ao Dimitrios pela exemplo profissional e de humanismo, orientação e por ter me trazido para o LINDIM e me incentivado a fazer pós-graduação numa época em que eu ainda não sabia bem o que queria.
- ◆ A Emilse pelas frutíferas horas de estudo e por ter me apresentado os caminhos da impedância. Pela sua amizade, dedicação e paciência, até mesmo quando eu batia várias vezes na porta do seu gabinete para perguntar a mesma coisa.
- ◆ A Ana pela amizade, companheirismo e por ter agüentado meus momentos de ansiedade.
- ◆ Aos colegas do LINDIM pela alegria, amizade, incentivo e ótimo ambiente de trabalho.
- ◆ Ao Ângelo por abrir as portas da sua casa para que eu, em paz, pudesse escrever este trabalho.
- ◆ Aos meus sobrinhos e irmã pelo amor compartilhado.
- ◆ A CAPES pela bolsa.

ÍNDICE GERAL

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1. Conceitos fundamentais.....	4
3.1.1. Resinas epóxi-reação de cura.....	4
3.1.2. Mecanismo de cura.....	5
3.1.3. Propriedades dielétricas.....	7
3.1.3.1. As origens da resposta dielétrica em polímeros.....	7
3.1.3.2. Condutividade e resistividade elétrica	10
3.1.3.3. Funções elétricas.....	11
3.1.3.4. Impedância elétrica.....	14
3.1.3.5. Circuitos equivalentes.....	16
3.1.3.6. Diagramas de Nyquist e Bode.....	20
3.2. Estado da arte.....	22
3.2.1. O monitoramento da condutividade de resinas epóxi.....	22
3.2.2. A resposta dielétrica e a gelificação.....	25
4. Materiais e métodos.....	30
4.1. Reagentes.....	30
4.2. Preparação das amostras.....	31
4.3. Célula.....	32
4.4. Técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica.....	33
5. Resultados e Discussão.....	35
5.1. Avaliação da resistividade.....	35
5.1.1. Capacitância.....	50
5.2. Processos de relaxação.....	56
5.2.1. Z'' x log f.....	56
5.2.2. $\tan \delta$ x log f.....	63
6. Conclusões.....	66
7. Referências bibliográficas.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação de um anel epóxi.....	4
Figura 2: Representação esquemática das tapas de uma reação de cura.....	5
Figura 3: Mecanismo proposto por Matejka	6
Figura 4: Representação esquemática da polarização dielétrica.....	8
Figura 5: Representação esquemática de alguns mecanismos de polarização dielétrica.....	10
Figura 6: Onda senoidal de potencial aplicado e a resposta em corrente	15
Figura 7: Circuito R-C em paralelo.....	16
Figura 8: Circuito com relaxação dipolar.....	17
Figura 9: Circuito com relaxação dipolar e condutividade iônica.....	17
Figura 10: Circuito com condutividade iônica e mais de uma com relaxação dipolar.....	18
Figura 11: Circuito com condutividade iônica, relaxações dipolares e camadas eletrodo.....	18
Figura 12: Circuito com condutividade iônica, relaxações dipolares com constantes de tempo próximas e camadas de eletrodo.....	19
Figura 13: Diagrama de Nyquist para um circuito R-C em paralelo.....	20
Figura 14: Diagrama de Bode para um circuito R-C em paralelo.....	21
Figura 15: Diagrama da permissividade complexa para modelo de relaxação Debye.....	27
Figura 16: Representação esquemática da célula utilizada nas medidas de impedância.....	33
Figura 17: Diagramas de Nyquist para as diferentes formulações epóxi-anidrido.....	36
Figura 18: Circuito equivalente associado ao arco capacitivo dos diagramas de Nyquist...39	
Figura 19a: Diagramas de Bode log Z versus log f para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de epóxi.....	40
Figura 19b: Diagramas de Bode log Z versus log f para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de anidrido.....	41
Figura 20a: Diagramas de Bode θ versus log f para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de epóxi.....	42

Figura 20b: Diagramas de Bode θ versus $\log f$ para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de anidrido.....	42
Figura 21: Diagrama de Bode de Z'' versus frequência.....	43
Figura 22a: Diagramas de $\log Z''$ versus $\log f$ para diferentes formulações epóxi-anidrido com excesso de epóxi.....	45
Figura 22b: Diagramas de $\log Z''$ versus $\log f$ para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de anidrido.....	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do 1,4-butanodiol diglicidil éter.....	30
Tabela 2: Propriedades do anidrido succínico.....	30
Tabela 3: Propriedades da trietilamina.....	31
Tabela 4: Composição e aparência das amostras após cura.....	32
Tabela 5: Valores das constantes de célula para cada amostra.....	34
Tabela 6: Resistividade devido a cargas migracionais calculada através de diagramas de Bode, $\log Z''$ x $\log f$ e Nyquist.....	47
Tabela 7: Frequência (f_{pico}) e tempo de relaxação associados a diferentes formulações epóxi-anidrido.....	60
Tabela 8: Resistências em alta (R_1) e baixa (R_p) frequência, capacitância e constantes de tempo τ_1 , τ_2 e $\tau_{Z''}$ para diferentes formulações epóxi-anidrido.....	61
Tabela 9: Relações entre tempos de relaxação de diferentes funções dielétricas para o mesmo processo de relaxação.....	63
Tabela 10: Valores de frequência correspondentes ao máximo dos picos de $\tan \delta$ ($f_{\tan\delta}$) e Z'' ($f_{Z''}$).....	65

SÍMBOLOS

a_T : fator de deslocamento

C : capacitância

C_0 : capacitância geométrica

C_1 : constante

C_2 : Constante

E : campo externo aplicado

E_{int} : campo interno

f : frequência

f : funcionalidade da resina epóxi

f_{pico} : frequência de relaxação

g : funcionalidade do anidrido

I : resposta corrente

I_0 : amplitude máxima da resposta corrente

j : $\sqrt{-1}$

K : constante de célula

\log : logaritmo

L : espessura da amostra

M^* : módulo complexo

M' : componente real do módulo complexo

M'' : componente imaginária do módulo complexo

M_{SA} : número de moles de anidrido

M_{EP} : número de moles de epóxi

P_{AS} : fração teórica de grupos anidrido para a formação de uma rede reticulada

P_{EP} : fração teórica de grupos epóxi para a formação de uma rede reticulada

P_{SA}^c : fração molar teórica crítica de anidrido para a formação de uma rede reticulada

P_{EP}^c : fração molar teórica crítica de anidrido para a formação de uma rede reticulada

Q : carga

Q_0 : carga que existiria se as placas do capacitor estivessem separadas pelo vácuo

Q_d : carga devido à polarização

R: resistência

R_p : resistência devido à cargas migracionais

ABREVIATURAS

DSC: Calorimetria Diferencial Exploratória

EP: 1,4-butanodiol diglicidil éter

EIS: Espectroscopia de Impedância Elétrica

SA: anidrido succínico

TEA: trietilamina

RESUMO

A Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) foi utilizada para investigar propriedades dielétricas e processos de relaxação de polímeros termorrígidos após a reação de cura. O sistema estudado é baseado no 1,4-butanodiol diglicidil éter (EP), anidrido succínico (SA) e trietilamina (TEA) em uma ampla faixa de composições, incluindo misturas com excesso de anidrido, formulação estequiométrica e excesso de epóxi. A reação de cura foi realizada a 130°C, por um período de uma hora. As medidas elétricas foram feitas em uma faixa de frequências entre 10^{-1} à 10^5 Hz. A EIE mostrou ser uma técnica adequada para caracterizar resinas epóxi curadas, permitindo o cálculo de resistividade (ρ) e capacitância (C), as quais variaram com a composição. A resistividade do sistema apresentou valores entre 10^7 e 10^9 Ω .cm, enquanto que a capacitância entre 10^{-11} e 10^{-12} F/cm. Através da representação da capacitância como função da fração molar de epóxi (x_{EP}) foi possível determinar as composições críticas de gelificação para excesso de anidrido (x_{c1}) e epóxi (x_{c2}) de acordo com a teoria de Flory. Para a investigação dos processos de relaxação foram utilizadas as seguintes funções elétricas complexas: permissividade, módulo elétrico, impedância e $\tan \delta$. Picos de relaxação foram observados somente nos diagramas da impedância imaginária (Z'') e $\tan \delta$ como função do logaritmo da frequência. As frequências de relaxação obtidas por Z'' e $\tan \delta$ são distintas, devido ao fato dessas funções elétricas terem diferentes tempos de relaxação característicos.

ABSTRACT

The Electric Impedance Spectroscopy (EIS) was utilized to investigate the dielectric properties and relaxation processes of thermosetting polymers after cure reaction. The system studied is based on 1,4-butanediol diglycidyl ether (EP), succinic anhydride (SA) and triethylamine (TEA) over wide range compositions, including mixtures with anhydride excess, stoichiometric formulation and epoxy excess. The cure reaction was performed at 130°C, during one hour. The electric measurements was done over range frequencies between 10^{-1} at 10^3 Hz. The EIS showed be adequated technique to characterize cured epoxy resins, allowing the valuation of resistivity and capacitance, which changed with composition. The system resistivity presented values between 10^7 and 10^9 Ω .cm and the capacitance between 10^{-12} at 10^{-11} F/cm. Through of the capacitance representation in function of epoxy molar fraction (x_{EP}) was possible to determine the gelation critical composition for anhydride excess (x_{c1}) and epoxy excess (x_{c2}) in agreement with the Flory theory. To investigate the relaxation processes were utilized the following complex electric functions: permittivity, electric modulus, impedance and $\tan \delta$. Relaxation peaks were observed only in the imaginary impedance diagrams and $\tan \delta$ in function of logarithm of frequency. The relaxation frequencies obtained by Z'' and $\tan \delta$ are distincts because this electric functions have different characteristic relaxation times.

1. INTRODUÇÃO

As resinas epóxi possuem um campo de aplicação muito vasto devido à capacidade do anel epóxido em reagir com uma grande variedade de substratos. Sua aplicação compreende a indústria aeroespacial, onde a resina é utilizada como matriz de compósitos, na indústria eletrônica, para a impregnação de componentes, como material de encapsulamento de componentes elétricos, como adesivos de alta resistência e como revestimentos protetores, entre outras aplicações.¹⁻⁵

Estas variedades de usos advém do processo de reticulação (cura), que ocorre quando as resinas epóxi são submetidas ao calor na presença de um agente reticulante. Durante este processo, a solução formada pelo epóxido e agente reticulante passa de um material de baixa massa molecular a uma rede tridimensional altamente reticulada, insolúvel, infusível, caracterizando um material termofixo.⁶

Dependendo da temperatura, tempo e formulação utilizados na reação de cura para um mesmo sistema, é possível obter-se materiais com propriedades mecânicas variando entre extremamente flexível a materiais com alta resistência e dureza, e também com diferentes propriedades térmicas, dielétricas e adesivas. Devido a essa versatilidade de propriedades, a pesquisa de sistemas epóxi incluindo novas formulações, novas rotas de cura e avaliação das propriedades dielétricas são estritamente importantes tanto do ponto de vista acadêmico, para o entendimento do comportamento fundamental da matéria, quanto do ponto de vista tecnológico, para o desenvolvimento destinado a obtenção e caracterização de novos materiais. A determinação das propriedades elétricas de materiais dielétricos, e de como elas variam com a frequência da tensão aplicada, além de fornecer valiosas informações que possibilitam a correta utilização desses materiais, é ainda uma potente ferramenta para o estudo da dinâmica molecular e dos processos de transições que neles podem ocorrer.

As medidas dielétricas de sistemas poliméricos têm sido foco de considerável interesse entre cientistas nos últimos anos, pois essas são extremamente sensíveis a pequenas mudanças nas propriedades dos materiais. Vários artigos descrevem a Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) como uma técnica dielétrica muito vantajosa, a qual permite uma avaliação relativamente fácil das propriedades elétricas devido à separação das diferentes contribuições à polarização total. Essas publicações objetivam o monitoramento “in situ” de sistemas poliméricos de composição fixa, a fim de relatar mudanças nas propriedades dielétricas e os fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante a reação de cura.⁷⁻¹⁰ Neste trabalho, as

medidas de propriedades dielétricas, como resistividade e capacitância, e a avaliação de processos de relaxação são feitas em amostras de diferentes composições após serem curadas sob condições bem definidas. Com isso pretende-se avaliar a influência da composição do polímero sobre suas propriedades dielétricas, bem como sobre sua dinâmica molecular na faixa de frequência utilizada para a avaliação. Por outro lado, a solidificação durante o processo de cura inicia com uma elevação da viscosidade da mistura reacional, seguida da gelificação e vitrificação da amostra. A gelificação de sistemas moleculares polifuncionais foi descrita por Flory e constitui um importante aspecto de avaliação do processo de cura. As amostras com diferentes composições correspondem a diferentes graus de agregação, refletindo o estado físico antes da gelificação, o estado com gelificação e finalmente o estado vítreo do sistema. Sendo assim, esse trabalho permite obter correlação entre propriedades dielétricas e o ponto de gel, segundo a teoria de Flory.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades dielétricas do produto da cura do sistema formado pelo 1,4-butanodiol diglicidil éter (resina epóxi), anidrido succínico (agente reticulante) e trietilamina (iniciador) em uma ampla faixa de composições, incluindo misturas com excesso de anidrido, formulação estequiométrica e excesso de epóxido através da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE). Este objetivo será alcançado através das seguintes ações:

- produção de amostras com diferentes composições através de processo de cura.
- avaliação da dinâmica molecular do sistema em estudo através da técnica de EIE.
- determinação da resistividade para cada uma das formulações e correlação com a composição e estrutura.
- determinação da capacitância para cada uma das formulações e correlação com a composição e estrutura.
- avaliação dos processos de relaxação dielétrica através de funções elétricas apropriadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1.1. Resinas Epóxi – reação de cura

As resinas epóxi caracterizam-se por apresentarem um ou mais anéis contendo um átomo oxigênio ligado a dois átomos de carbono unidos entre si, como representado na Figura 1.

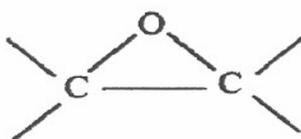


Figura 1: Representação de um anel epóxido

Estas resinas sofrem reações através da abertura do anel pela ação de uma variedade de reagentes. O termo cura é usado para descrever o processo pelo qual um ou mais tipos de reagentes, por exemplo um epóxido e um agente de cura, são transformados de um material de baixa massa molecular a uma rede tridimensional altamente reticulada, insolúvel e infusível, o que caracteriza um material termorrígido. Agente de cura é todo material que promove a reticulação, como por exemplo aminas e anidridos.

A reação de cura das resinas epóxi, as quais iniciam no estado líquido passando para o estado vítreo, é caracterizada por dois fenômenos: gelificação e vitrificação. No início da polimerização, a viscosidade do sistema é relativamente baixa e não existe restrição aos movimentos moleculares. À medida que a reação prossegue, inicia a formação de cadeias altamente ramificadas, a viscosidade aumenta chegando a gelificação, na qual ocorre a transformação do estado líquido ao estado elastomérico. A gelificação é seguida da vitrificação, que envolve a formação de uma rede reticulada infinita, induzindo a transformação do estado elastomérico para o estado vítreo. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática de uma reação de cura.

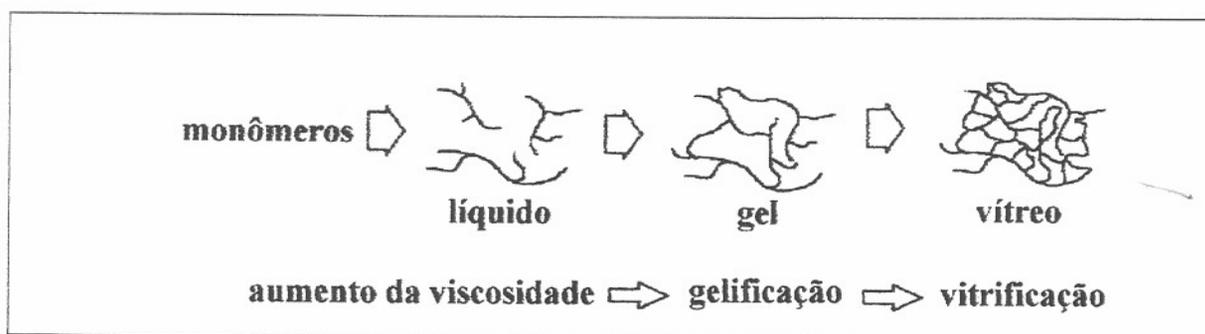


Figura 2: Representação esquemática das etapas de uma reação de cura

3.1.2 Mecanismo de Cura

A polimerização de epóxi-anidrido em presença de amina terciária, que tem papel de iniciador da reação, tem sido muito discutida na literatura. Na década de 60, Fischer,¹¹ Tanaka,¹² e Kakiuchi e Feltzin¹³ propuseram mecanismos onde a primeira etapa é a abertura do anidrido pela amina terciária.

Em 1983, Matejka et al¹⁴ sugeriram um novo mecanismo onde na primeira etapa ocorre o ataque da amina terciária ao anel epóxido formando um alcóxido. Este ataca o anidrido e assim a reação prossegue. A Figura 3 apresenta este mecanismo para o sistema formado pelo 1,4-butanodiol diglicidil éter (resina epóxi), anidrido succínico (agente reticulante) e trietilamina (iniciador). Em 1989, Steinmann¹⁵ apresentou uma revisão mecanística sobre a cura de epóxidos e constatou que é possível a ocorrência de ambos mecanismos.

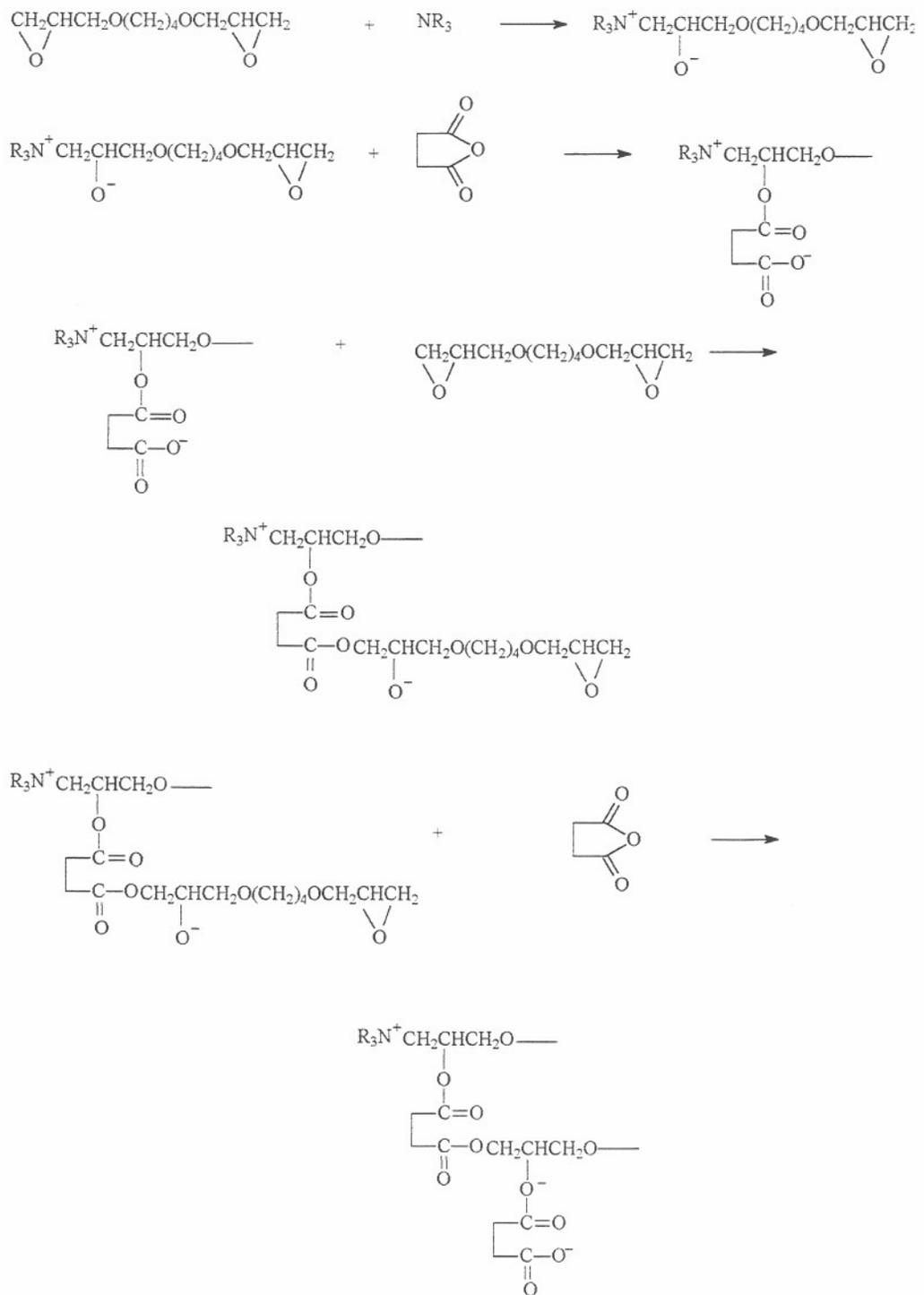


Figura 3: Mecanismo proposto por Matejka¹⁴ para o sistema formado pelo 1,4-butanodiol diglicidil éter (resina epóxi), anidrido succínico (agente reticulante) e trietilamina (iniciador).

3.1.3 Propriedades Dielétricas

Dielétricos são materiais que oferecem resistência à passagem de corrente elétrica, mas possuem a capacidade de armazenar energia elétrica, devido ao deslocamento de cargas (polarização), sob efeito de um campo elétrico. Um **capacitor** é um componente que consiste de duas superfícies condutoras separadas por um material dielétrico, portanto são dispositivos de circuitos elétricos que armazenam energia elétrica. Existem diferentes tipos de capacitores que são classificados pelo tipo de material dielétrico que é usado entre suas placas condutoras. Apesar de qualquer isolante de boa qualidade servir como um dielétrico, cada tipo possui características que o fazem mais recomendável para determinada aplicação. Todo dielétrico inserido em um circuito elétrico pode ser considerado como um capacitor de capacidade determinada. A carga armazenada em um capacitor é dada por:

$$Q = C.V \quad (1)$$

onde C é a capacitância do capacitor e V a tensão aplicada. A quantidade de carga Q para um dado valor de tensão aplicada é a soma de dois componentes: Q_0 , que é a carga que existiria se as placas do capacitor estivessem separadas pelo vácuo, e Q_d , que é a carga devido à polarização do dielétrico que separa as duas placas:

$$Q = Q_0 + Q_d \quad (2)$$

3.1.3.1 As origens da resposta dielétrica em polímeros

Quando um potencial é aplicado entre as placas de um capacitor separadas por um material dielétrico, o mesmo responderá ao campo aplicado deslocando cargas atômicas e moleculares, as quais orientam-se com o campo elétrico.¹⁶ A orientação se dá de forma que as cargas positivas são orientadas em direção ao campo aplicado e as negativas na direção oposta, resultando no efeito chamado de **polarização dielétrica**. Se o potencial aplicado é alternado (ca), cargas atômicas e moleculares polarizadas sofrerão reorientação para uma nova posição de equilíbrio. Este fenômeno de reorientação é chamado de **relaxação dielétrica**. A Figura 4 mostra uma representação esquemática da polarização dielétrica. O

(ca), cargas atômicas e moleculares polarizadas sofrerão reorientação para uma nova posição de equilíbrio. Este fenômeno de reorientação é chamado de **relaxação dielétrica**. A Figura 4 mostra uma representação esquemática da polarização dielétrica. O **tempo de relaxação**, τ , é o intervalo de tempo decorrido entre duas posições de equilíbrio das cargas do dielétrico sob a ação do campo elétrico variante.

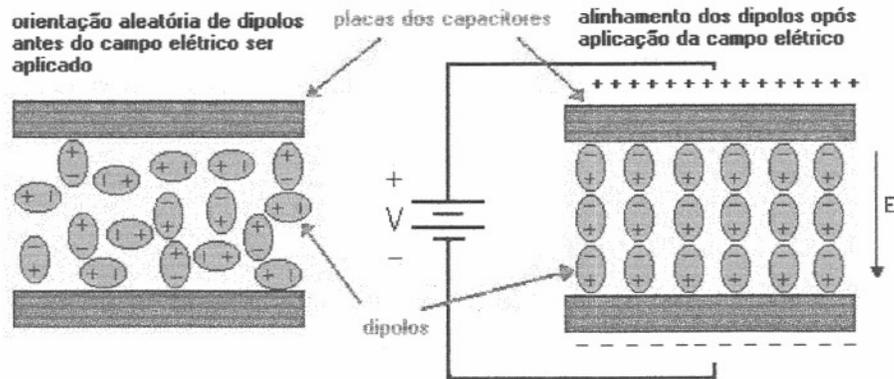


Figura 4: Representação esquemática da polarização dielétrica

Existem vários mecanismos, os quais podem induzir polarização num material devido à aplicação de um campo elétrico externo. Um tipo de polarização induzida surge quando elétrons são deslocados de suas posições de equilíbrio em relação ao núcleo atômico e um momento de dipolo induzido chamado de **polarização eletrônica** é produzido. Este tipo de polarização tem um tempo de relaxação extremamente rápido, com frequência na ordem do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético. Outro tipo de polarização induzida é encontrada em moléculas formadas por dois átomos diferentes. A distribuição eletrônica nessas moléculas não é simétrica e aplicação de um campo elétrico externo causa um deslocamento dos núcleos atômicos, criando um momento dipolar induzido chamado de **polarização atômica**. Esta polarização também tem tempo de relaxação rápido, com frequência na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Enquanto que as polarizações atômicas e eletrônicas resultam de dipolos induzidos, há

relativamente longo. Além da polarização dipolar, também ocorre a **polarização iônica** devido ao deslocamento de portadores de carga. Esse mecanismo de relaxação pode ser de origem intrínseca ou extrínseca. O mecanismo é dito extrínseco quando os portadores de carga são impurezas remanescentes do processo de síntese dos reagentes. Já os mecanismos intrínsecos dependem das características químicas dos reagentes e incluem condução protônica, efeitos indutivos e de ressonância. Outros dois aspectos devem ser levados em consideração no estudo dielétrico de polímeros. O primeiro é a **polarização eletródica**, a qual resulta do acúmulo de íons na interface polímero-eletrodo. O segundo aspecto é a polarização devido ao acúmulo de cargas nas interfaces entre os componentes de sistemas heterogêneos, como compósitos. Tal polarização é conhecida como **interfacial**. A Figura 5 apresenta um esquema de alguns mecanismos de polarização.

Em resumo, os fenômenos que mais contribuem para a resposta dielétrica de polímeros num campo elétrico são as polarizações dipolares e iônicas. Esses dois tipos de polarização freqüentemente ocorrem simultaneamente, e a distinção entre eles é difícil.

Então, em monômeros líquidos, onde o movimento de dipolos e cargas elétricas é mais fácil, o tempo de relaxação é mais curto. A partir do momento que inicia a polimerização, a relaxação dielétrica é descrita como a soma de muitos processos, cada um correspondendo à dinâmica de um modo característico de movimento molecular, além da migração de cargas, e possuindo um tempo de relaxação. Esses modos de movimento molecular são classificados como principal ou relaxação α , e secundários, ou relaxações β e γ .

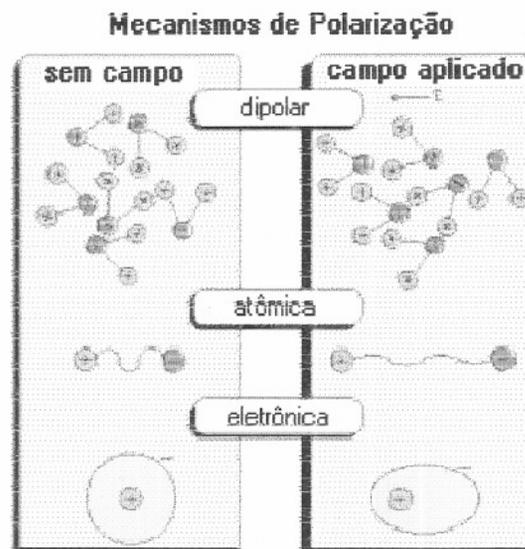


Figura 5: Representação esquemática de alguns mecanismos de polarização dielétrica

3.1.3.2 Condutividade e resistividade elétrica

A condutividade elétrica (σ) é o resultado do fluxo de corrente devido ao movimento de cargas livres dentro do material. Como já foi dito anteriormente, essas cargas podem ser de origem intrínseca ou extrínseca¹⁷. A condução elétrica em materiais isolantes elétricos é um fenômeno de tamanha importância que acaba por determinar o uso destes materiais em aplicações de engenharia. A condutividade elétrica, σ , é definida como¹⁸:

$$\sigma = qn\mu \quad (3)$$

onde q é a carga do portador, n é a concentração de portadores e μ é a mobilidade dos portadores (velocidade do portador sob ação de um campo elétrico de valor unitário, cuja unidade física é $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

condutividade. A condutividade de materiais poliméricos em geral se encontra na faixa entre 10^{-12} e $10^{-18} \Omega\text{m}^{-1}$. A resistividade elétrica é definida como o inverso da condutividade:

$$\rho = 1/\sigma \quad (4)$$

3.1.3.3 Funções elétricas

A investigação das propriedades elétricas de um material permite a obtenção de informações correlacionadas aos movimentos moleculares e processos de relaxação. Essas propriedades dielétricas podem ser descritas por diferentes funções como:

1) *Permissividade complexa, definida por:*

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (5)$$

onde ϵ' é a parte real da permissividade, ϵ'' é a parte imaginária e $j = \sqrt{-1}$. A componente real da permissividade (ϵ') é chamada de constante dielétrica ou permissividade relativa e a componente imaginária (ϵ'') é o fator de perda ou dissipação.

A permissividade relativa (ϵ') é uma medida da polarizabilidade do meio pelo campo elétrico aplicado. Está relacionada com a natureza capacitiva do material, isto é, com a capacidade em armazenar energia¹⁹. A contribuição de dipolos e íons para a medida da permissividade relativa depende do número de espécies presentes e da capacidade de orientarem-se com o campo elétrico na faixa de frequência utilizada na medida. Quando uma voltagem é aplicada entre as placas de um capacitor separadas por um dielétrico, a polarização máxima deste material corresponde ao seu maior alinhamento de cargas induzidas ou orientadas, gerando um campo interno oposto e maior que o campo externo aplicado (E):

$$E_{\text{int}} = \frac{E(\epsilon' / \epsilon_0 + 2)}{3} \quad (6)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) e ϵ a permissividade do dielétrico. Portanto, quanto maior a permissividade (ϵ) de um material, maior sua polarização sob ação de um campo externo, e maior o número de espécies dielétricamente ativas no material. O fator de perda (ϵ'') é uma medida da energia requerida para o movimento molecular, ou seja, a energia dissipada nesse movimento na presença de um campo elétrico. Consiste de duas contribuições: a energia dissipada devido a orientação de dipolos moleculares, e a energia dissipada devido à migração de espécies iônicas. Portanto, as componentes real e imaginária de ϵ^* podem ter contribuições dipolares e iônicas²⁰:

$$\epsilon' = \epsilon'_d + \epsilon'_i \quad (7)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_d + \epsilon''_i \quad (8)$$

A parte real da permissividade (ϵ') está relacionada com armazenamento dielétrico, e a parte imaginária (ϵ'') com a dissipação dielétrica. Ou seja, o armazenamento dielétrico corresponde ao armazenamento de energia no campo elétrico interno (equação 6), e a dissipação dielétrica corresponde à perda de energia durante o movimento de dipolos e íons, devido ao atrito (efeito Joule).

2) *Constante dielétrica complexa, definida por:*

$$\kappa^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} - j \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = \kappa' - j\kappa'' \quad (9)$$

A constante dielétrica complexa representa uma comparação entre a permissividade do material e a do vácuo. Normalmente a razão $\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0}$ excede a unidade, e, tal como a permissividade, é uma medida da polarizabilidade do material dielétrico. Da mesma forma anterior, a parte real da constante dielétrica está relacionada com o armazenamento dielétrico e a parte imaginária com a dissipação.

3) *Módulo elétrico complexo, definido como o inverso da permissividade complexa:*

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + jM'' \quad (10)$$

Uma vantagem do uso de módulo elétrico para interpretar propriedades de relaxação de um material é que variações em valores de permissividade muito altos, em baixa frequência, são minimizados. Desse modo, dificuldades comuns de natureza eletródica e contato, injeção de carga espacial, condução devido a impurezas, que podem mascarar relaxações na representação da permissividade complexa, podem ser minimizadas. Analogamente às definições anteriores de permissividade e constante dielétrica complexas, a parte real do módulo elétrico (M') está relacionada com a capacidade de armazenamento de energia do dielétrico, e a parte imaginária (M''), com a dissipação de energia, devido ao efeito Joule.

4) *Impedância complexa, definida como:*

$$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{j\omega C_0 \epsilon^*} \quad (11)$$

onde C_0 é a capacitância geométrica do capacitor, isto é, o produto entre a permissividade do vácuo ϵ_0 e a constante de célula K . A constante de célula K é definida como a razão entre a área dos eletrodos que constituem o capacitor e a espessura do dielétrico ($K=\text{área/espessura}$), ω é a frequência angular ($2\pi f$). Em um capacitor, a impedância é inversamente proporcional à

capacitância, ou seja, à capacidade de armazenamento de carga e, nesse sentido, à polarizabilidade do dielétrico. A parte real da impedância complexa (Z') está relacionada a efeitos dissipativos do dielétrico, e a parte imaginária (Z'') a efeitos de armazenamento de energia no dielétrico.

4) *Admitância complexa, definida por:*

$$Y^* = Y' + jY'' = j\omega C_0 \varepsilon^* \quad (12)$$

isto é, é o inverso da impedância, e portanto, diretamente relacionado com a permissividade complexa. Do mesmo modo que a impedância complexa, a parte real da admitância complexa (Y') está relacionada com a perda ou dissipação de energia, enquanto que a parte imaginária (Y'') está relacionada com o armazenamento de energia devido ao dielétrico.

5) *Fator de perda dielétrica ou dissipação, definido como:*

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{M''}{M'} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''} \quad (13)$$

Para todas as funções dielétricas aqui definidas, $\tan \delta$ é a razão entre a perda de energia por dissipação e o armazenamento de energia devido à orientação dipolar e iônica. Se $\tan \delta < 1$, o sistema armazena mais energia que dissipa, e se $\tan \delta > 1$, o sistema dissipa mais energia do que armazena, durante a polarização.

3.1.3.4 Impedância elétrica

A impedância elétrica pode então ser utilizada para avaliar a resposta dielétrica de um polímero entre as placas de um capacitor. O sistema responderá a um potencial senoidal aplicado $V(t)$:

$$V(t) = V_m \exp(j\omega t) \quad (14)$$

onde V_m é a amplitude da onda senoidal de potencial, $\omega=2\pi f$ e $j=\sqrt{-1}$, através de uma onda senoidal, na mesma frequência da onda de excitação, mas atrasada no tempo devido aos processos de relaxação dielétrica. A resposta em corrente tem a forma:

$$I(t)=I_m \exp(j\omega t+\theta) \quad (15)$$

onde I_m é a amplitude da onda senoidal resposta e θ é o ângulo da diferença de fase entre as ondas senoidais de potencial e corrente. A impedância elétrica é definida como a razão entre a tensão aplicada (V) a um sistema e a resposta em corrente gerada (I):

$$Z = \frac{V}{I} \quad (16)$$

A Figura 6 mostra a representação esquemática da onda senoidal de potencial aplicado, $V(t)$, e a onda senoidal de corrente resposta, $I(t)$. Portanto, quanto maior a dificuldade de um sistema à passagem de corrente, quando submetida à uma diferença de potencial, maior a sua impedância. A medida da impedância complexa de um polímero entre as placas de um capacitor submetido a uma tensão variável permite o desenvolvimento de modelos baseados em circuitos equivalentes. Esses modelos facilitam a interpretação dos resultados por separar facilmente as diferentes contribuições de relaxação dielétrica, ao longo de uma ampla faixa de frequência de medida.

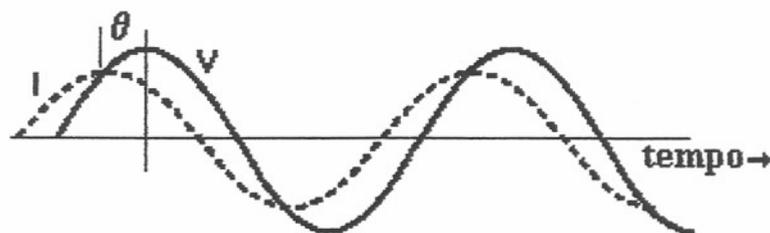


Figura 6: Representação esquemática da onda senoidal de potencial aplicado e a resposta em corrente

3.1.3.5 Circuitos equivalentes⁷⁻¹⁰

Os modelos de comportamento dielétrico são baseados em combinações de resistências (R) e capacitâncias (C) em série ou paralelo de forma que possam representar todos os mecanismos que contribuem para a resposta dielétrica de polímeros. Considerando o caso mais simples de um circuito R-C em paralelo, representando as placas de um capacitor separadas por um material dielétrico:

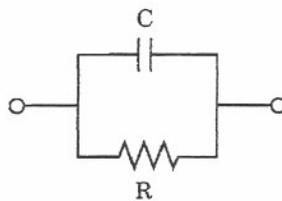


Figura 7: Circuito R-C em paralelo

onde R e C são resistência e capacitância respectivamente.

A impedância total é dada pelo inverso da soma das contribuições de C e R:

$$Z = [1 / R + j\omega C]^{-1} \quad (16)$$

Expressando a impedância em termos de componente real e imaginário obtém-se:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (17)$$

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (18)$$

$$Z'' = \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (19)$$

A presença de relaxações dipolares no dielétrico é computada no modelo anterior pela introdução de uma capacitância adicional em série com a resistência. O circuito equivalente resultante para um único tempo de relaxação é:

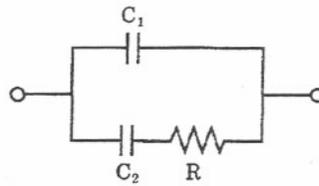


Figura 8: Modelo de circuito com relaxação dipolar

A capacitância, C , do circuito apresentado na Figura 7 é a soma em paralelo das capacitâncias C_1 e C_2 da Figura 8, devido à presença de uma relaxação dipolar. O circuito equivalente de um dielétrico que, além de relaxação dipolar, possui um componente dissipativo adicional devido à condutividade iônica, é mostrado abaixo:

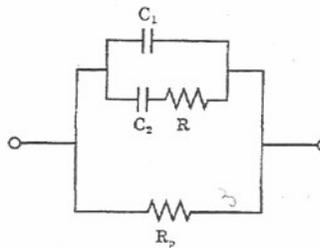


Figura 9: Modelo de circuito com relaxação dipolar e condutividade iônica

Onde R_p é a resistência adicional devido à condutividade iônica, a qual é expressa por:

$$\sigma = \frac{1}{Rp.K} = \frac{1}{\rho} \quad (20)$$

sendo K a constante de célula, anteriormente definida, e ρ a resistividade do material. Como materiais poliméricos apresentam mais de uma relaxação dipolar, devido à mobilidade de diferentes segmentos de cadeia, a representação adequada é feita introduzindo-se capacitores e resistências em série, de acordo com o número de relaxações dipolares existentes no material. Neste caso, são introduzidas capacitâncias em paralelo de C_2 até C_n , e a resistência R é substituída por resistências em paralelo, de R_1 até R_{n-1} , onde (n-1) corresponde ao total de relaxações dipolares possíveis.

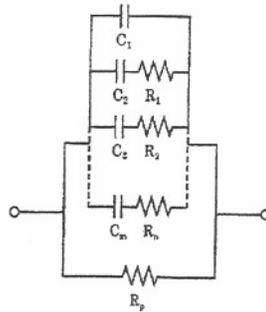


Figura 10: Modelo de circuito com condutividade iônica e mais de uma relaxação dipolar

Além disso, deve-se levar em conta a presença de camadas bloqueadoras de eletrodo, as quais introduzem uma resistência infinita à passagem de corrente na interface polímero-eletrodo. Essas camadas podem ser o resultado de uma alta condutividade iônica do polímero no início da cura, onde íons positivos se deslocam até o cátodo e íons negativos até o ânodo, bloqueando-os. Essas camadas podem ser representadas introduzindo-se duas capacitâncias em série (C_e), como no esquema abaixo:

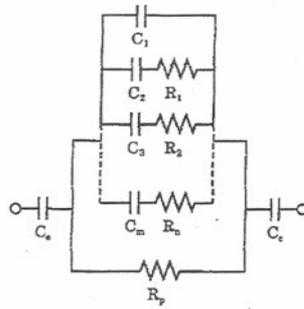


Figura 11: Modelo de circuito com condutividade iônica, relaxações dipolares e camadas bloqueadoras de eletrodo

Se todas as relaxações dipolares do polímero apresentarem constantes de tempo próximas, o circuito equivalente se reduzirá a :

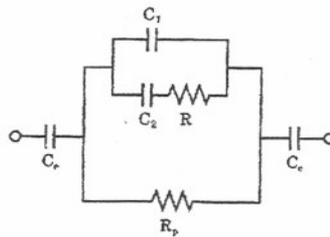


Figura 12: Modelo de circuito com condutividade iônica, relaxações dipolares com constantes de tempo próximas e camadas bloqueadoras de eletrodo

No circuito da Figura 12, esta nova capacitância C_2 é a soma em paralelo de todas as capacitâncias C_2 até C_n da Figura 11, e R é a soma em paralelo de todas as resistências R_1 até R_{n-1} . Resolvendo o circuito equivalente acima para as componentes real e imaginária da impedância complexa obtém-se :

$$Z' = \frac{R_p [1 - R_p \tau C_1 \omega^2 + \tau \omega^2 (R_p C_1 + R_p C_2 + \tau)]}{(1 - R_p \tau \omega^2 C_1^2) + \omega^2 (R_p C_1 + R_p C_2 + \tau)^2} \quad (21)$$

$$Z'' = \frac{R_p \left[\omega (R_p C_1 + R_p C_2 + \tau) - \omega \tau (1 - R \tau \omega^2 C_1) \right]}{(1 - R \tau \omega^2 C_1)^2 + \omega^2 (R_p C_1 + R_p C_2 + \tau)^2} + \frac{2}{C_e \omega} \quad (22)$$

$$C_0 = \epsilon_0 K = \frac{\epsilon_0 S}{L} \quad (23)$$

$$C_1 = \epsilon_u C_0; \quad C_2 = (\epsilon_r - \epsilon_u) C_0; \quad e \quad \tau = RC_2$$

Nestas definições, ϵ_u representa a constante dielétrica não relaxada, correspondente a dipolos não orientados. Portanto, as únicas polarizações presentes no polímero correspondem às ressonâncias eletrônicas e atômicas. Seus valores são obtidos em diagramas de permissividade complexa $\epsilon' \times \epsilon''$, na região da alta frequência. ϵ_r representa a constante dielétrica relaxada, correspondente à máxima orientação dipolar alcançada pelo material durante a polarização. Seu valor é obtido também em diagramas do plano complexo da permissividade, mas na região de baixa frequência. C_0 é a capacitância geométrica do capacitor que contém o dielétrico definido como:

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo e K é a constante de célula (capacitor) definida como a razão entre a área das placas do capacitor (S) e a espessura do polímero usado como dielétrico (L). τ é a constante de tempo das relaxações dipolares, representadas pela soma em série da resistência R e da capacitância C_2 da Figura 12. ω é a frequência angular, e C_e , as capacitâncias introduzidas na presença de camadas bloqueadoras de eletrodo. Finalmente, R_p , nas equações 21 e 22, representa a resistência devido à condutividade iônica no polímero.

3.1.3.6. Diagramas de Nyquist e Bode

As funções elétricas complexas descritas pelas equações (5) à (13) podem ser apresentadas na forma de Diagramas de Nyquist. Este tipo de representação consiste em graficar umas das funções elétricas no plano complexo. A Figura 13 apresenta o diagrama de Nyquist para a impedância de um sistema representado pelo circuito equivalente da Figura 7.

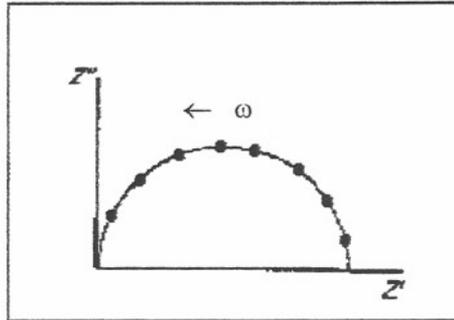


Figura 13 : Representação de um diagrama de Nyquist para um circuito R-C em paralelo

O arco capacitivo é obtido medindo-se a impedância do material em uma extensa faixa de frequências. Portanto, cada ponto do arco corresponde a um valor de impedância real (Z') e imaginária (Z'') em uma dada frequência. A resistência do sistema é determinada na intersecção do arco com a abcissa, na região das baixas frequências. A capacitância é determinada no máximo do arco capacitivo, através da seguinte equação:

$$C = \frac{1}{2\pi f_{\max} R} = \frac{1}{\omega_{\max} R} \quad (24)$$

Outra representação possível é o **diagrama de Bode** ($\log|Z|$ x $\log f$ e θ x $\log f$), no qual os dados podem ser apresentados explicitamente como função da frequência.

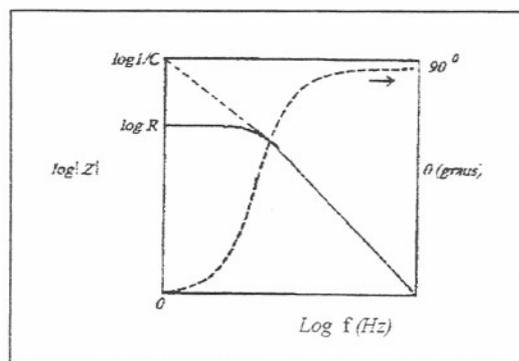


Figura 14: diagrama de Bode para um circuito R-C em paralelo

No gráfico $\log |Z| \times \log f$, a resistência R pode ser lida diretamente no patamar das baixas frequências. A reta com inclinação -1 , em frequências mais elevadas, representa a capacitância. O gráfico de $\theta \times \log f$ representa a variação do ângulo de fase (θ) entre o potencial aplicado e a resposta em corrente. No eixo do ângulo de fase θ , no limite da baixa frequência, o material se comporta como um resistor, pois θ tende a zero. Na alta frequência, o material se comporta como um capacitor, pois o ângulo de fase θ tende a 90° .

3.2 O ESTADO DA ARTE

Na síntese de polímeros termorrígidos e seus compósitos, monômeros líquidos sofrem reações químicas que levam à formação de uma rede tridimensional. No curso da formação da rede, o estado físico do meio reativo muda de um líquido viscoso para um sólido borrachoso, que com o curso da reação passa para o estado vítreo. Cada um destes estados é caracterizado por uma resposta dielétrica distinta, a qual depende da temperatura, frequência e extensão da reação. Como resultado, medidas de propriedades dielétricas têm sido grandemente utilizadas para o monitoramento “in situ” do processo de polimerização de termorrígidos, pois permite seguir a completa transformação de um líquido para um sólido vítreo. Seferis e colaboradores²¹ foram os primeiros a investigar a resposta dielétrica proveniente da cura de resinas epóxi. Os resultados cobriam apenas duas décadas de frequência e foram analisados em termos de condutividade e constante dielétrica complexa. Inúmeras técnicas como Microdieletrometria, Espectroscopia Dielétrica e Espectroscopia de Relaxação Dielétrica são utilizadas para relatar as mudanças nas propriedades dielétricas e os fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante a reação de cura. Mijovic e colaboradores⁷⁻¹⁰ introduziram a Espectroscopia de Impedância como meio de monitorar a cura de sistemas epóxi-amina. Mostraram que a impedância complexa pode ser usada como uma medida reprodutível das mudanças físicas e químicas que ocorrem durante a polimerização. Através de valores de impedância complexa medidos durante a cura, calcularam a resistividade iônica, a qual pode ser usada para avaliar o grau de cura. Os valores de grau de cura obtidos por medidas dielétricas apresentaram excelente concordância com os valores obtidos por medidas calorimétricas. Pelo uso da impedância complexa os autores foram capazes de separar,

de acordo com a dependência da frequência, as contribuições das relaxações dipolares e condutividade iônica para o processo de polarização total.

3.2.1 Monitoramento da reação de cura através de medidas de condutividade

Nos últimos anos, o principal parâmetro monitorado durante a cura de resinas epóxi é a condutividade (ou o seu inverso resistividade). A principal razão pela qual a condutividade tem sido identificada como um parâmetro dielétrico de interesse em estudos de cura é o fato desta poder ser qualitativamente correlacionada com os principais parâmetros de processamento: viscosidade e grau de cura. O uso de medidas de condutividade para monitorar a cura de polímeros termorrígidos data do trabalho pioneiro de Kienle e Race²² em 1934. Para resinas epóxi, Fava²³ propôs que a condutividade é o resultado da presença de impurezas iônicas, como sódio e cloreto, remanescentes do processo de síntese da resina. Assumindo que a concentração dessas impurezas iônicas não muda durante a cura, o autor interpretou a variação da condutividade em termos da mudança de mobilidade iônica com o progresso da reação. Atualmente é aceito que a condutividade pode, também, ter contribuição de fontes intrínscas. Levando em consideração este aspecto, merece destaque o trabalho de Rolla e colaboradores²⁴ que investigaram a condutividade devido a cargas migracionais durante a reação de cura de diferentes sistemas epóxi-amina. a reação de cura pode apresentar três diferentes respostas:

- 1) resposta I: aumento da viscosidade e decréscimo da condutividade
 - 2) resposta II: aumento da viscosidade e decréscimo ou aumento da condutividade nos primeiros estágios da reação seguido de um decréscimo
 - 3) resposta III: aumento da viscosidade com simultâneo aumento da condutividade.
- Naturalmente, essa observação é incompatível com o conceito de um contínuo decréscimo da condutividade como resultado do decréscimo da mobilidade de impurezas iônicas. Portanto, este efeito foi atribuído à condutividade devido a mecanismos intrínscos. Segundo estes autores a condutividade extrínscas sempre diminui com o curso da reação como reflexo ao aumento da viscosidade. Já a condutividade intrínscas pode aumentar ou diminuir dependendo das características químicas (flexibilidade, funcionalidade) dos componentes da formulação e da arquitetura molecular do polímero que irão formar.

Algumas correlações empíricas têm sido propostas a fim de prever o comportamento da

condutividade durante a cura de sistemas epóxi-amina: relações entre condutividade e viscosidade^{25, 26}, condutividade e temperatura de transição vítrea^{22, 26}, condutividade e grau de reticulação. Senturia e Sheppard²² utilizaram uma relação Williams-Landel-Ferry (WLF) para correlacionar a condutividade iônica e a temperatura de transição vítrea (Tg) :

$$\log_{a_T} = \log \frac{\sigma(T)}{\sigma(Tg)} = \frac{A_1(T - Tg)}{A_2 + (T - Tg)} \quad (25)$$

onde o fator de deslocamento a_T é definido como a razão da condutividade (σ) na temperatura T com a condutividade medida na temperatura de transição vítrea (Tg). C_1 e C_2 são constantes e são dependentes do material. Sheppard e Senturia²² encontraram que a dependência da condutividade com a temperatura para uma série de resinas epóxi com diferentes massas moleculares obedecem a relação WLF. Os dados revelaram, que enquanto A_1 é independente da massa molecular da resina, o valor de A_2 e a condutividade de referência [$\log\sigma(Tg)$] podem ser representados por uma simples relação linear com a Tg da resina.

O inverso da condutividade, a resistividade, tem sido utilizada como parâmetro dielétrico para descrever o avanço da reação de cura de resinas epóxi^{7,10}. Para isto duas correlações empíricas entre resistividade iônica e grau de cura tem sido propostas. A primeira é uma simples relação linear entre grau de cura e resistividade iônica:

$$\alpha = A \log \rho + B \quad (26)$$

onde α é o grau de cura e ρ a resistividade. A e B são determinados a partir das seguintes condições limite:

$$t=0 \quad \alpha=0 \quad \rho=\rho_0 \quad (27a)$$

$$e \quad t \rightarrow \infty \quad \alpha=\alpha_m \quad \rho=\rho_m \quad (27b)$$

onde α é o grau de cura medido, α_m corresponde ao máximo valor da extensão de reação como resultado da reticulação em uma determinada temperatura, ρ é a resistividade medida, ρ_0 é a resistividade antes da cura iniciar. Combinando as equações (26) e (27a e 27b) é obtida a seguinte correlação empírica entre condutividade e grau de cura:

$$\frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{\log \rho - \log \rho_0}{\log \rho_m - \log \rho_0} \quad (28)$$

Outra correlação empírica tem sido proposta para correlacionar grau de cura e resistividade⁷:

$$\frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{\log \rho - \log \rho_0}{\log \rho_m - \log \rho_0} \left(\frac{\log \rho_m}{\log \rho} \right) \quad (29)$$

Mijovic e colaboradores⁷ calcularam o grau de cura a partir de dados dielétricos utilizando as equações 28 e 29. O grau de cura obtido a partir de dados dielétricos foram comparados aos obtidos a partir de estudo cinético por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Os resultados revelaram excelente acordo entre os resultados obtidos por medidas dielétricas e calorimétricas.

3.2.2 Resposta dielétrica e gelificação

Alguns autores^{27,28} afirmam que medidas dielétricas são insensíveis à gelificação durante a cura de polímeros termorrígidos, pois não existe um fenômeno dielétrico correspondente e, conseqüentemente, não pode ser detectada por medidas dielétricas. O principal argumento desses pesquisadores é baseado no conceito de que a gelificação é um evento macroscópico e portanto não seria influenciada por um fenômeno microscópico, tal como cargas migracionais e relaxações dipolares. O suporte mais direto para esse conceito surge a partir do fato que a gelificação não altera a cinética de reação, a qual depende da frequência de colisões, e conseqüentemente da mobilidade local (microscópica) de grupos reativos. Por outro lado muitos autores^{9, 10, 29} têm mostrado que é possível detectar a gelificação através de medidas dielétricas. Mijovic⁹ e colaboradores determinaram o tempo de gel (t_{gel}) para diferentes sistemas epóxi-amina através de

medidas dielétricas e reológicas e compararam os valores obtidos. Para a determinação de t_{gel} através de medidas dielétricas, foi utilizado o ponto de inflexão no diagrama da condutividade em função do tempo de cura. Já para a determinação através de medidas reológicas, foram utilizados dois métodos: (1) o pico de $\tan \delta$ como função do tempo de cura e (2) o ponto de intersecção das componentes real e imaginária do módulo complexo. Os autores⁷ encontraram um bom acordo entre os tempos de gel determinados por medidas reológicas e dielétricas, apesar da falta de correlações matemáticas entre essas funções.

3.2.3 Processos de relaxação dielétrica

Além da procura de correlações fundamentais entre resposta dielétrica e mudanças físico-químicas (gelificação e vitrificação) e de correlações empíricas entre condutividade e viscosidade, condutividade e temperatura de transição vítrea, condutividade e grau de reticulação, pesquisadores³⁰ buscam informações sobre processos de relaxação. A análise do fenômeno de relaxação dielétrica é geralmente feita usando diferentes funções de relaxação escolhidas de acordo com a capacidade de representar significativamente as propriedades de uma grande classe de materiais por meio de parâmetros como a largura do pico de relaxação e o tempo de relaxação³⁰. O modelo mais simples para descrever processos de relaxação foi desenvolvido por Debye, assumindo um único tempo de relaxação τ para todas as moléculas¹⁹. O resultado da expressão de Debye para a permissividade relativa (ϵ') e fator de dissipação (ϵ'') são:

$$\epsilon' = \epsilon_u + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (30)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (31)$$

onde ϵ_u é a permissividade não relaxada, ϵ_r é a permissividade relaxada, τ é o tempo de relaxação, σ é a condutividade e ω é a frequência angular. As Figuras 14a e 14b mostram, respectivamente,

uma representação da permissividade no plano complexo ($\epsilon' \times \epsilon''$) e as componentes real e imaginária da permissividade em função da frequência para uma relaxação do tipo Debye.

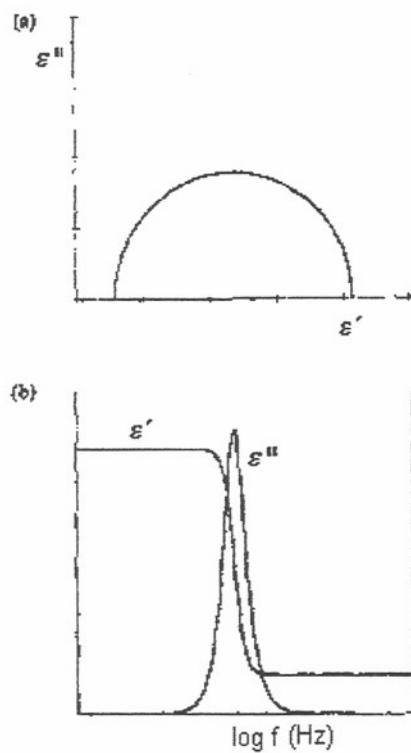


Figura 15: (a) Diagrama da permissividade complexa ($\epsilon'' \times \epsilon'$) para o modelo de relaxação Debye. (b) Componentes real e imaginário da permissividade versus frequência

A existência de mais de um processo de relaxação com diferentes constantes de tempo para a maior parte dos materiais levou a várias correções empíricas ao modelo de Debye para descrever a distribuição dos tempos de relaxação:

a) *Fuoss-Kikwood:*

$$\epsilon'' = \frac{\beta(\omega\tau)^{\beta/2}(\epsilon_r - \epsilon_u)/2}{1 + (\omega\tau)^\beta} \quad (32)$$

b) *Cole-Cole*:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_u}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (33)$$

c) *Davidson-Cole*:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_u}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (34)$$

d) *Havriliak-Negami*:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + (\varepsilon_r - \varepsilon_u) \left(1 + (j\omega\tau)^\alpha\right)^{-\beta} \quad (35)$$

onde α é o ângulo de compensação no plano complexo ($\varepsilon'' \times \varepsilon'$) e β representa a não linearidade na região de alta frequência.

Ainda para sistemas epóxi-amina, Elondou e colaboradores²⁷ investigaram a resposta dielétrica devido às relaxações dipolares utilizando a função de Havriliak-Negami. Os autores encontraram que a resposta dielétrica diminui com o aumento do tempo de cura devido a dificuldade de orientação dos dipolos com o campo elétrico. Colomer e Montserrat³¹ analisaram os processos de vitrificação e relaxação dipolar durante a cura isotérmica de sistemas epóxi-amina, conseguindo correlacionar relaxação dipolar, obtida por análise dielétrica, e relaxação térmica, obtida por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Outra publicação é a de Mijovic e Fitz³², que avaliaram o processo de relaxação α por Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS) e Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), encontrando boa concordância entre os dados obtidos pelas duas técnicas para sistemas epóxi-amina.

A condutividade de materiais poliméricos pode ser afetada não somente pelo tipo de polímero, mas também pelos outros componentes presentes na composição destes, como cargas, estabilizantes, pigmentos e outros. Um exemplo de material polimérico cuja condutividade é

alterada pela adição de outros materiais está em polímeros como o polietileno e os copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA), que são carregados com negro de fumo e apresentam condutividade típica de materiais semicondutores.³³ Nesse sentido, vale salientar a crescente pesquisa de propriedades dielétricas de compósitos. Compósitos poliméricos consistindo de uma matriz epóxi^{34, 35} são reportados ter interessantes propriedades e uma variedade de aplicações. Para a investigação de propriedades elétricas, estes sistemas são considerados heterogêneos e muitas relações têm sido propostas para descrever seu comportamento em termos de permissividade e condutividade dos seus constituintes. As características elétricas estão relacionadas à fração de volume de cargas condutoras, ao tamanho e à forma dessas partículas. Busse e Nixdorf³⁴ investigaram a condutividade e o tempo de relaxação, durante a reação de cura, de matrizes epóxi incorporadas com diferentes quantidades de fibra de vidro. Os autores concluíram que a condutividade e o tempo de relaxação não são muito afetados pela adição de fibra, pois amostras contendo de 20 a 40% de fibra apresentaram condutividades e tempos de relaxação na mesma ordem de magnitude da resina pura. Tsangaris e colaboradores³⁵ estudaram o fenômeno da relaxação dielétrica em compósitos de resinas epóxi com partículas de níquel dispersas em diferentes quantidades, em uma faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. Para isto utilizaram o formalismo do módulo elétrico, que revelou a existência de dois processos de relaxação na faixa de frequência utilizada no experimento. Os autores atribuíram um processo de relaxação à polarização interfacial (Maxwell-Wagner-Sillars) e o outro à condutividade iônica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

Os seguintes reagentes foram utilizados para sintetizar as amostras de polímeros:

4.1.1. 1,4-Butanodiol diglicidil éter (EP)

É a resina epóxi utilizada na reação de cura. Trata-se de um líquido pouco viscoso, adquirido da Aldrich. Suas propriedades estão apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1: Propriedades do 1,4-butanodiol diglicidil éter

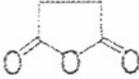
Fórmula estrutural:

Pureza: 95%
Massa molar: 202,25 gmol ⁻¹
Ponto de ebulição: 155-160°C/11mm
Densidade: 1,049g/cm ³

4.1.2. Anidrido succínico (SA)

É o agente reticulante utilizado na síntese dos polímeros. Trata-se de um sólido anidro, fornecido pela Vetec, cujas propriedades estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades do anidrido succínico

Fórmula estrutural:

Ponto de fusão: 119°-120°C
Ponto de ebulição: 261°C
Massa molar: 100,07 g/mol ⁻¹

4.1.3. Trietilamina (TEA)

É o iniciador da reação de cura entre a resina epóxi e o anidrido. Trata-se de um líquido inflamável, tóxico e corrosivo, com as propriedades mostradas na Tabela 3:

Tabela 3: Propriedades da trietilamina

Fórmula estrutural:	$N(CH_2CH_3)_3$
Pureza	99%
Massa molar	101,19 g/mol
Ponto de ebulição	88,8°C
Densidade	0,726 g/cm ³

4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A resina epóxi foi misturada ao anidrido, em moldes de alumínio, nas frações molares indicadas na Tabela 4. Para a determinação das frações molares de epóxi (x_{EP}) e de anidrido (x_{CH}) foram descontadas as impurezas. Este procedimento é mais importante principalmente para o cálculo de x_{EP} , pois a resina epóxi possui um grau de pureza de 95%, em quanto que para o anidrido este valor é de 99%. A amostra 7 é a formulação mais próxima da estequiométrica, a qual foi preparada na proporção de 2:1 de anidrido e resina epóxi, respectivamente. Em todas as formulações foi utilizada uma fração molar de TEA (x_{TEA}) igual à $1,7 \cdot 10^{-3}$. Em temperatura ambiente, foi dissolvido o máximo possível de anidrido na resina. Posteriormente, foi adicionada a trietilamina e a solução resultante homogeneizada. Como a dissolução do anidrido não é

completa, esta foi terminada sob aquecimento brando, até a obtenção de uma solução transparente. Os moldes com a mistura foram levados para estufa a 130°C, por um período de uma hora.

Tabela 4: Composição e aparência das amostras após cura. x_{EP} é fração molar de epóxi e x_{SA} a fração molar de anidrido

Amostra	x_{EP}	x_{SA}	aparência após a cura
1	0,03	0,97	viscosa
2	0,07	0,93	viscosa
3	0,10	0,89	viscosa
4	0,14	0,85	sólida
5	0,18	0,81	sólida
6	0,24	0,76	sólida
7	0,31	0,67	sólida
8	0,36	0,62	sólida
9	0,48	0,50	sólida
10	0,57	0,40	sólida
11	0,67	0,30	viscosa
12	0,76	0,20	viscosa
13	0,86	0,10	viscosa
14	1,00	0,00	viscosa

4.3. CÉLULA

Para realizar as medidas de impedância foi utilizada uma célula, a qual consiste de um capacitor, com parte externa constituída de aço inox embutida em teflon e a parte interna (eletrodos) de latão. A amostra foi colocada entre os eletrodos, e por meio de cabos

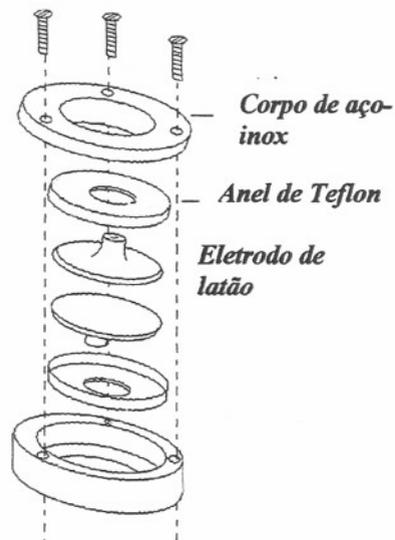


Figura 16: Representação esquemática da célula utilizada nas medidas de impedância

4.4. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

As medidas de Impedância Elétrica foram feitas em um Analisador com Resposta em Frequência (FRA) da Autolab versão 4.8, interfaciado com um computador. Uma onda senoidal de potencial de 1V (cc) com amplitude de 5mV foi aplicada na faixa de frequência de 100 KHz a 100 mHz. Para cada amostra 10 valores de frequência por década foram analisados. As medidas foram feitas em triplicata, e os resultados obtidos foram semelhantes, mostrando que o tempo de experimento é desprezível em relação a escala de tempo da reatividade do polímero. Todas as medidas foram feitas 24 horas após a síntese do polímero. As medidas das amostras sólidas foram feitas colocando-se o polímero diretamente entre os eletrodos da célula. Já as líquidas foram embebidas em papel filtro, recortado no tamanho dos eletrodos, e colocadas entre os eletrodos da célula. Depois da medida, os dados foram corrigidos pela constante de célula de cada polímero:

$$K=S/L \quad (13)$$

onde K é a constante de célula, S é a área total das placas do capacitor e L a espessura média da amostra avaliada em 16 diferentes pontos da amostra. Na Tabela 5 estão os valores de K calculados para cada amostra:

Tabela 5: valores das constantes de célula para cada amostra

Amostra	K (cm)
1	443,2
2	466,4
3	336,4
4	119,3
5	138,4
6	112,4
7	128,1
8	102,4
9	82,3
10	83,0
11	700
12	700
13	700
14	700

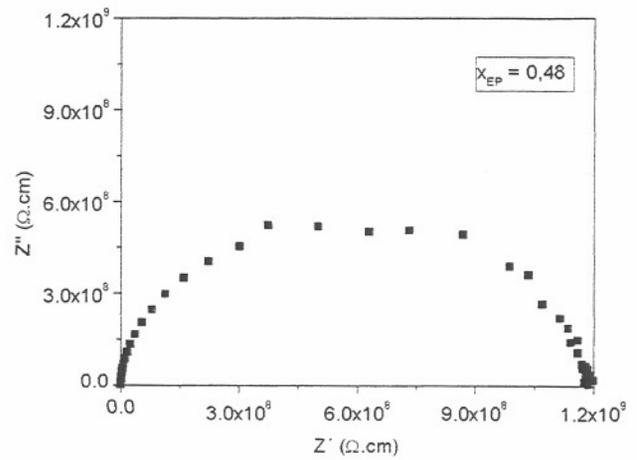
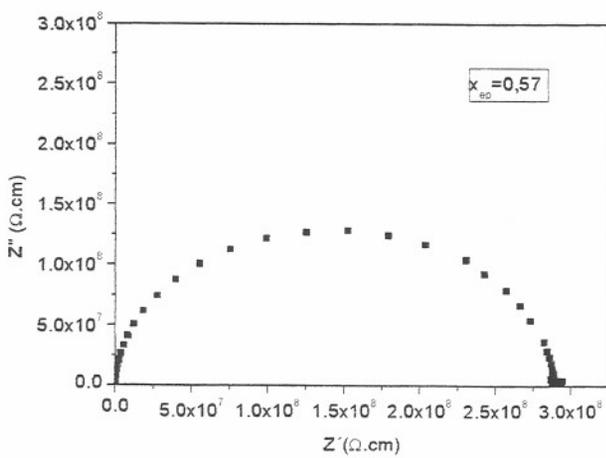
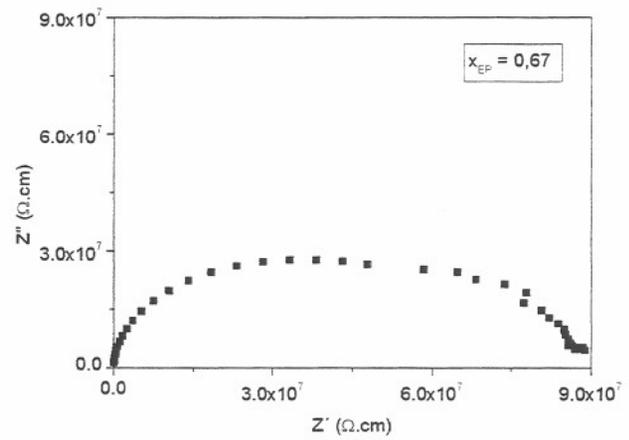
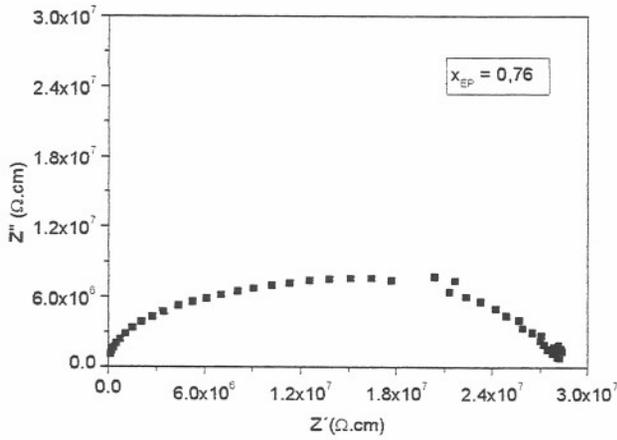
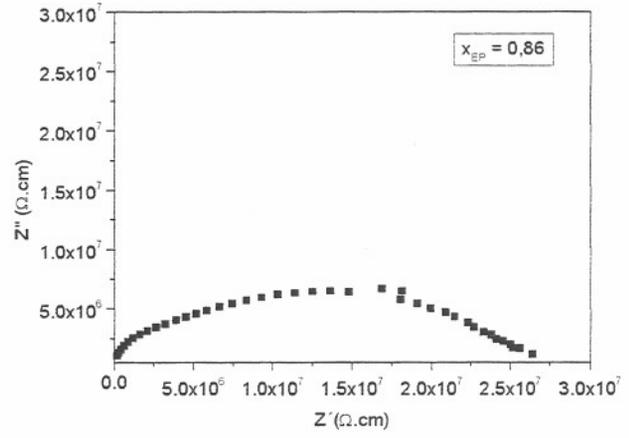
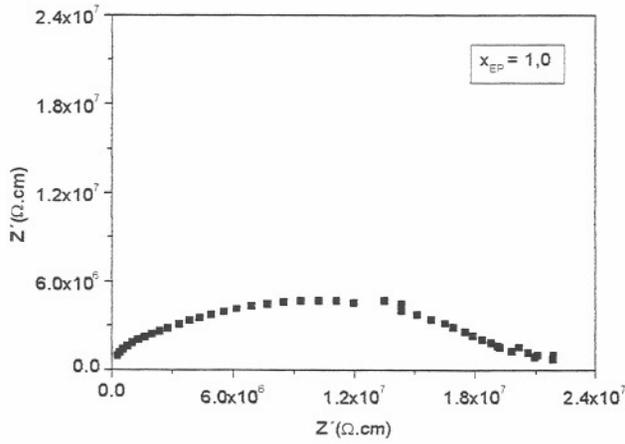
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

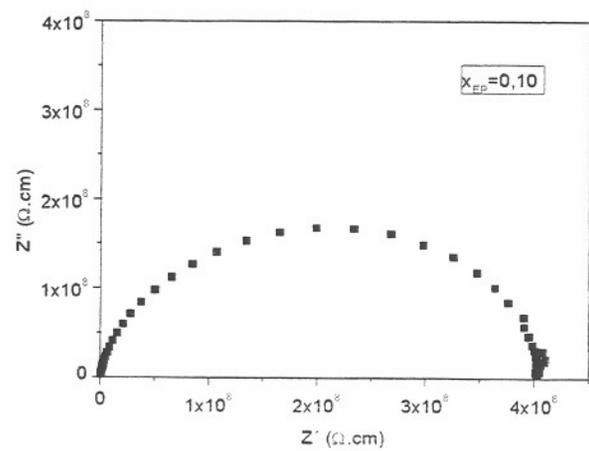
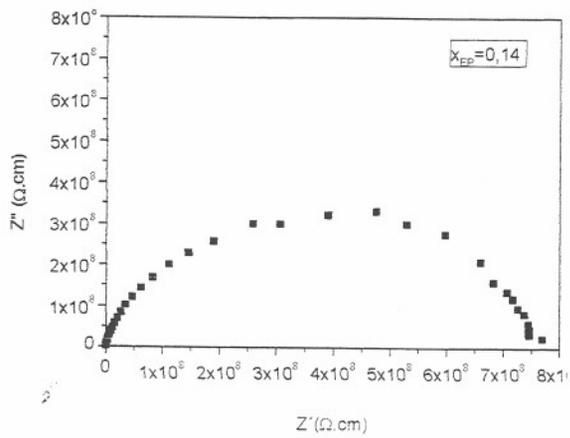
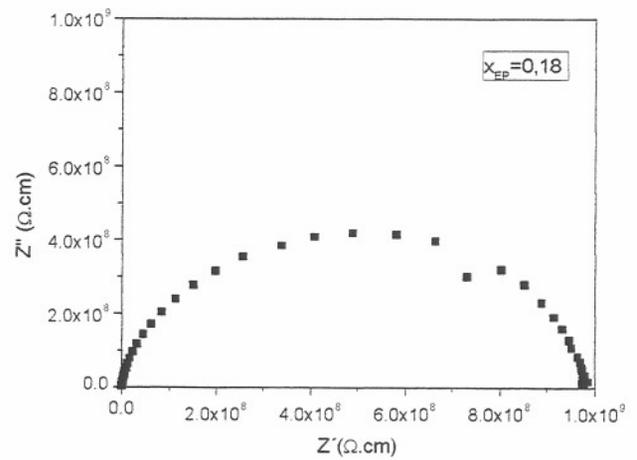
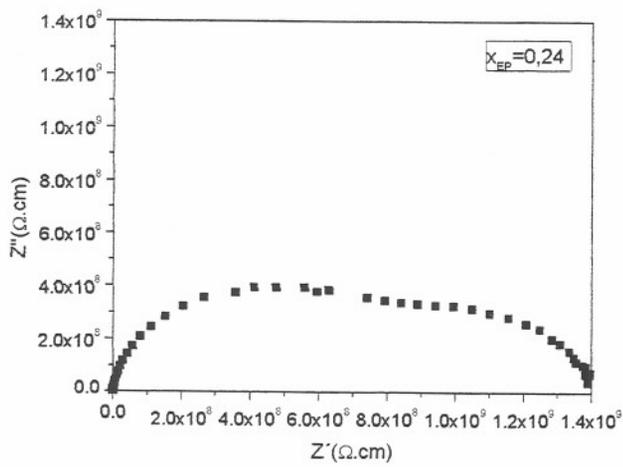
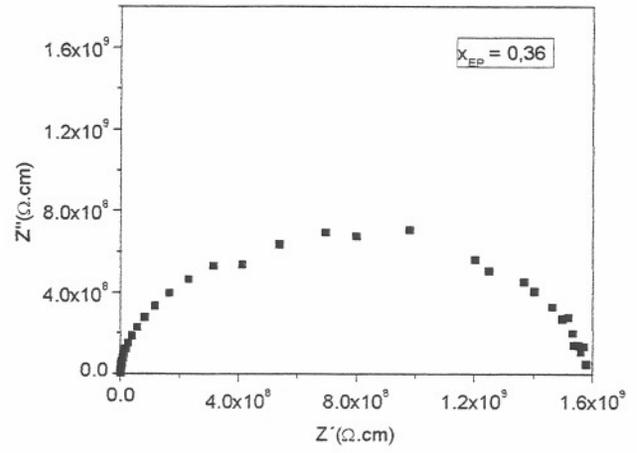
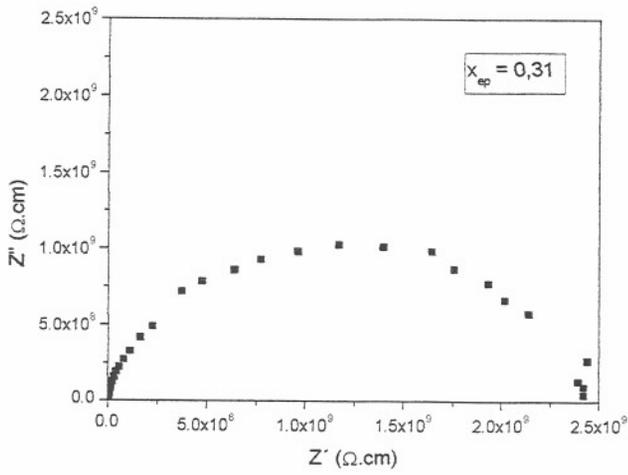
5.1 AVALIAÇÃO DA RESISTIVIDADE

A razão pela qual a resistividade ou o seu inverso, a condutividade, tem sido identificada como um parâmetro dielétrico de interesse nos estudos de cura é o fato desta poder ser qualitativamente correlacionada com os principais parâmetros de processamento: viscosidade e grau de cura. Os mecanismos de polarização que mais contribuem para a resposta dielétrica de polímeros são as polarizações devido a cargas migracionais e dipolares. Em baixas frequências, a resposta dielétrica é dominada principalmente pela contribuição de cargas migracionais, pois as relaxações dipolares são negligenciáveis.⁷⁻¹⁰ A condutividade devido a cargas migracionais possui origem extrínseca e intrínseca. As cargas migracionais de origem extrínseca são impurezas iônicas oriundas do processo de síntese dos reagentes. As intrínsecas dependem das características químicas dos componentes da formulação, como funcionalidade, e da arquitetura molecular do polímero obtido. Essas podem incluir condução protônica via ligação de hidrogênio, além de efeitos indutivos e de ressonância. Neste trabalho, a resistividade devido à cargas migracionais foi avaliada a partir de medidas de impedância complexa. A determinação da resistividade, utilizando-se dados de impedância, pode ser feita através de três diferentes representações:

1) Diagramas de Nyquist:

A primeira representação é baseada em diagramas de Nyquist, onde a impedância imaginária (Z'') é graficada em função da impedância real (Z'), os quais resultam em arcos capacitivos. A Figura 17 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as diferentes formulações epóxi-anidrido. As formulações $x_{EP}=0,03$ a $x_{EP}=0,24$ representam excesso de anidrido, $x_{EP}=0,31$ é estequiométrica e as amostras $x_{EP}=0,36$ a $x_{EP}=1$ são formulações com excesso de epóxi. Os diagramas apresentam arcos capacitivos, onde cada ponto do arco corresponde à medida da impedância total em uma dada frequência.





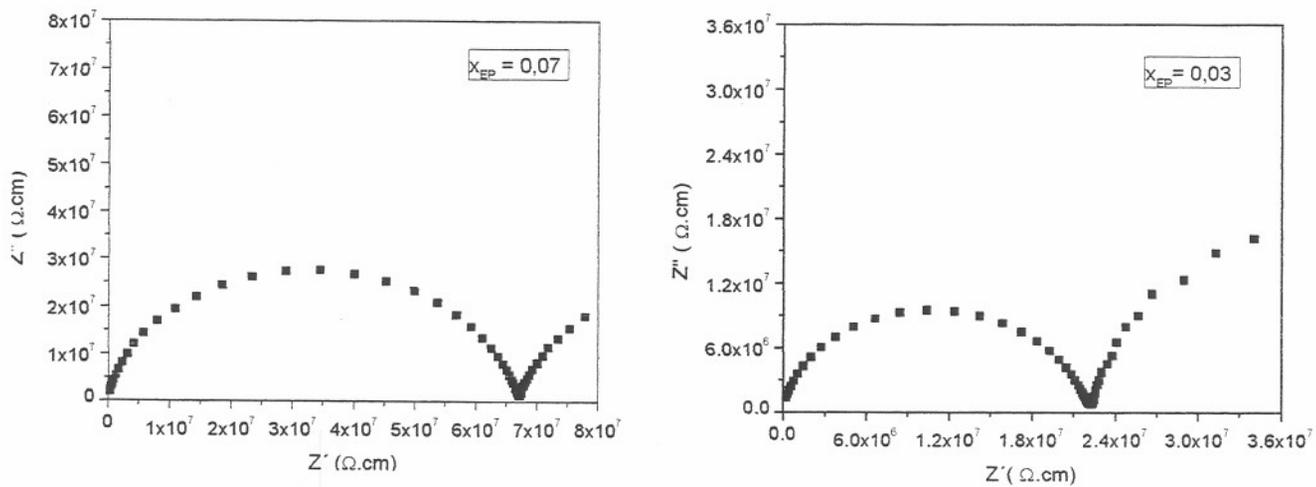


Figura 17: Diagramas de Nyquist para diferentes formulações epóxi-anidrido, $E_{dc}=1V$, amplitude, 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

Os arcos capacitivos podem ser ajustados ao circuito equivalente da Figura 18.

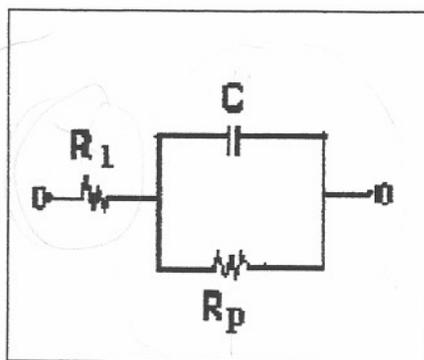


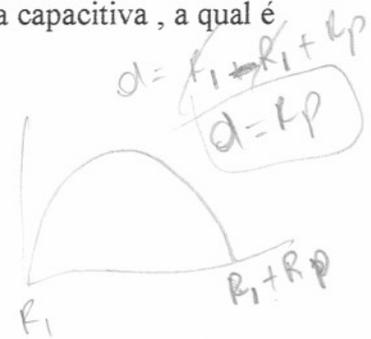
Figura 18: Circuito equivalente associado ao arco capacitivo dos diagramas da Figura 17

Desprezando a resistência R_1 do circuito da Figura 18 e levando em consideração somente o circuito R_pC em paralelo, a impedância total é dada pela equação 36.

$$\frac{1}{Z_{total}} = \frac{1}{Z_{Rp}} + \frac{1}{Z_C} \quad (36)$$

onde Z_{total} é a impedância total, Z_{Rp} a impedância resistiva e Z_C a impedância capacitiva, a qual é representada pela equação 37.

$$Z_c = \frac{1}{2\pi f C} \quad (37)$$



Portanto, em baixas frequências, a impedância associada ao capacitor (Z_C) é alta, e o capacitor atua como um circuito aberto. Assim, o circuito equivalente da Figura 18 se reduzirá à soma de duas resistências em série, $R_1 + R_p$. Em altas frequências, a impedância associada ao capacitor tende a zero, e o capacitor atua como um curto circuito. Nesse caso, o circuito equivalente da Figura 18 se reduzirá à R_1 . Portanto, R_1 é obtido na intersecção do arco capacitivo com o eixo Z' , em altas frequências. Já a soma $R_1 + R_p$ é obtida na intersecção do arco com o eixo Z' em baixas frequências e o diâmetro da arco corresponderá à R_p . Se os dados de impedância real e imaginária forem multiplicados pela constante de célula K , a R_p obtida é a própria resistividade do polímero com uma determinada formulação.

As formulações $x_{EP}=1,0$ a $x_{EP}=0,36$ representam um decréscimo gradativo do excesso de epóxi. Como pode ser observado, para essas ocorre um aumento do valor da resistividade, ou seja, o diâmetro do arco aumenta à medida que o excesso de epóxi diminui. A formulação estequiométrica ($x_{ep} = 0,31$) apresentou o arco com maior diâmetro, portanto é a mais resistiva. De $x_{EP}=0,24$ a $x_{EP}=0,03$ há um aumento gradativo do excesso de anidrido e foi observado uma diminuição da resistividade. Algumas formulações de polímero, principalmente com excesso de epóxi, produziram um arco capacitivo achatado. Isso pode ser um indicativo da presença de mais de um processo de relaxação, com constantes de tempo muito próximas. Nesse caso, o arco representa a soma desses processos, associados às diferentes mobilidades de segmentos de cadeia, ou mesmo a agrupamentos moleculares de diversos tamanhos⁷⁻¹⁰ Para as formulações com $x_{EP}=0,07$ e $x_{EP}=0,03$ há o surgimento de um segundo arco capacitivo, que não se completa

em baixa frequência devido à limitação da faixa de frequência de medida. Este segundo arco está associado a outros modos de relaxação de reagentes e de produtos.

1) Diagramas de Bode

Os diagramas de Bode representam a impedância absoluta, $|Z|$, como função do logaritmo da frequência. O valor da resistividade é obtido a partir da intersecção do prolongamento da linha horizontal independente da frequência, em baixas frequências, com o eixo $\log |Z|$. Na Figura 19 estão apresentados os diagramas de Bode da impedância absoluta em função do logaritmo da frequência para formulações com excesso de epóxi (Fig.19a) e de anidrido (Fig.19b). A composição estequiométrica ($x_{EP}=0,31$) está apresentada nas duas figuras, pois é a referência do sistema para ambos excessos.

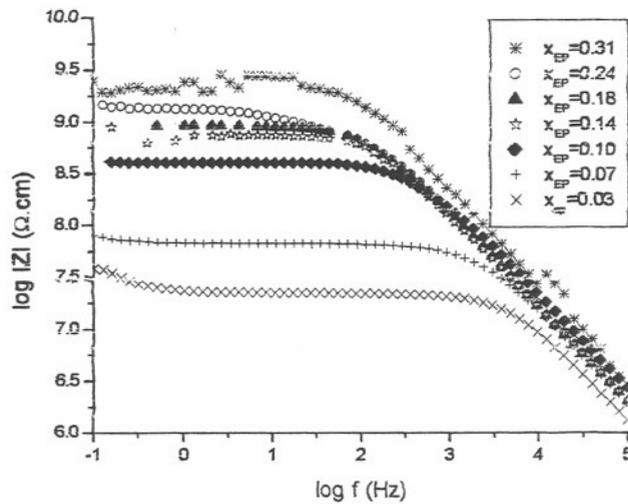


Figura 19 a: Diagramas de Bode para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de anidrido, $E_{cc}=1$ V, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz

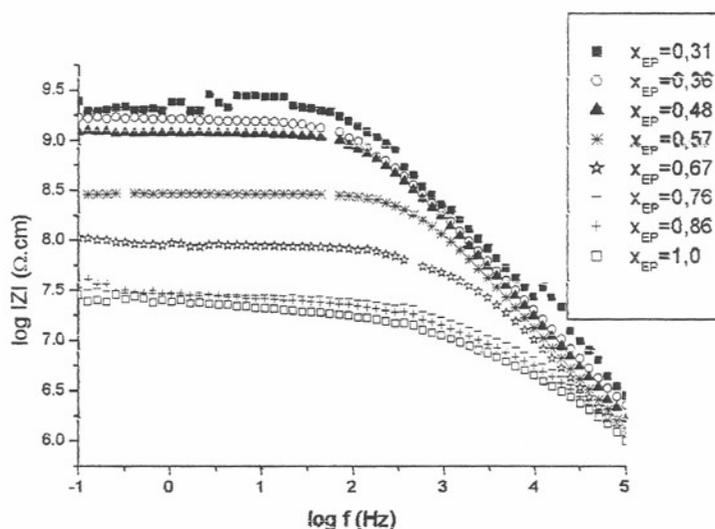


Figura 19b: Diagramas de Bode para diferentes formulações epóxi-anidrido em excesso de epóxi, $E_{cc}=1$ V, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz

A linha horizontal independente da frequência corresponde a resistência associada a cada uma das formulações, enquanto que a linha com inclinação próxima a -1 corresponde à capacitância. Nas baixas frequências, a impedância total é dominada pela resistência, enquanto que nas altas frequências, há predomínio da capacitância.

Como pode ser visto na Figuras 19a e 19b, à medida que a composição do sistema se afasta do valor estequiométrico, tanto para excesso de anidrido como para excesso de epóxi, a resistência do polímero diminui. Essa resistência foi corrigida pela constante de célula K e, portanto, corresponde à resistividade do material. Além disso, há uma diminuição da frequência em que a reta capacitiva encontra o patamar de resistência. Esta dependência com a frequência indica a presença de processos de relaxação que ocorrem com constantes de tempo que diminuem com o aumento dos excessos dos reagentes.

Em amostras polarizadas, a resposta em corrente encontra-se fora de fase em relação ao potencial aplicado, devido à presença de processos de relaxação dielétrica. Isso ocorre porque quando o potencial inverte o sinal, em uma dada frequência, a reorientação de dipolos e cargas migracionais para uma nova posição de equilíbrio envolve movimento em meio viscoso,

o que leva um certo tempo. As Figuras 20a e 20b, apresentam o ângulo de fase θ entre o potencial aplicado e a resposta em corrente como função do logaritmo da frequência, respectivamente, para os excessos de epóxi e de anidrido.

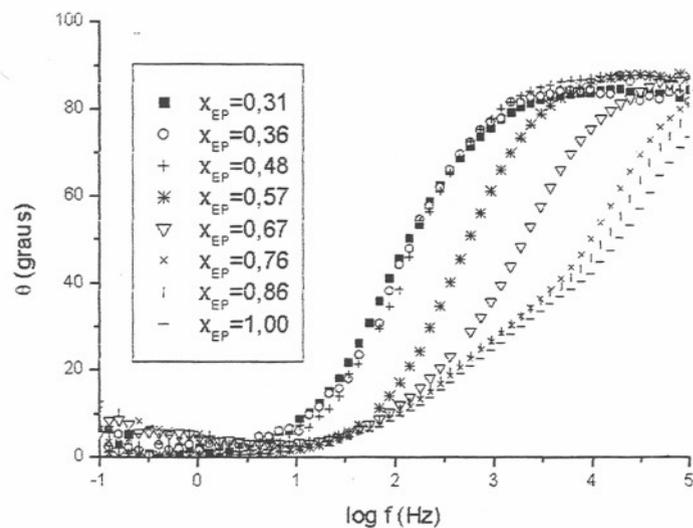


Figura 20a: Diagramas de Bode $\theta \times \log f$ para as diferentes formulações epóxi-anidrido, em excesso de epóxi, $E_{cc}=1$ V, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

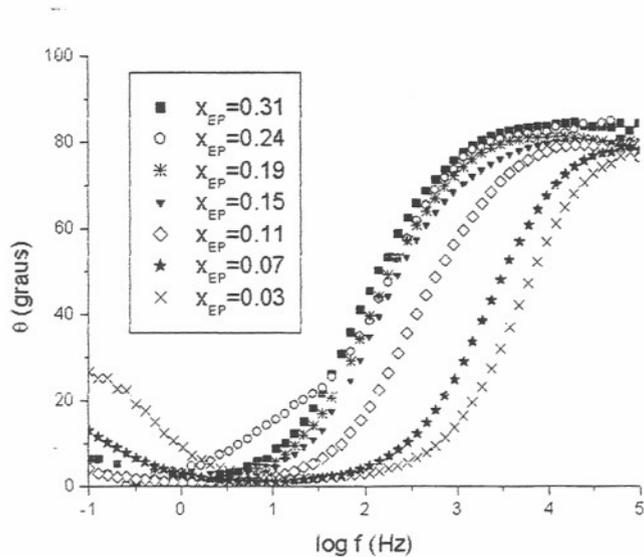


Figura 20b: Diagramas de Bode $\theta \times \log f$ para as diferentes formulações epóxi-anidrido, em excesso de epóxi, $E_{cc}=1$ V, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz.

Como pode ser observado, todas as formulações possuem um ângulo de fase máximo de aproximadamente 90° , indicando um caráter capacitivo destas amostras em mais altas frequências. Analisando-se as Figuras 20a e 20b no sentido do maior excesso de epóxi ou anidrido em direção à formulação estequiométrica, é possível observar que o ângulo de fase máximo se desloca para menores frequências, o que comprova a presença de processos de relaxação, com constantes de tempo que vão aumentando nas imediações da formulação estequiométrica.

3) $\log Z'' \times \log f$

A terceira representação de impedância é baseada no diagrama do logaritmo da impedância imaginária (Z'') como função do logaritmo da frequência. De acordo com Mijovic, o gráfico assume a forma geral^{7,8}:

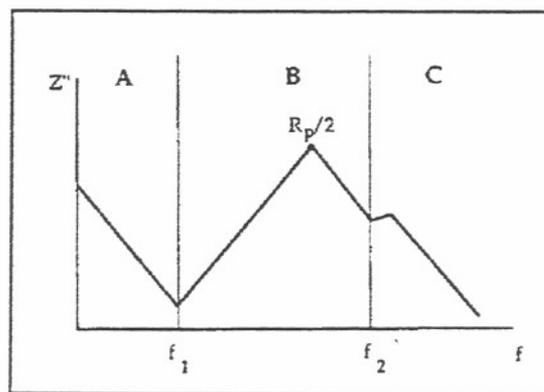


Figura 21: Diagrama de Bode de Z'' versus frequência

Três zonas podem ser observadas: em baixas frequências, zona A, a impedância é dominada pelas camadas bloqueadoras de eletrodo; em frequências intermediárias, zona B, dominam efeitos dissipativos, como a condutividade; em frequências elevadas, zona C, prevalecem as relaxações dipolares. Em frequências muito baixas, Z'' é inversamente proporcional à frequência e o gráfico de $\log Z''$ versus $\log f$ produz a uma reta com inclinação –

1. Isto é observado na zona A, onde, como já foi dito, a capacitância das camadas bloqueadoras de eletrodo contribuem fortemente para a polarização total. Na zona B da Figura 21, onde o sinal dielétrico não é afetado por camadas bloqueadoras de eletrodo e relaxações dipolares o circuito equivalente da Figura 11 reverte para um simples circuito R-C em paralelo (como o da Figura 7). Para este circuito a impedância imaginária é dada pela equação 38:

$$Z'' = \frac{\omega CR_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} \quad (38)$$

Derivando Z'' em relação a frequência angular, tem-se que:

$$\frac{dZ''}{d\omega} = \frac{CR_p^2(1 - \omega^2 R_p^2 C^2)}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)^2} \quad (39)$$

A equação 39 é igual a zero quando:

$$\omega = \frac{1}{R_p C} \quad (40)$$

Combinando-se as equações (37) e (39) e igualando a zero, obtém-se que:

$$Z''_{\max} = \frac{R_p}{2} \quad (41)$$

Portanto, a resistência R_p pode ser obtida diretamente no máximo de Z'' , isto é, no pico da zona B do gráfico $Z'' \times \log f$ (Fig. 21). A resistência R_p está relacionada com a resistividade (ρ) do material através da seguinte equação:

$$\rho = R_p K = \frac{R_p S}{L} \quad (42)$$

onde K é a constante de célula, S é a área das placas do capacitor e L a espessura do polímero usado como dielétrico.

As Figuras 22a e 22b apresentam os gráficos de $\log Z''$ em função do $\log f$, respectivamente, para o excesso de epóxi e anidrido. A composição estequiométrica ($x_{EP}=0,31$) está representada em ambas figuras, pois é referência do sistema para ambos excessos.

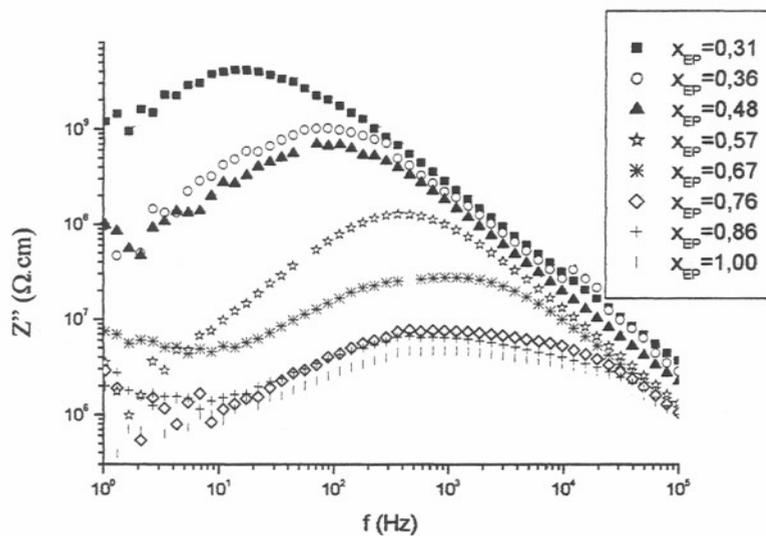


Figura 22a: Diagramas de $\log Z''$ x $\log f$ para as diferentes formulações epóxi-anidrido com excesso de epóxi, $E_{cc}=1V$, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz

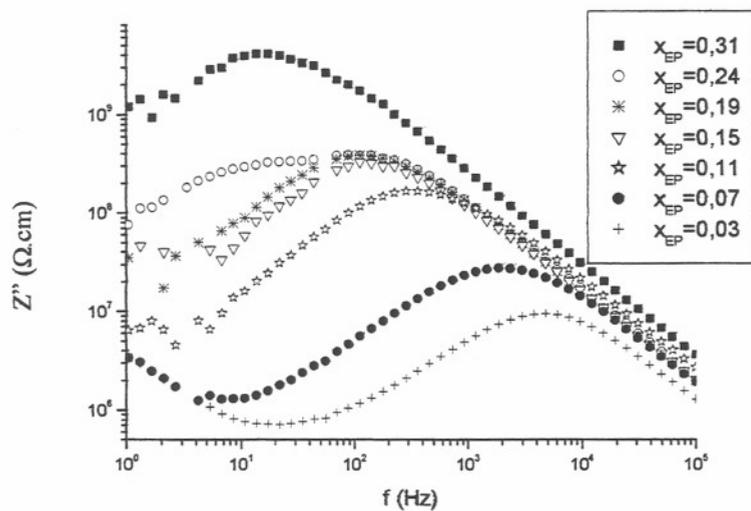


Figura 22b: Diagramas de $\log Z''$ x $\log f$ para as diferentes formulações epóxi-anidrido com excesso de anidrido, $E_{cc}=1V$, amplitude 10 mV, 10^{-1} a 10^5 Hz

Os gráficos das Figuras 22a e 22b apresentam somente um pico em frequências intermediárias. Não é observada nenhuma reta com inclinação -1 em baixas frequências, indicando a ausência de camadas bloqueadoras de eletrodo para o sistema em estudo. Como já foi demonstrado, é no máximo de Z'' , em frequências intermediárias, que R_p é calculada, através da equação 40. Multiplicando-se R_p pela constante de célula, conforme equação 41, obtém-se o valor da resistividade.

Os dados apresentados nas Figuras 22a e 22b mostram que o valor de R_p aumenta, enquanto que o valor máximo de Z'' , a impedância imaginária, desloca-se para maiores frequências com o aumento dos excessos de epóxi e anidrido.

A resistividade, para toda faixa de composição estudada, foi determinada através de diagramas de Nyquist, Bode e $\log Z'' \times \log f$. Os valores encontrados são mostrados na Tabela 6. Como pode ser visto, para todas as representações foram obtidos valores similares. Portanto, a resistividade calculada a partir de qualquer um dos métodos descritos acima representa a contribuição dissipativa para a polarização dielétrica devido a todas as cargas migracionais de origem extrínseca e intrínseca. De forma geral, para qualquer uma das representações, foi observado que a formulação estequiométrica é a mais resistiva, enquanto que as formulações com excesso de epóxi ou anidrido apresentam menor resistividade. Isto pode ser explicado pelo fato que para a formulação estequiométrica, a qual foi sintetizada com as quantidades apropriadas de reagentes, há formação de uma rede tridimensional mais densa. Sendo assim, as cargas migracionais existentes no polímero possuem pouca mobilidade e, portanto, dificuldade de orientar-se quando o potencial é variado. Devido a isso, a amostra estequiométrica apresenta maior resistividade. Já para as formulações com excesso de um dos reagentes, ocorre a formação de uma rede tridimensional menos reticulada, ou sem nenhuma reticulação. Com isto, as cargas migracionais têm maior mobilidade e, conseqüentemente, orientam-se mais facilmente ao campo elétrico aplicado.

Tabela 6: Resistividade devido a cargas migracionais calculada através de diagramas de Bode, $\log Z'' \times \log f$ e Nyquist

X_{EP}	$\rho_{Bode} \times 10^8 (\Omega.cm)$	$\rho_{Z''} \times 10^8 (\Omega.cm)$	$\rho_{Nyquist} \times 10^8 (\Omega.cm)$
0,03	0,23	0,19	0,22
0,07	0,68	0,55	0,67
0,10	4,1	3,4	4,1
0,14	7,6	6,6	7,5
0,18	9,5	7,7	9,3
0,24	13,2	7,8	13,8
0,31	21,4	20,5	24,3
0,36	16,4	14,1	15,9
0,48	11,9	10,1	12,1
0,57	2,9	2,8	2,9
0,67	0,89	0,55	0,91
0,76	0,31	0,15	0,29
0,86	0,29	0,13	0,28
1,00	0,24	0,09	0,23

A Figura 23 apresenta o comportamento da resistividade obtida através de diagramas de Bode como função da fração molar de epóxi.

$$\beta \quad x_c (\text{excesso om}) = 0,14 = x_{EP}$$

$$x_c (\text{excesso ep}) = 0,157 = x_{EP}$$

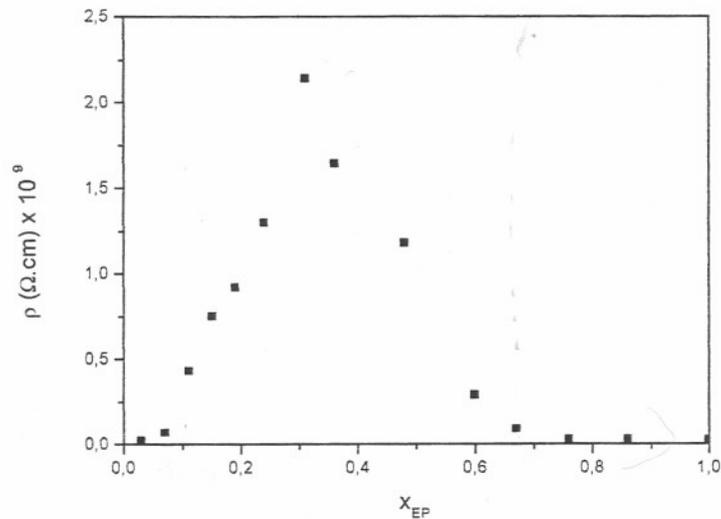


Figura 23: Comportamento da resistividade devido a cargas migracionais como função da fração molar de epóxi (x_{EP}), calculada através de diagramas de Bode

Os resultados mostram que a resistividade varia de um valor mínimo, em excesso de anidrido, até um valor máximo (para formulação estequiométrica, $x_{EP}=0,31$) e então diminui novamente para formulações com excesso de epóxi. Muitos autores^{9,10,27,28,37} avaliando a variação de resistividade de resinas epóxi durante o processo de cura, encontraram que seu valor tem a mesma forma de variação que a viscosidade, mas apenas até o ponto gel. À partir desse ponto, a viscosidade tende ao infinito, enquanto que a resistividade tende a um valor constante. Portanto, a diminuição da condutividade não pode ser atribuída apenas ao aumento da viscosidade. Realmente, à medida que o processo de polimerização avança, formando uma rede tridimensional, a mobilidade dos transportadores de carga fica prejudicada, mas a condutividade não tende a zero. No presente trabalho, a variação da resistividade não é obtida durante o processo de cura, mas é o resultado de medidas de diferentes amostras curadas com diferentes extensões de agregação e formação da rede tridimensional. Portanto o comportamento obtido na Figura 23 está claramente relacionado com a composição da amostra. Então, até o ponto gel, a condutividade pode ser correlacionada à viscosidade macroscópica do meio²⁰ e reflete a mobilidade de cargas migracionais de longo alcance. Após o ponto gel, a condutividade pode estar relacionada a uma mobilidade de curto alcance. Uma possibilidade de interpretar esse

fenômeno é supor que, como a composição da mistura não é estequiométrica, existe um excesso de moléculas ativas livres (epóxi ou anidrido) que contribuiriam com uma viscosidade microscópica, na forma de clusters dentro da matriz polimérica, onde cargas migracionais, de origem extrínseca e intrínseca, responderiam ao campo elétrico externo. Nesse sentido, ao menos fenomenologicamente, a variação da condutividade após o ponto gel pode estar relacionado com a composição da mistura reacional, para polímeros já curados. A medida que a composição da mistura reacional se aproxima do valor estequiométrico, levando à formação de uma rede polimérica tridimensional mais fechada, migração de carga intrínseca contribuiria de modo mais efetivo à condutividade iônica total. Quando um campo externo é aplicado através do dielétrico, o valor do campo interno local não é conhecido. Tal como em compostos iônicos, altos campos locais podem estar presentes, promovendo a migração de origem intrínseca, sem correlação direta com a viscosidade do meio. Estes resultados encontram explicação na base teórica proposta por Mijovic e colaboradores para elucidar a base molecular dessa tendência. De acordo com os autores a condutividade total medida (σ) pode ser expressa como a soma das contribuições extrínsecas (σ_E) e intrínsecas (σ_I):

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_I \quad (43)$$

A condutividade extrínseca, cuja origem, como já citado, está na migração de impurezas, pode ser escrita como:

$$\sigma_E = \left(\sum c_i z_i \ell \mu_i \right)_E \quad (44)$$

onde C , z e ℓ são concentração, valência e carga dos transportadores iônicos, e μ representa a mobilidade iônica. Portanto, a medida que a viscosidade vai aumentando, a mobilidade μ vai diminuindo, e a condutividade extrínseca também. Isso implica que materiais altamente reticulados, como aqueles com x_{EP} de formulação estequiométrica, deveriam exibir condutividade igual a zero, que não é o caso. Então, a origem de sua condutividade deve ser a migração de cargas intrínsecas. De acordo com Mijovic³⁸, a condutividade intrínseca é definida

por:

$$\sigma_I = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{(2\Delta E_d + \Delta H)}{2RT}\right\} \quad (45)$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial, ΔE_d é a energia de ativação para a difusão de cargas intrínsecas e ΔH é a energia de ativação para interações doador-receptor. Portanto, enquanto σ_E diminui com o processo de reticulação, devido ao aumento da viscosidade, a condutividade total não tende a zero por causa da contribuição σ_I , que dominará a resposta dielétrica em baixas frequências, em amostras mais reticuladas. Nas proximidades do ponto gel (Fig. 23), ocorrem dois importantes fenômenos, um de natureza química e outro de natureza física.³⁹ O fenômeno físico é manifestado como uma diminuição na distância entre grupos polares, ou densificação. O fenômeno químico está associado aos diferentes tipos e concentrações de agrupamentos moleculares, que podem fornecer um meio para a migração de cargas que contribuem para um aumento da condutividade intrínseca. Portanto, enquanto σ_E diminui com a reticulação, σ_I aumenta, impedindo que σ diminua a zero, ou, inversamente, que a resistividade aumente infinitamente.

5.1.1 Capacitância

A capacitância mede a capacidade do material dielétrico em armazenar campo elétrico. Pode ser calculada através de diagramas de Nyquist ou Bode:

- 1) através de diagramas de Nyquist: a capacitância é determinada no máximo do arco capacitivo pela equação 23.
- 2) através de diagrama de Bode do $\log |Z|$ versus $\log f$: a capacitância é calculada a partir da equação (45)

$$C = \frac{1}{2\pi Z} \quad (46)$$

onde a impedância, Z , é lida no prolongamento da reta com inclinação próxima a -1 no ponto onde $\log f=0$, isto é, $f=1$ Hz.

A Figura 24 apresenta a capacitância como função da fração molar de epóxi. A capacitância total do sistema apresenta um valor mínimo para a faixa de fração molar de epóxi (x_{EP}), compreendida entre 0,10 e 0,57. Esse resultado sugere um decréscimo da permissividade do material, ou seja, uma diminuição de concentração de cargas migracionais. Isto demonstra um decréscimo da carga armazenada pelo capacitor, já que $C=QV$ e todas as medidas foram feitas com um potencial constante de 1 V. Isto ocorre porque em um meio viscoso ou reticulado o alinhamento de cargas fica dificultado.

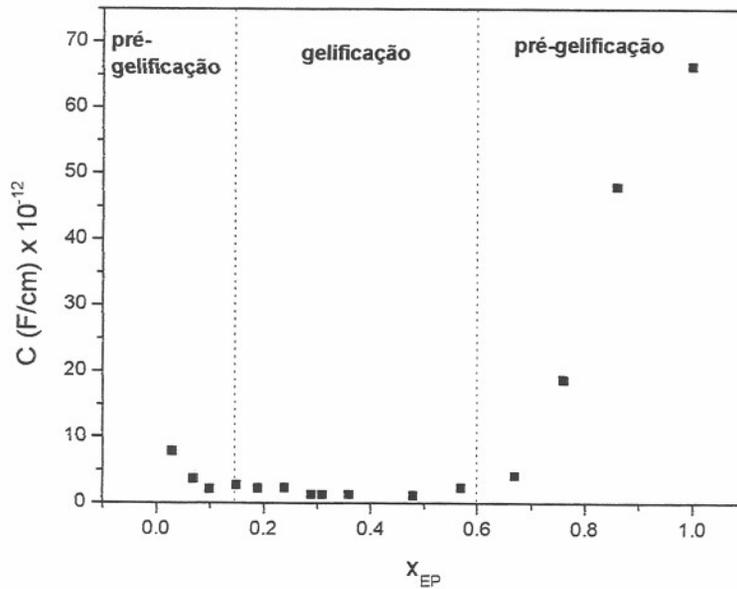


Figura 24: Capacitância em função da fração molar de epóxi. As linhas verticais representam a zona de pré-gelificação e gelificação, de acordo com Flory⁴⁰

Para elucidar a variação do comportamento dielétrico do sistema estudado com sua composição, uma discussão de acordo com as concepções de Flory pode ser de grande utilidade. De acordo com a teoria de Flory, a condição crítica para a formação de uma rede infinita é dada pelo coeficiente crítico de ramificação (β_c):

$$\beta_c = \frac{1}{f-1} \quad (47)$$

onde f é a funcionalidade da resina epóxi, isto é, o número de ligações que a molécula de epóxi pode realizar. Em geral, o coeficiente de ramificação β é dado através da relação:

$$\beta_c = P_{SA} P_{EP} = r P_{SA}^2 = P_{EP}^2 / r \quad (48)$$

onde P_{SA} e P_{EP} são as frações teóricas de grupo anidrido e de grupos epóxi necessárias para a formação de um reticulado e r , a razão de grupos funcionais m_{SA} e m_{EP} inicialmente presentes na mistura, é dada por:

$$r = m_{SA} / m_{EP} = gM_{SA} / fM_{EP} \quad (49)$$

onde g é a funcionalidade, ou seja, o número de ligações que a molécula de anidrido pode fazer, enquanto M_{SA} e M_{EP} são os respectivos números de moles da mistura da reação.

De acordo com a equação 49:

$$\beta_c r = P_{EP}^2 \quad (50)$$

$$P_{EP}^c = (\beta_c r)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{f-1} \left(\frac{gM_{SA}}{fM_{EP}} \right)} \quad (51)$$

onde P_{EP}^c é a fração molar teórica crítica de epóxi para a formação de uma rede reticulada

Novamente, segundo a equação 48:

$$P_{SA}^c = \left(\frac{\beta}{r} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{f-1} \left(\frac{fM_{EP}}{gM_{SA}} \right)} \quad (52)$$

onde P_{SA}^c é a fração molar teórica crítica de anidrido para a formação de uma rede reticulada. Sendo assim, é possível isolar as frações P_{SA}^c e P_{EP}^c , ou seja, para a formação de uma rede infinita, a condição crítica pode ser dada em termos de P_{SA}^c e P_{EP}^c que são calculadas pelas equações:

$$P_{EP}^c = \left(\frac{r}{f-1} \right)^{1/2} = \left(\frac{gM_{SA}}{fM_{EP}(f-1)} \right)^{1/2} \quad (53)$$

$$P_{SA}^c = \left(\frac{1}{r(f-1)} \right)^{1/2} = \left(\frac{fM_{EP}}{gM_{SA}(f-1)} \right)^{1/2} \quad (54)$$

Considerando $X = \frac{M_{SA}}{M_{EP}}$, sendo $g=2$ e $f=4$ para o sistema reacional em estudo, e substituindo nas equações (53) e (54) se obtém:

$$P_{EP}^c = \left(\frac{2X}{4(4-1)} \right)^{1/2} = \left(\frac{X}{6} \right)^{1/2} \quad (55)$$

$$P_{SA}^c = \left(\frac{4}{2X(4-1)} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,66}{X} \right)^{1/2} \quad (56)$$

O valor de g , ou seja, a funcionalidade da molécula de anidrido, é 2 porque ela possui dois sítios para a ligação durante a reticulação. O valor de f , a funcionalidade da molécula de epóxi, é 4, pois esta molécula possui quatro sítios de ligação durante (ver Figura 3).

A fração molar de epóxi é expressa por: $x_{EP} = \frac{M_{EP}}{M_{EP} + M_{SA}}$ (57)

Dividindo-se a equação (56) por M_{EP} , se obtém:

$$x_{EP} = \frac{M_{EP} / M_{EP}}{(M_{EP} + M_{SA}) / M_{EP}} = \frac{1}{1 + X} \quad (58)$$

Portanto, $X = \frac{1}{x_{EP}} - 1$, que pode ser substituído nas equações (55) e (56):

$$P_{EP}^c = \left(\frac{1/x_{EP} - 1}{6} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,16}{x_{EP}} - 0,16 \right)^{1/2} \quad (59)$$

$$P_{SA}^c = \left(\frac{0,66}{1/x_{EP} - 1} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,66x_{EP}}{1 - x_{EP}} \right)^{1/2} \quad (60)$$

Calculando P_{SA}^c e P_{EP}^c para valores de x_{EP} na faixa de 0,00 a 1,00 obtém-se a Figura 25. Esta figura representa o comportamento teórico da gelificação descrito em termos de P_{EP}^c e P_{CH}^c em função da variação de x_{EP} para um polímero com $f=4$ e $g=2$. A linha de P_{EP}^c e $P_{CH}^c = 1,00$ significa a formação de uma única cadeia ramificada, ou melhor, um polímero reticulado incipiente. Quando este valor cruza com as curvas de P_{EP}^c e P_{SA}^c obtêm-se as composições críticas x_{c1} e x_{c2} para a formação de gel, as quais estão diretamente relacionadas com os excessos de anidrido (SA) e epóxi (EP), respectivamente. Em outras palavras, de acordo com teoria de Flory, não ocorre gelificação nas regiões $x_{EP} < x_{c1}$ e $x_{EP} > x_{c2}$, pois o sistema necessita mais anidrido ou epóxi do que o disponível na mistura reacional. Essas regiões são chamadas de regiões de pré-gelificação. Como pode ser observado na Figura 25, $x_{c1}=0,14$ e $x_{c2}=0,60$. Portanto, de acordo com a teoria de Flory, não ocorre gelificação para valores de x_{EP} entre 0,00 a 0,14 e entre 0,60 a 1,00 para um polímero com $g=2$ e $f=4$, que é o caso do sistema em estudo.

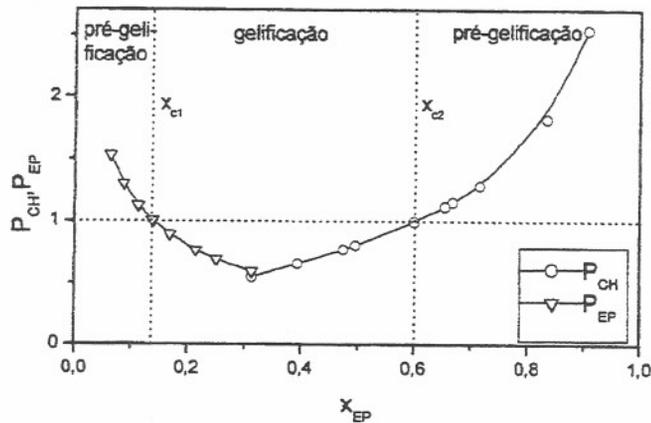


Figura 25: Comportamento teórico da gelificação em função da fração molar de epóxi com caracterização das regiões da gelificação e pré-gelificação para um polímero com $f=4$ e $g=2^{40}$.

Comparando a Figura 25 com as Figuras 23 (resistividade em função da composição) e 24 (capacitância em função da composição), pode ser observado uma mudança no comportamento da resistividade e da capacitância em valores próximos a x_{c1} e x_{c2} previstos teoricamente por Flory. Na Figura 23, a resistividade começa a aumentar bruscamente em $x_{EP} = 0,10$, alcança um máximo na composição estequiométrica e diminui bruscamente até $x_{EP} = 0,57$. Os valores 0,10 e 0,57 são próximos aos estabelecidos por Flory para início de gelificação (0,14 e 0,60). Do mesmo modo, na Figura 24, a capacitância atinge valores mínimos e semelhantes na faixa de composição entre (0,10 e 0,57), os quais também, são próximos à faixa de gelificação de acordo com a teoria de Flory. Portanto, a variação das propriedades dielétricas, como resistividade e capacitância com a composição da mistura reacional, pode auxiliar a identificar os pontos de transição pré-gel e gel, tanto em excesso de anidrido como em excesso de epóxi, como previsto pela teoria de Flory.

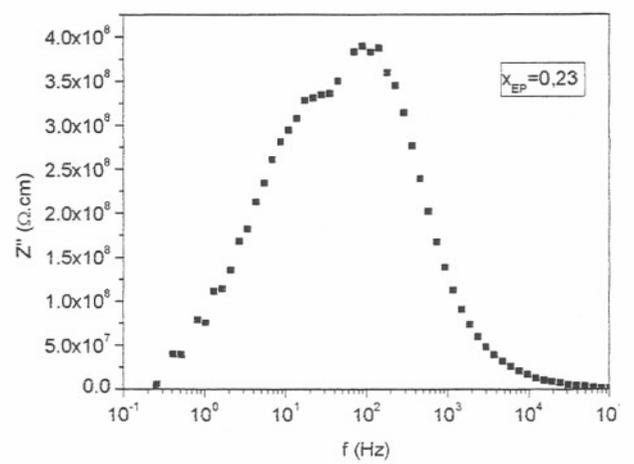
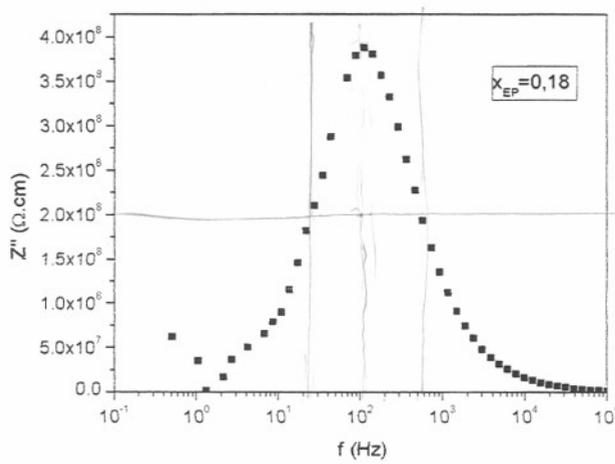
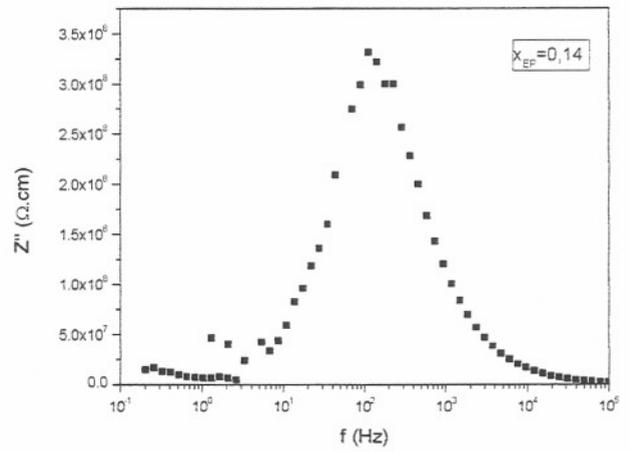
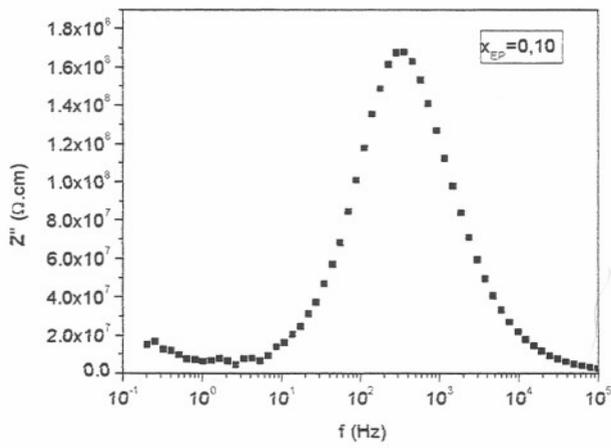
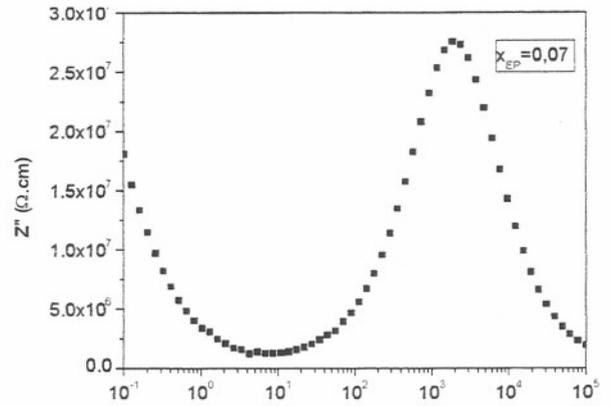
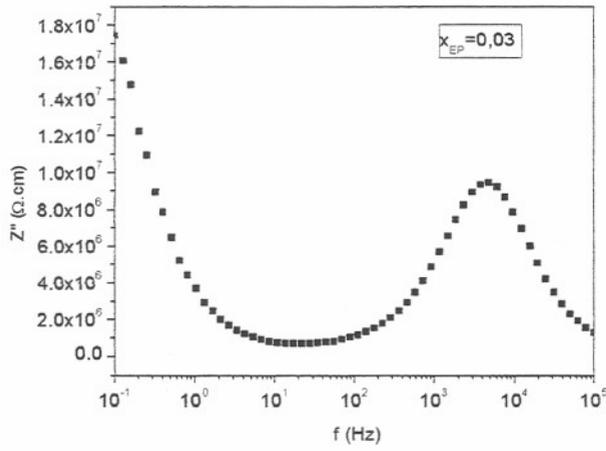
Conclusão parcial: medidas dielétricas dinâmicas, através da Espectroscopia de Impedância Elétrica, constituem um método não destrutivo para determinar propriedades dielétricas como resistividade (ρ) e capacitância (C), as quais mostraram sofrer influência da composição em sistemas epóxi/anidrido. Tanto a resistividade como a capacitância parecem estar relacionadas com a Teoria de Flory, pois permitem avaliar a transição pré-gel para gel com a variação da composição do sistema.

5.2 PROCESSOS DE RELAXAÇÃO

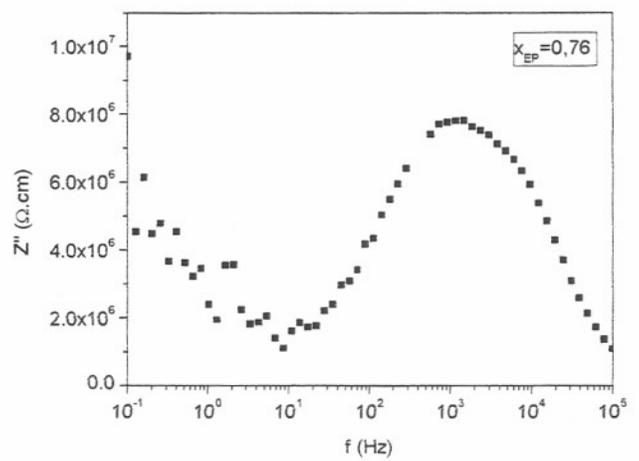
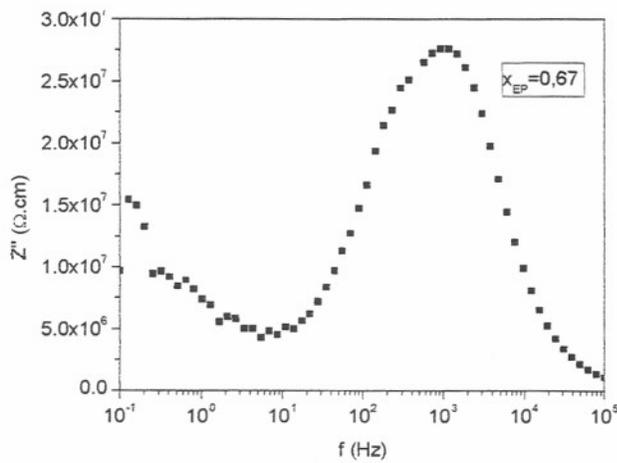
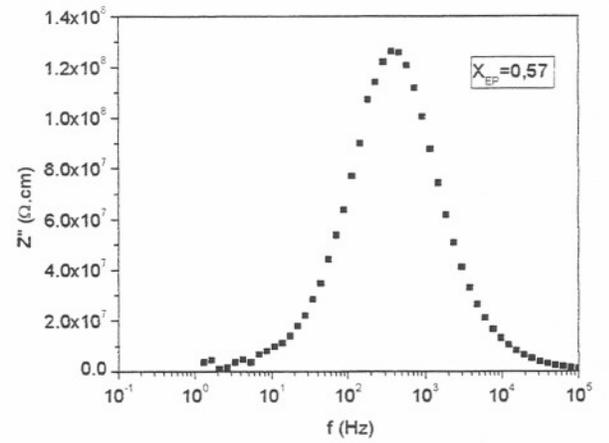
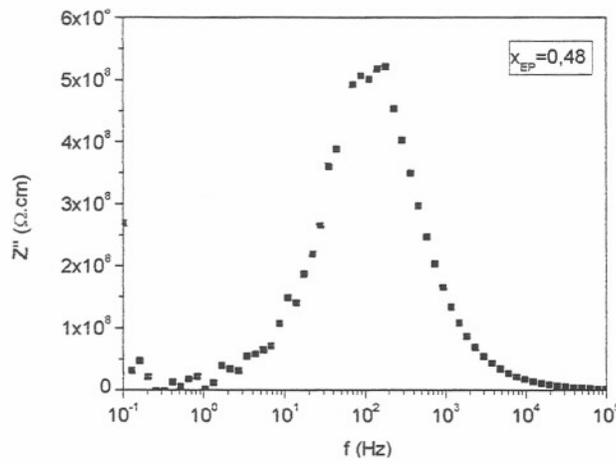
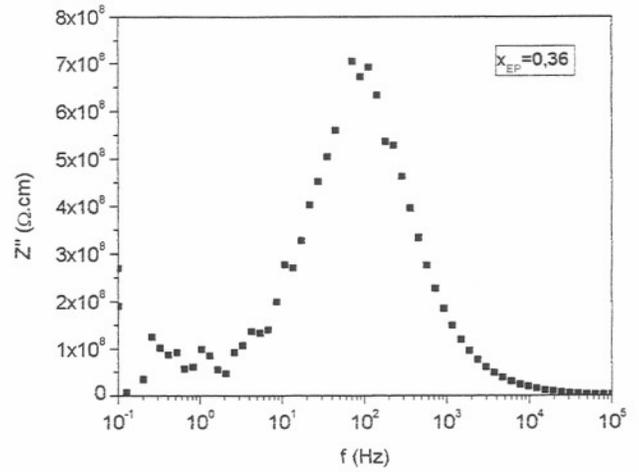
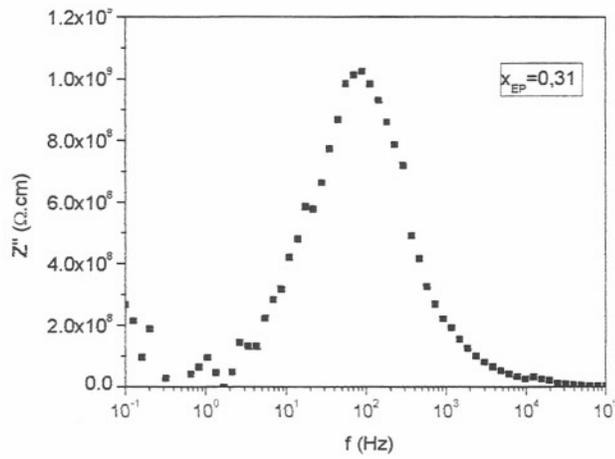
No estudo do comportamento dielétrico de diferentes materiais, incluindo polímeros, é importante representar as funções elétricas em função da frequência, de modo a separar as várias formas de resposta do material, se essas possuem constantes de tempo o suficientemente diferentes. Portanto, representar os dados experimentais em termos de impedância, módulo elétrico, permissividade e $\tan \delta$, simultaneamente, em função da frequência é extremamente vantajoso para distinguir diferentes processos de relaxação. A resposta elétrica de materiais ionicamente condutores é geralmente analisada em termos de impedância e/ou módulo elétrico complexo devido ao domínio da condutividade de longa distância, já materiais dielétricos são analisados em termos de permissividade e fator de dissipação devido ao domínio de relaxação localizada⁴¹. Para este trabalho foram testadas as seguintes funções elétricas complexas: impedância, permissividade, módulo elétrico e $\tan \delta$. Dentre essas funções foram observados picos de relaxação somente para a impedância e $\tan \delta$. Representações da impedância complexa (Z'') como função da frequência resultaram em picos para todas as composições estudadas. Já para a função $\tan \delta$ foram obtidos picos de relaxação apenas para duas formulações.

5.2.1 Z'' x log f

A Figura 26 apresenta gráficos da impedância imaginária, Z'' , em função da frequência para as diferentes formulações epóxi-anidrido.



230 - 600
600
580



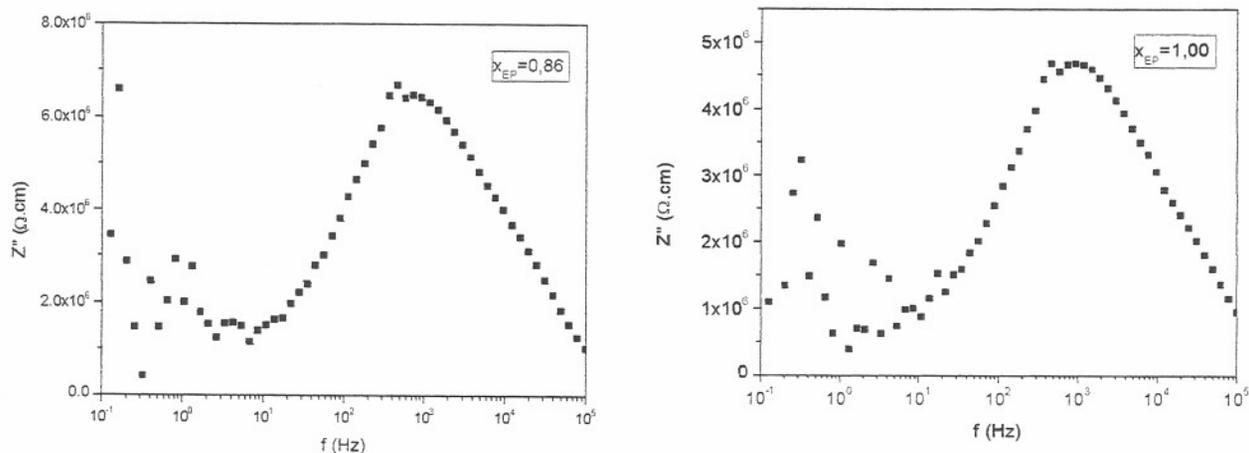


Figura 26: diagramas do logaritmo de Z'' como função do logaritmo da frequência

Os picos de Z'' em função da frequência (Figura 26) estão relacionados a relaxações de cargas migracionais, pois como mostrado no capítulo anterior $Z''_{\max} = R_p/2$. A partir desses picos foi possível determinar a frequência f_{pico} e o tempo de relaxação obtido pela impedância imaginária, $\tau_{Z''}$, para cada uma das formulações epóxi-anidrido. Os tempos de relaxação foram calculados através da equação 61:

$$\tau_{Z''} = \frac{1}{2\pi f_{\text{pico}}} \quad (61)$$

onde f_{pico} é determinada no máximo do pico de relaxação. A Tabela 7 apresenta a frequência e o tempo de relaxação associados a cada uma das formulações.

Tabela 7: Frequência (f_{pico}) e tempo de relaxação associados a diferentes formulações epóxi-anidrido.

x_{EP}	f_{pico} (Hz)	$\tau_{Z''}$ (s) x 10^{-5}
0.03	4764	3,3
0.07	1867	8,5
0.10	317	50,2
0.14	142	112,0
0.18	112	141,0
0.24	89	178,0
0.31	89	178,0
0.36	112	141,0
0.48	142	112,0
0.57	396	40,0
0.67	732	21,7
0.76	732	21,7
0.86	732	21,7
1.00	924	17,0

De acordo com a Tabela 7, partindo do maior excesso de anidrido ($x_{EP}=0,03$) ou epóxi ($x_{EP}=1,00$) em direção à formulação estequiométrica, é observado que a frequência de relaxação se desloca para menores frequências. Isso é um indicativo de que à medida que se aproxima da formulação estequiométrica, estão ocorrendo movimentos mais lentos (como é mostrado nos valores de τ), portanto de menor alcance. Como foi explicado no capítulo anterior, estes movimentos de pequena distância podem estar associados à impurezas iônicas aprisionadas na rede tridimensional do material, ou ainda a cargas migracionais de origem intrínseca. Outra consideração que deve ser feita é que dentro da região de gelificação experimental, $x_{EP}=0,10$ à $x_{EP}=0,57$, quanto mais próximo da estequiometria a estrutura tridimensional é cada vez mais complexa, de modo que há uma diminuição de espécies dielectricamente ativas.

Os diagramas de Bode $\log |Z|$ x $\log f$ (Figuras 19a e 19b) mostram um patamar na região de baixas frequências, seguido de uma reta com inclinação próxima a -1 . Esse patamar corresponde a valores de Z^* independentes da frequência, ou seja, onde a impedância do sistema é dominada por processos dissipativos e é representada por uma resistência (R_p) em baixas frequências. A linha inclinada indica a presença de uma capacitância que pode estar associada a

uma resistência (R_1), em altas frequências, em função de sua inclinação não ser exatamente igual a 1. Portanto, através de diagramas de Bode, foram determinadas as resistências R_p e R_1 para as diferentes composições epóxi-anidrido. O par CR_1 pode estar relacionado com relaxações dipolares com constantes de tempo dadas por $\tau_1=CR_1$, enquanto que o par CR_p pode estar relacionado com relaxações devido a cargas migracionais, com constantes de tempo dadas por $\tau_2=CR_p$. A Tabela 8 apresenta os valores de R_1 , R_p , C , τ_1 , τ_2 e $\tau_{Z''}$.

Tabela 8: Resistências em alta (R_1) e baixa (R_p) frequência, capacitância e constantes de tempo τ_1 , τ_2 e $\tau_{Z''}$ para diferentes formulações epóxi-anidrido

x_{EP}	$R_1 \times 10^6$ (Ωcm)	$R_p \times 10^8$ (Ωcm)	$C \times 10^{-12}$ (F/cm)	$\tau_1 \times 10^{-6}$ (s)	$\tau_2 \times 10^{-4}$ (s)	$\tau_{Z''} \times 10^{-4}$ (s)
0,03	1,32	0,23	7,80	10,3	1,70	0,33
0,07	1,97	0,68	3,64	7,17	2,40	0,85
0,10	2,70	4,04	2,11	5,69	8,50	5,02
0,14	2,06	7,94	2,70	5,56	21,0	11,2
0,18	2,02	9,48	2,19	4,42	20,7	14,1
0,24	1,94	13,20	2,30	4,46	30,3	17,8
0,31	2,84	21,40	1,29	3,60	27,6	17,8
0,36	2,29	16,40	1,26	5,17	20,6	14,1
0,48	1,66	11,90	1,15	1,91	13,0	11,2
0,57	1,36	2,89	2,33	3,17	6,74	4,0
0,67	1,10	0,89	4,09	4,50	3,64	2,17
0,76	1,06	0,31	18,7	19,8	5,77	2,17
0,86	1,04	0,29	48,0	49,0	1,41	2,17
1,00	0,99	0,24	33,0	65,6	7,80	1,70

Comparando as constantes de tempo $\tau_{Z''}$, associadas aos picos nos gráficos $Z'' \times \log f$, com $\tau_1=CR_1$ e $\tau_2=CR_p$, na Tabela 8, se observa que $\tau_{Z''}$ e τ_2 possuem valores próximos, portanto estão relacionados às mesmas relaxações, ou seja, devido a cargas migracionais. As constantes de tempo, τ_1 , devem estar associadas a relaxações dipolares. Os valores de τ_1 são inferiores aos de τ_2 , indicando que estes estão associados a movimentos mais rápidos como são os dipolares.

A partir dos picos de relaxação de Z'' como função do $\log f$ da Figura 26, foi determinada a largura à meia altura (Γ) para cada uma das formulações. A Figura 27 apresenta a largura à meia altura como função da fração molar de epóxi (x_{EP}).

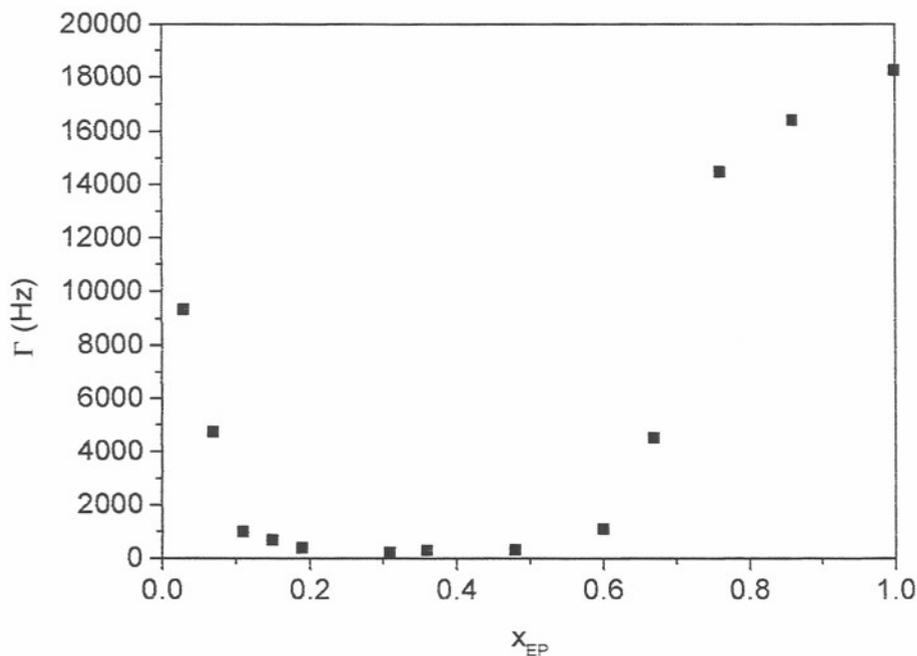


Figura 27: Largura dos picos de relaxação (Γ) em $Z'' \times \log f$ em função da fração molar de epóxi (x_{EP}) no sistema epóxi-anidrido.

Segundo a Figura 27 para valores de x_{EP} abaixo de 0,10 e acima de 0,57 ocorre um alargamento do pico de Z'' . Este alargamento corresponde, provavelmente, à participação de vários processos de relaxação, os quais contribuem com diferentes frequências características. As formulações $x_{EP}=0,67$ a $x_{EP}=1,00$ apresentam características de líquido viscoso. Sendo assim, a barreira para dipolos e cargas migracionais se orientarem, quando um potencial alternado é aplicado, é maior. Este resultado está de acordo com os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 17, onde as amostras $x_{EP}=0,67$ à $x_{EP}=1,00$ apresentam um arco achatado, que pode representar a soma de vários arcos, associados a diferentes processos de relaxação com distribuição de tempo próximos.

5.2.2. $\tan \delta \times \log f$

É freqüentemente assumido na literatura que um processo físico particular tem um único tempo de relaxação (ou freqüência de relaxação), independente da função escolhida para representá-lo. Isto nem sempre é verdade, pois cada função dielétrica tem um tempo de relaxação próprio.⁴¹ Isso significa que um mesmo processo físico pode ser representado por vários tempos de relaxação, dependendo da função elétrica utilizada. A Tabela 9 lista, de acordo com Gerhardt⁴¹ as relações entre os diferentes tempos de relaxação dielétrica considerando um único processo de relaxação de acordo com os modelos de relaxação de Debye e Cole-Cole. Como pode ser visto, a razão $r = \epsilon_u/\epsilon_r$, tem grande importância na determinação do tempo de relaxação para uma determinada função dielétrica, pois define a freqüência em que a parte imaginária de uma função dielétrica terá um pico (já que $\omega\tau=1$).

Tabela 9: Relações entre tempos de relaxação de diferentes funções dielétricas para o mesmo processo de relaxação⁴¹

τ	<i>modelo de Debye</i>	<i>modelo de Cole-Cole</i>
τ_ϵ	τ	τ
τ_Y	$\tau [[r-3+((r-1)(r-9))^{1/2}]]^{1/2} / 2r$	$\tau^2 / \tau Z^{\gamma}$
$\tau_{\tan \delta}$	$\tau / r^{1/2}$	$\tau / r^{\gamma/2}$
τ_Z	$\tau/r[r-3+((r-1)(r-9))^{1/2} / 2]$	$\tau^2/\tau_Y r^2$
τ_M	τ / r	τ / r^{γ}

onde $r = \epsilon_u/\epsilon_r$ e $\gamma = 1 / 1-\alpha$

Portanto, a razão r determina se um pico de relaxação, para o mesmo processo físico de um dado material, aparecerá em freqüências muito próximas ou distantes quando forem testadas diferentes funções. Gerhardt⁴¹ testou as funções elétricas Z'' , ϵ'' , $\tan \delta$ e M'' em função da freqüência para um mesmo processo de relaxação teórico, com diferentes razões entre a permissividade relaxada (ϵ_r) e não relaxada (ϵ_u). Para $r=3$, encontrou picos com freqüências de

relaxação muito próximas, enquanto que para r com valores de 40, 200 e 10000 as freqüências de relaxação se distanciam com o aumento de r . Como mencionado anteriormente, para $\tan \delta$ foram observados picos de relaxação para duas amostras. Para ilustrar o que foi dito acima comparou-se as freqüências de relaxação para essas duas amostras obtidas por $\tan \delta$, com aquelas obtidas por Z'' . A Figura 28a e 28b apresentam diagramas de $\tan \delta$ como função do logaritmo da freqüência, respectivamente, para formulações com excesso de epóxi e anidrido.

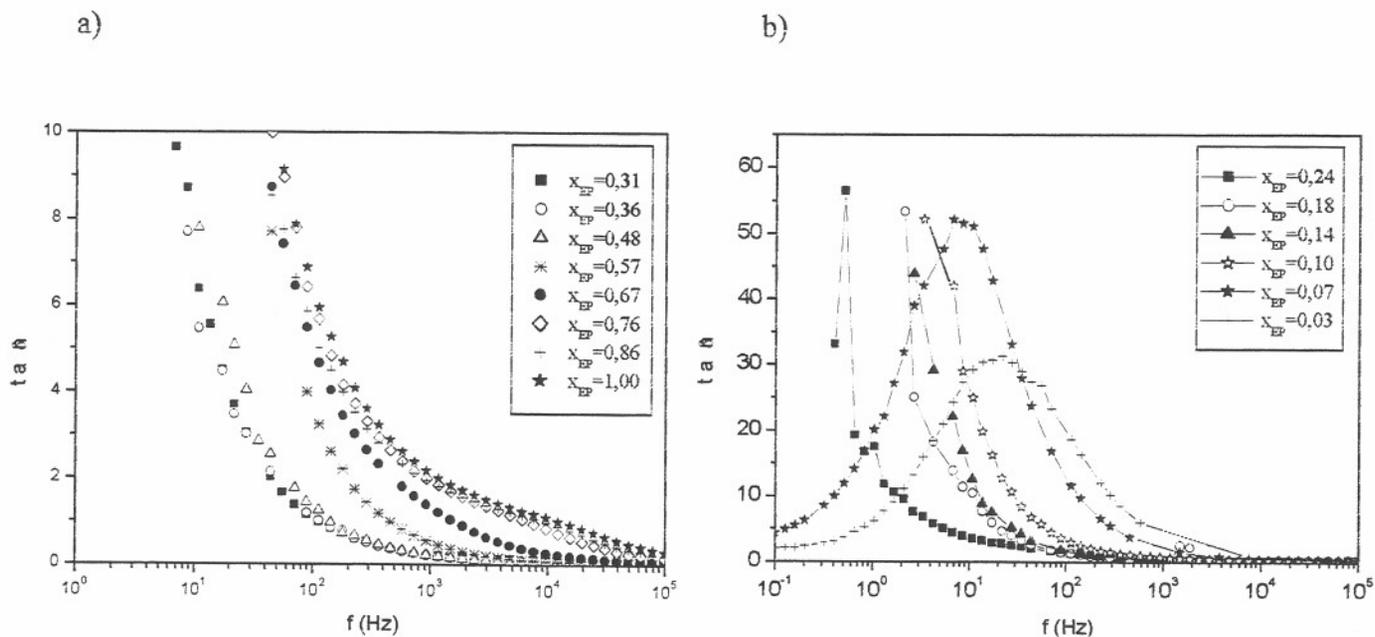


Figura 28: Diagramas de $\tan \delta$ como função do logaritmo da freqüência para sistemas epóxi-anidrido a) em excesso de epóxi b) em excesso de anidrido

Tabela 10: Valores de frequência correspondentes ao máximo dos picos de $\tan \delta$ ($f_{\tan \delta}$) e Z'' ($f_{Z''}$).

x_{EP}	$f_{\tan \delta}$ (Hz)	$f_{Z''}$ (Hz)	$\tau_{\tan \delta}$ (s)	$\tau_{\tan Z''}$ (s)
0,03	8,55	4764	$19,0 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-5}$
0,07	21,8	1867	$7,3 \times 10^{-3}$	$8,52 \times 10^{-5}$

A Tabela 10 apresenta os valores de frequência correspondentes ao máximo de $\tan \delta$ ($f_{\tan \delta}$) e ao máximo de Z'' ($f_{Z''}$) das Figuras 28 e 26 para as formulações de $x_{EP}=0,03$ e $x_{EP}=0,07$, que foram as únicas a apresentar picos de relaxação em $\tan \delta$, e também as constantes de relaxação correspondentes, calculada pela equação 60. Os valores de $\tau_{\tan \delta}$ e $\tau_{Z''}$ confirmam o previsto teoricamente por Gerhardt,⁴¹ onde $\tau_{\tan \delta}$ deverá ser maior que $\tau_{Z''}$, para o mesmo processo de relaxação. Os picos de relaxação em $\tan \delta$ aparecem em baixas frequências, como esperado para processos de migração de carga.⁷⁻¹⁰ Para as outras formulações seria necessário medidas em menores valores de frequência, a fim de poder se observar o pico completo.

Conclusão parcial: as funções dielétricas possuem seu próprio tempo de relaxação, dando surgimento a picos na parte imaginária da função em diferentes frequências para o mesmo processo de relaxação. Não é fácil determinar se os dados medidos são devido a relaxações dipolares e/ou processos de migração de carga. Por isso, diversas funções elétricas devem ser testadas, e seus valores, bem como a faixa de frequência onde os picos surgem, ajudam a assinalar os diferentes processos físicos de relaxação.

6. CONCLUSÕES

* A resistividade calculada a partir de diagramas de Nyquist, Bode ou $\log Z''$ versus $\log f$ representa a contribuição dissipativa para a polarização dielétrica devido às cargas migracionais de origem intrínseca ou extrínseca.

* A formulação estequiométrica é a mais resistiva, nesta ocorre a formação de uma rede tridimensional muito densa, dificultando a orientação de cargas migracionais quando o potencial é variado.

* Formulações com excesso de epóxi ou anidrido apresentam menor resistividade em relação à estequiométrica, pois podem apresentar uma rede tridimensional menos reticulada ou sem nenhuma reticulação. Com isto, cargas migracionais têm maior mobilidade e, conseqüentemente, orientam-se mais facilmente ao campo aplicado.

* A capacitância (C) quando representada em função da fração molar de epóxi (x_{EP}), apresentou um valor mínimo para a faixa de x_{EP} compreendida entre 0,10 e 0,57. A resistividade (ρ) começa a aumentar bruscamente em $x_{EP}=0,10$, alcança um máximo na composição estequiométrica e diminui bruscamente até $x_{EP}=0,57$. Os valores 0,10 e 0,57 são próximos aos valores das composições críticas de gelificação para excesso de anidrido ($x_{c1}=0,14$) e de epóxi ($x_{c2}=0,60$) previstas pela teoria de Flory. Sendo assim, é possível identificar a transição do estado pré-gel para gel, através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica.

* Os picos de relaxação de Z'' em função do \log da frequência mostraram que quanto mais próximo do ponto estequiométrico, maior o tempo (τ_Z'') e menor a frequência de relaxação (f_{pico}).

* As constantes de tempo τ_Z'' , obtidas a partir dos picos de relaxação de Z'' em função do

logaritmo da frequência, e τ_{Rp} , calculadas por $\tau_{Rp} = CR_p$, possuem valores próximos, portanto devem estar relacionadas às mesmas relaxações provenientes de cargas migracionais de origem intrínseca ou extrínseca. As constantes de tempo τ_1 , calculadas por $\tau_1 = CR_1$ estão, provavelmente, relacionadas a relaxações dipolares.

* Para a investigação dos processos de relaxação foram testadas várias funções elétricas complexas: permissividade, módulo elétrico, impedância e $\tan \delta$. Picos de relaxação foram observados somente nos diagramas da impedância imaginária (Z'') e $\tan \delta$ como função do logaritmo da frequência. Representações da impedância imaginária como função do logaritmo da frequência resultaram em picos para todas as formulações investigadas. Para $\tan \delta$ foram obtidos picos de relaxação somente para as formulações $x_{EP}=0,03$ e $x_{EP}=0,07$.

* Para valores de x_{EP} abaixo de 0,10 e acima de 0,57 ocorre um alargamento do pico de Z'' . Este alargamento corresponde, provavelmente, à participação de vários processos de relaxação.

* Os picos obtidos nos diagramas de $\tan \delta$ e Z'' em função do logaritmo da frequência, para as formulações $x_{EP}=0,03$ e $x_{EP}=0,07$, apresentam frequências de relaxação distintas, pois essas funções possuem tempos de relaxação característicos.

* Medidas dielétricas dinâmicas, obtidas através da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétricas, constituem um método adequado e não destrutivo para a caracterização das propriedades elétricas do sistema resina epóxi, anidrido e trietilamina após reação de cura

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; *Macrom.* **1996**, 29, 1867
2. Gonis, J.; Simon, G.P.; Cook, W.D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 72, 1479,
3. Liu, Y., Zhao, M., Shen, S., Gao, J., *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 70, 1479
4. Quintela, A.L.; Prendes, P.; Pellin, M.P.; *Macrom.* **1998**, 31, 4770
5. Kimura, H.; Matsumoto, A.; Hasegawa, K.; Ohtsuka, K.; Furuda, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 1903
6. May, C.; *Epoxi Resins: Chemistry and Technology*, Marcel Dekk, 1998
7. Bellucci, F.; Valentino, M.; Monetta, T.; Nicodemo, L.; Kenny, Nicolais, L.; Mijovic, J.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 2519
8. Bellucci, F.; Valentino, M., Monetta, T.; Nicodemo, L., Kenny, Nicolais, L.; Mijovic, J.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **1995**, 33, 433
9. Bellucci, F.; Valentino, M.; Monetta, T.; Nicodemo, L.; Kenny, Nicolais, L.; Mijovic, J.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **1996**, 34, 379
10. Mijovic, J.; Bellucci, F.; Nicolais, L.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 4
11. Fischer, R.F.; *J. Poly. Sci.* 1960, 44, 155
12. Tanaka, Y; Kakiuch, H; *J. Poly>Sci: Part A*, **1964**, 2, 3405
13. Feltzin, J.; Barsh, M.K.; Peer, E.J.; Petker, I.; *J. Macrom. Sci-Chem.* **1969**, 3(2), 261
14. Matejka, L.; Lovy, J.; Pokorni, S.; Bouchol, K.; Dusek, K.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1983, 21, 2873
15. Steinmann, B.; *J. Polym. Sci.* **1989**, 37, 1753
16. Mijovic, J.; Winnie Yee, C.F.; *Macrom.* **1994**, 24, 7287
17. Andjelic, S.; Mijovic, J.; Bellucci, F.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1998**, 36, 641
18. Owen, J.; *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press: Oxford, 1988
19. Núñez, L.; Gómez-Barreiro, S.; Gracia-Fernández, C.A.; Núñez, M.R.; *Polymer*, **2004**, 45, 1167
20. Kranbuehl, D.E.; Delos, S.E.; Jue, P.K.; *Polymer*, **1986**, 27, 11
21. Nass, K.A.; Seferis, J.C.; *Polym. Eng. Sci.*, 1989, 29 (5), 315
22. Bidstrup, S.; Sheppard, F.N.; Senturia, D.S.; *Polymer Engineering and Science*, 1989, 29,6

23. Fava, R.; Horafield, A.E.; *Journal of Applied Physics*, **1968**, 1, 117
24. Rolla, P.A.; Gallone, G.; Levita, J.; Mijovic, S.; *Polymer*, **1998**, 39, 11
25. Kranbuehl, D.E., Delos, S., Mayer J., Jarvice, T., Winfree, W., *Polymer Engineering Science*, **1986**, 26, 338
26. Gallone, G.; Capaccioli S.; Levita, G.; Rolla, P.E.; Corezzi, S.; *Polymer International*, **2001**, 50, 545
27. Elondou, P.J.; *European Polymer Journal*, **2002**, 38, 431
28. Zukas, W.X.; *Macrom.* **1993**, 26, 2390
29. Parthun, M.G.; Johari, G.P.; *Macrom.* **1992**, 25, 3254
30. Capaccioli, S.; Corezzi, S., Gallone, G.; Rolla, P.A; Comez, L.; Fioretto, D.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1998**, 235, 576
31. Montserrat, S.; Roman, F.; Colomer, P.; *Polymer*, **2003**, 44, 101
32. Fitz, B.; Andjelic, S.; Mijovic, J.; *Macrom.* **1997**, 30, 5227
33. Canevarolo, S.B.; *Técnicas da Caracterização de Polímeros*; Artliber Editora, 2004
34. Busse, G.; Nixdorf, K.; *Composites Science and Technology*, **2001**, 61, 889
35. Tsangaris, G.M.; Manolakaki, E.; Psarras, G.C.; *Composites: Part A*, **2002**, 33, 375
36. Martuscelli, E.; Ragosta, G.; Musto, P; Jawad, S.A; Alnajjar, A; Zihlif, A; Ahmad, M; Al-Ramadin, Y.; *Polymer*, **1999**, 40, 3877
37. Pethrick, R.; Hayward, D.; *Progress in Polymer Science*, **2002**, 27, 9
38. Andjelic, S.; Mijovic, J.; Bellucci, F.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **1998**, 6441, 3
39. Andjelic, S.; Fitz, B.; Mijovic, J.; *Macrom.* **1997**, 5230, 30
40. Castiglia, S., “Caracterização de Processos de Cura através de Espectroscopia Brillouin com Varredura de Temperatura e da Calorimetria Diferencial de Varredura”. Porto Alegre, PG-CIMAT – UFRGS, 2000. Tese de Doutorado.
41. Gerhardt, R.; *Journal of Physics Chemistry Solids*, **1994**, 1491,12

Impressão:

